Chemische Thermodynamik

Kapitel 16: Mikroskopische Theorie

27. November 2019

Gliederung

1. Ideales Gas
   - Druck und Gleichverteilungssatz
   - Temperatur und Maxwell-Boltzmann-Verteilung
   - 3-dimensionale Geschwindigkeitsverteilung von Maxwell und Boltzmann
   - Mittelwerte der 3-dimensionalen Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung
2. Reales Gas

Marcus Elstner
Institut für Physikalische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie
Wintersemester 2018/2019

Vorlesung Physikalische Chemie I(A)

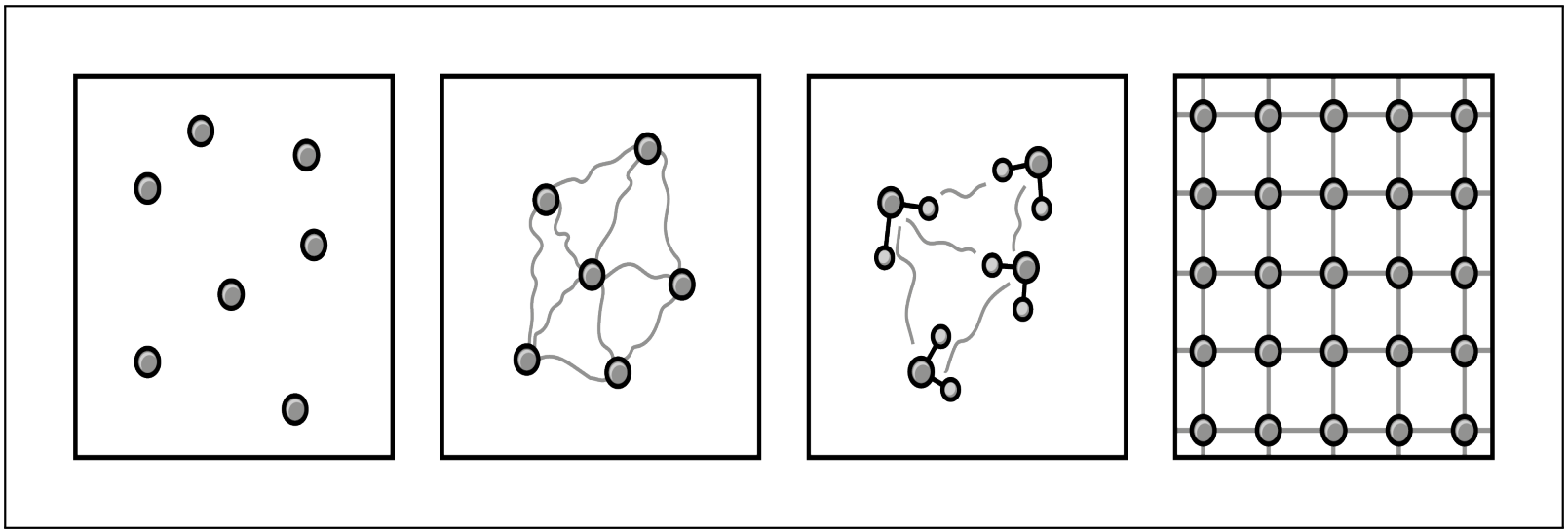


Abbildung: Ideales und reales Gas, Moleküle mit inneren Freiheitsgraden und Festkörper

Das Wechselspiel von kinetischer und potentieller Energie führt zu unterschiedlichen Phasen, je nach T und p können die Stoffe gasförmig, flüssig oder als Festkörper vorliegen. Daher wollen wir für die folgenden einfachen Systeme näher diskutieren:

1. **Ideales Gas:** Die einzelnen Gasatome (-moleküle) sollen als Punktteilchen ohne Wechselwirkung betrachtet werden. Jedes Atom hat **3 Freiheitsgrade**, die Bewegung in x-, y-, und z-Richtung.
2. **Reales Gas:** Hier sollen die Teilchen eine Wechselwirkung untereinander besitzen. Dies führt zu einer Modifikation des Gasgesetzes, es treten Phasenübergänge auf.
3. **Mehratomige Moleküle**: Moleküle mit M Atomen können, bei entsprechender Verdünnung, als ideale oder reale Gase modelliert werden: innere Freiheitsgrade!
4. **Festkörper:** Wir wollen auch ein einfaches Modell eines Festkörpers betrachten, bei dem Schwingungen der Atome als innere Freiheitsgrade betrachtet werden.

Die Näherungen des idealen Gases haben wir schon in der phänomenologischen Thermodynamik behandelt. Aus mikroskopischer Sicht besteht das ideale Gas

1. aus Punktteilchen mit Masse m, deren Ausdehnung gegenüber ihrem mittleren Abstand vernachlässigbar ist,
2. die außer direkten Stößen keine Wechselwirkung untereinander haben,
3. und die durch Stöße mit der Wand auf diese einen Druck ausüben.

Wir haben oben Edelgase aber auch einfache Moleküle wie H_2 oder N_2 als ideales Gas kennengelernt. Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist schwach, und kann bei entsprechender Verdünnung vernachlässigt werden. Die Teilchen bewegen sich mit bestimmten Geschwindigkeiten in dem System, die man natürlich für makroskopische Mengen nie im Detail bestimmen kann, daher werden sie im Folgenden statistisch behandelt.

Dennoch kann man formal die kinetische Energie als

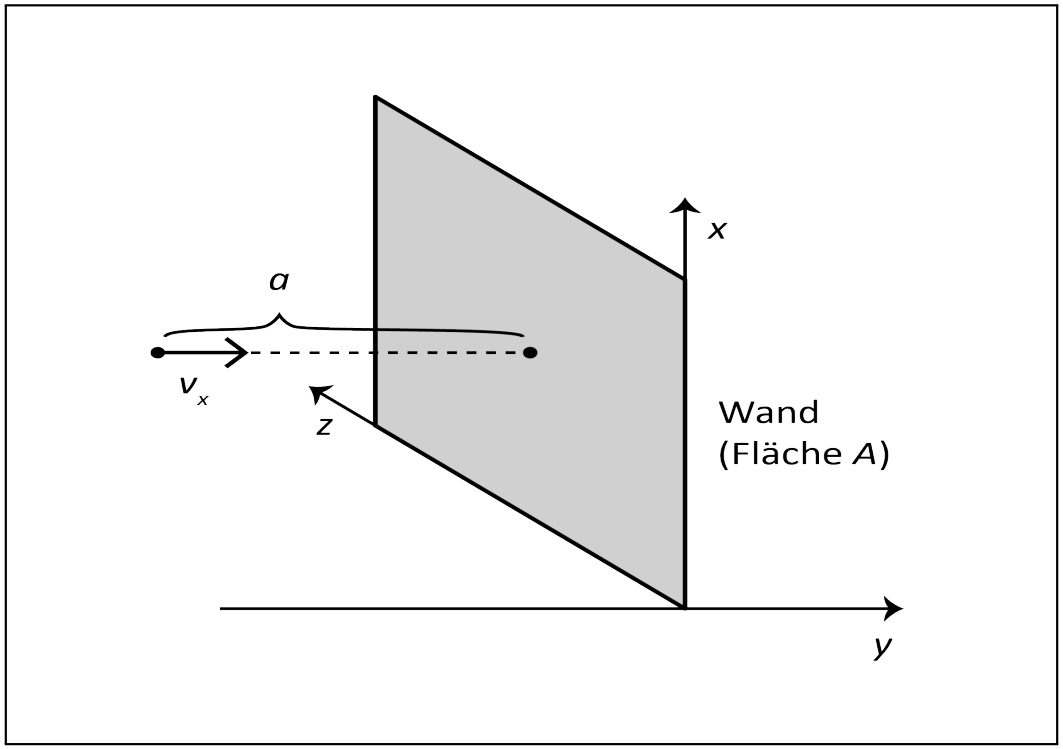
$$E_{\text{kin}} = \sum_i \frac{m}{2} v_i^2$$

schreiben, m ist die Masse des Moleküls und Rotation und Schwingung werden zunächst nicht betrachtet.

Nun soll der Druck p, definiert als Quotient aus Kraft (F) und Fläche (A)

$$p = \frac{F}{A},$$

bestimmt werden. Mikroskopisch entsteht der Druck durch Stöße der Teilchen mit der Gefäßwand.



Um diese zu berechnen, betrachten wir folgenden Fall in Abb. 3:

1. Wenn ein Teilchen der Geschwindigkeit v_x elastisch an der Wand reflektiert wird, ändert sich seine Geschwindigkeit zu $-v_x$, d. h. $m\Delta v = 2mv_x$. Bei jedem Stoß ändert sich der Impuls des Teilchens als

$$\Delta p = m\Delta v = 2mv_x,$$

   und diese Impulsänderung führt zu einer Kraft auf die Wand.
2. In der Zeit Δt erreichen alle die Teilchen mit Geschwindigkeit v_x die Wand, die sich maximal im Abstand a von ihr befinden, d. h.

$$a = v_x \Delta t.$$

3. Die Kraft auf die Wand errechnet sich aus der Impulsänderung pro Zeit, d. h.:

$$F = m \cdot \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} \rightarrow \frac{2mv_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x^2}{a}$$

1. Der Druck, der durch ein Teilchen ausgeübt wird, ist:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{2mv_x^2}{aA} = \frac{2mv_x^2}{V}.$$

2. In dem Volumen $V = aA$ befinden sich N Teilchen mit den Geschwindigkeiten v_x und $-v_x$, d. h., $N/2$ Teilchen fliegen in $+x$ Richtung und üben den Druck auf die Fläche A aus:

$$p_{\text{ges}} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} p_i = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \frac{2mv_{xi}^2}{V} = \frac{m}{V}\sum_{i=1}^{N} v_{xi}^2.$$

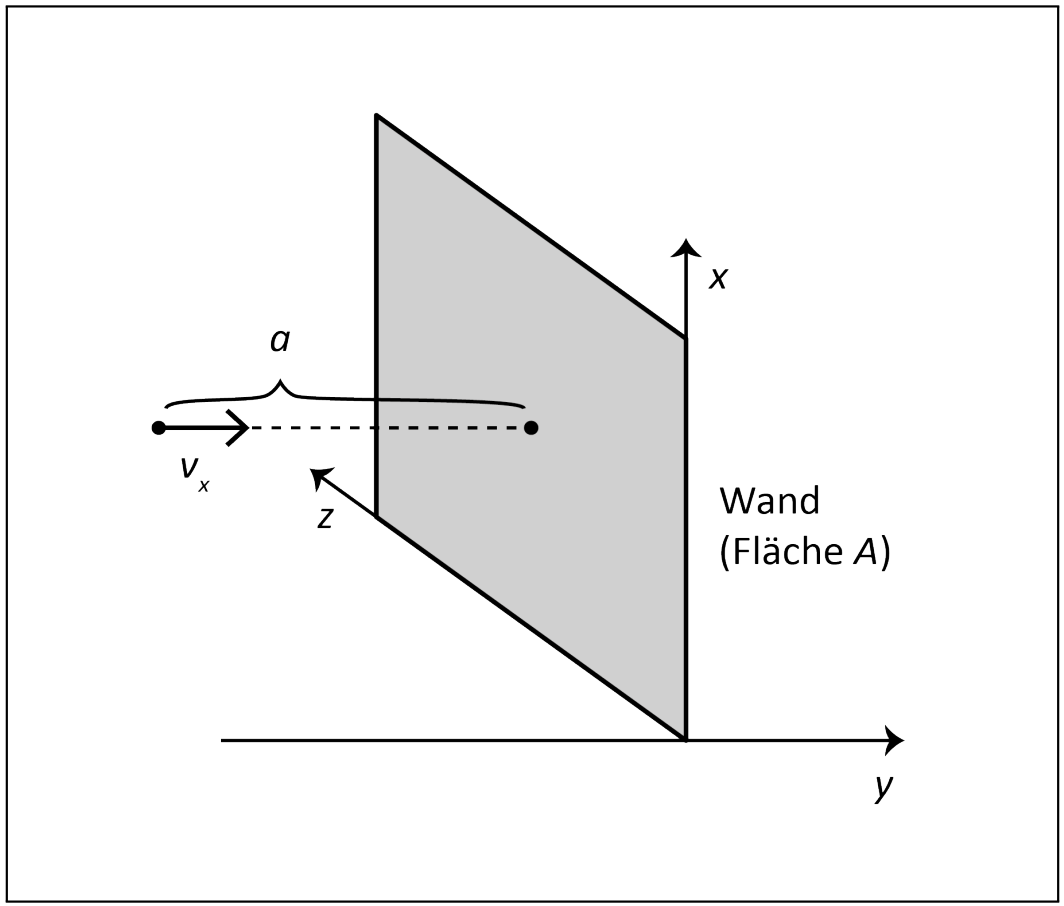


Abbildung: Reflektion eines Teilchens an der Wand. Die Impulsänderung des Teilchens führt zu dem Druck p.

Wichtig: Berechnung von Mittelwerten: Wir messen bei N Personen die Körpergröße h und erhalten die Werte h_i. Den Mittelwert berechnen wir dann als:

$$\langle h \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} h_i.$$

Dies motiviert die Definition der **mittleren quadratischen Geschwindigkeit** als Mittelwert der Quadrate der Geschwindigkeiten. Mit

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} v_{xi}^2$$

ergibt sich

$$p_{\mathrm{ges}} V = mN \langle v_x^2 \rangle,$$

d. h., durch Vergleich mit der **idealen Gasgleichung**

$$pV = n\mathrm{R}T = N\mathrm{k}T$$

können wir die folgende Formel aufstellen:

$$m\langle v_x^2\rangle = \mathrm{k}\,T \tag{1}$$

Durch analoge Rechnungen für die y- und z-Komponenten der Geschwindigkeiten der Teilchen erhalten wir:

$$m\langle v_y^2\rangle = \mathrm{k}\,T, \qquad m\langle v_z^2\rangle = \mathrm{k}\,T. \tag{2}$$

Teilchen können sich in x-, y- und z-Richtung bewegen. Jede dieser Bewegungsrichtungen wird **Freiheitsgrad** eines Teilches genannt.

Wichtig

$$\langle E_{\text{kin}}^{xi} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$$

ist damit die **mittlere kinetische Energie** für den x-Freiheitsgrad eines Teilchens.

Jeder Freiheitsgrad hat die Energie $\frac{1}{2}kT$, dies ist als **Gleichverteilungssatz** bekannt.

Wenn wir die gesamte Energie berechnen wollen, müssen wir diese Energie für alle N Teilchen und deren drei Freiheitsgrade aufsummieren. Die **mittlere kinetische Energie** eines Systems mit N Teilchen ist daher:

$$\langle E_{\mathrm{kin}} \rangle = \frac{3}{2} N \mathrm{k} T. \tag{3}$$

Da das ideale Gas keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen hat, kann die gesamte innere Energie nur aus den kinetischen Energien der Teilchen bestehen. Den gleichen Ausdruck haben wir in der Thermodynamik als innere Energie U eines einatomigen idealen Gases kennengelernt. Wir können damit die innere Energie U mit $\langle E_{\mathrm{kin}} \rangle$ identifizieren,

$$U = \langle E_{\mathrm{kin}} \rangle .$$

Offensichtlich sind die $\frac{1}{2}m\langle v_x^2\rangle$ eindeutig durch die Temperatur bestimmt. Wir kennen also die Mittelwerte, was aber sind die Geschwindigkeiten selbst? Diese wollen wir nun mit Hilfe einiger sehr genereller Annahmen herleiten.

- Nun können wir nicht für alle N Teilchen die einzelnen Geschwindigkeiten im Detail kennen. Uns werden statistische Aussagen über die Teilchengeschwindigkeiten genügen.
- In der Statistik beschäftigt man sich mit Verteilungen, die Wahrscheinlichkeiten für bestimmte Eigenschaften angeben.
- Die Geschwindigkeit ist ein Vektor mit den karthesischen Komponenten

$$\vec{v} = (v_x, v_y, v_z) \qquad v = |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}.$$

- Die Moleküle werden nicht alle die gleiche Geschwindigkeit haben, wir suchen dann nach einer **Geschwindigkeitsverteilung**, wir nennen sie $F(\vec{v})$.
- Diese gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Molekül mit der Geschwindigkeit im Intervall zwischen $\vec{v}$ und $\vec{v} + \mathrm{d}\vec{v}$ zu finden bzw. die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül mit den Geschwindigkeitskomponenten zwischen (v_x, v_y, v_z) und $(v_x + \mathrm{d}v_x, v_y + \mathrm{d}v_y, v_z + \mathrm{d}v_z)$ zu finden, d. h., man kann auch schreiben:

Wichtig

$$F(\vec{v})\mathrm{d}^3\vec{v} = F(v_x, v_y, v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

Die Bedeutung ist die Folgende: Wenn wir aus dem Behälter mit dem idealen Gas bei Temperatur T wahllos ein Teilchen herausgreifen (d. h. messen), dann gibt $F(\vec{v})\mathrm{d}^3\vec{v}$ die Wahrscheinlichkeit an, dass es eine Geschwindigkeit im Intervall zwischen $\vec{v}$ und $\vec{v} + \mathrm{d}\vec{v}$ hat.

Wie Maxwell gezeigt hat, kann man aus einigen allgemeinen Annahmen diese Verteilung bestimmen. Dazu muss man voraussetzen, dass

- die Geschwindigkeitskomponenten **unkorreliert** sind, d. h. die Geschwindigkeit in x-Richtung nicht von der Geschwindigkeit in y-Richtung abhängt. Die Verteilungen der Komponenten sind unabhängig voneinander. Dann können wir schreiben:

$$F(\vec{v})\mathrm{d}\vec{v} = f(v_x)g(v_y)h(v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \tag{4}$$

- die Verteilung **isotrop** ist, d. h. die Geschwindigkeit z. B. in x-Richtung, y-Richtung und z-Richtung die gleiche Verteilung besitzt, d. h. $f = g = h$,

$$F(\vec{v})\mathrm{d}\vec{v} = f(v_x)f(v_y)f(v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

- diese Funktionen **symmetrisch** sind: $f(v_x) = f(-v_x)$
- diese Funktionen **normiert** sind; die Wahrscheinlichkeit, dass das Teichen irgendeine Geschwindigkeit hat ist:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{v}) \mathrm{d}^3\vec{v} = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)f(v_y)f(v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z.$$

- Damit folgt sofort, dass jede Komponente für sich normiert ist:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)\mathrm{d}v_x = 1, \qquad \text{etc.} \tag{5}$$

Wichtig

$f(v_x)\mathrm{d}v_x$ gibt also die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen mit der Geschwindigkeit im Intervall zwischen v_x und $v_x + \mathrm{d}v_x$ zu finden. Nun wollen wir die Funktion $f(v)$ explizit ableiten. Dies wird auf eine Exponentialfunktion hinauslaufen, da nur diese so wie in Gl. 4 gefordert zerlegbar ist ($e^{a+b+c} = e^a e^b e^c$).

Diese Funktion ist durch (**Beweis** s.u.)

$$f(v_i) = \mathrm{A} e^{-\gamma v_i^2} \tag{6}$$

gegeben. Um die noch unbekannten Konstanten A und γ zu bestimmen, benötigen wir folgende Integrale.

Wichtige Integrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\mathrm{d}x = \sqrt{\pi/a} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2}\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\sqrt{\pi/a^3}$$
$$\int_{0}^{\infty} x^3 e^{-ax^2}\mathrm{d}x = \frac{1}{2a^2} \qquad \int_{0}^{\infty} x^4 e^{-ax^2}\mathrm{d}x = \frac{3\sqrt{\pi}}{8a^{5/2}} \tag{7}$$

- Zur Bestimmung von A verwenden wir die Normierungsbedingung:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_i)\mathrm{d}v_i = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{A}e^{-\gamma v_i^2}\mathrm{d}v_i = \mathrm{A}\sqrt{\pi/\gamma}.$$

D. h.

$$\mathrm{A} = \sqrt{\gamma/\pi}.$$

$$f(v_i) = \sqrt{\gamma/\pi}e^{-\gamma v_i^2}. \tag{8}$$

- Im letzten Abschnitt hatten wir mit der **phänomenologischen Thermodynamik verglichen** welche es uns ermöglicht hat, den Mittelwert der Geschwindigkeitsquadrate zu bestimmen:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\mathrm{k}\,T}{m}.$$

Wichtig

Mit einer kontinuierliche Verteilungsfunktion $f(x)$ kann man den Mittelwert einer Funktion $y(x)$ wie folgt berechnen:

$$\langle y \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} y(x) f(x) \mathrm{d}x.$$

Angewendet auf v_x^2 ergibt dies mit Gl. 8 (Integral, Gl. 7):

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \sqrt{\gamma/\pi} e^{-\gamma v_x^2} \mathrm{d}x = \sqrt{\gamma/\pi} \frac{1}{2} \sqrt{\pi/\gamma^3} = \frac{1}{2\gamma}.$$

Mit Gl. 1 haben wir dann γ bestimmt:

$$\gamma = \frac{m}{2\mathrm{k}T}.$$

Wenn wir dies nun in die Formel Gl. 8 einsetzen, ergibt sich die

1-D Geschwindigkeitsverteilung von Maxwell

$$f(v_i) = \sqrt{m/2\pi \mathrm{k} T}\, e^{-\frac{m v_i^2}{2\mathrm{k} T}}, \tag{9}$$

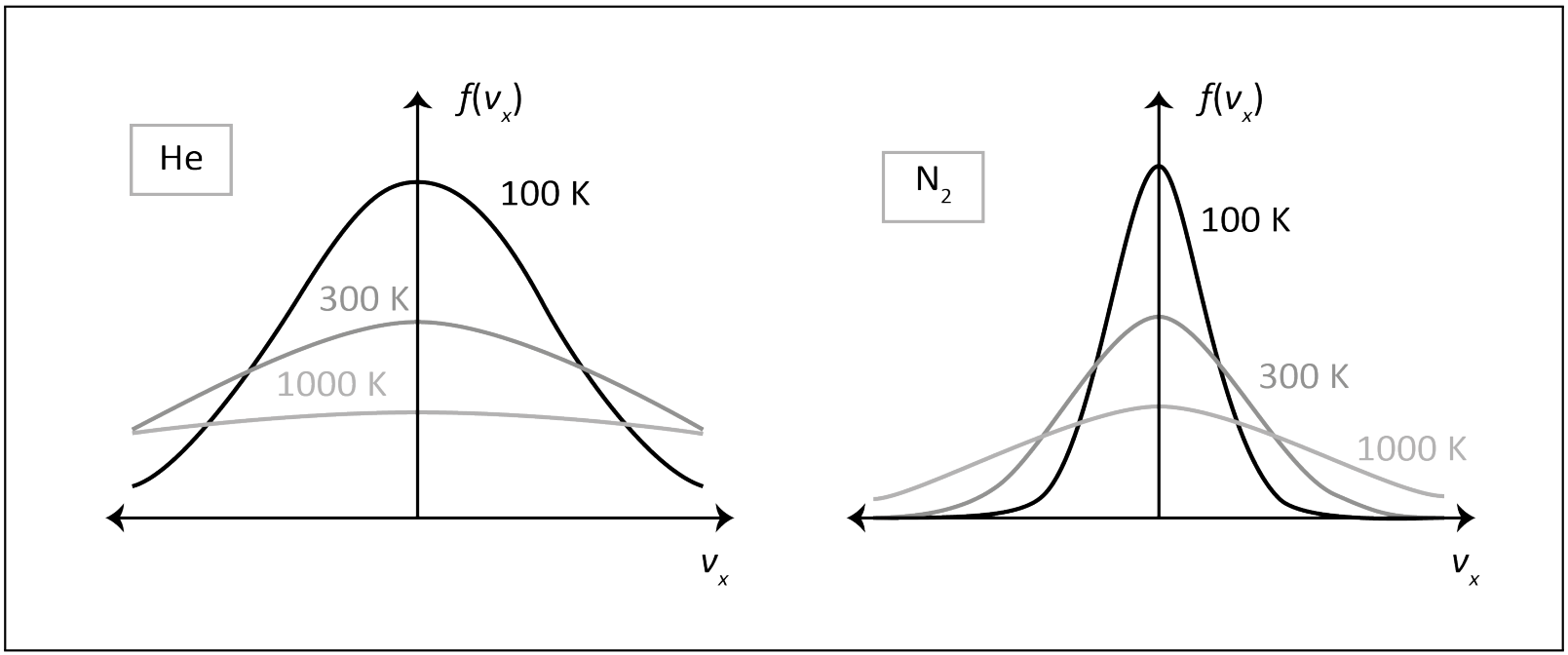


Abbildung: Beachten Sie die Abhängigkeit von der Masse m (He vs N_2) und der Temperatur T.

I. A. interessiert uns nicht die Geschwindigkeitsverteilung der Komponenten, sondern nur die Verteilung des Geschwindigkeitsbetrags:

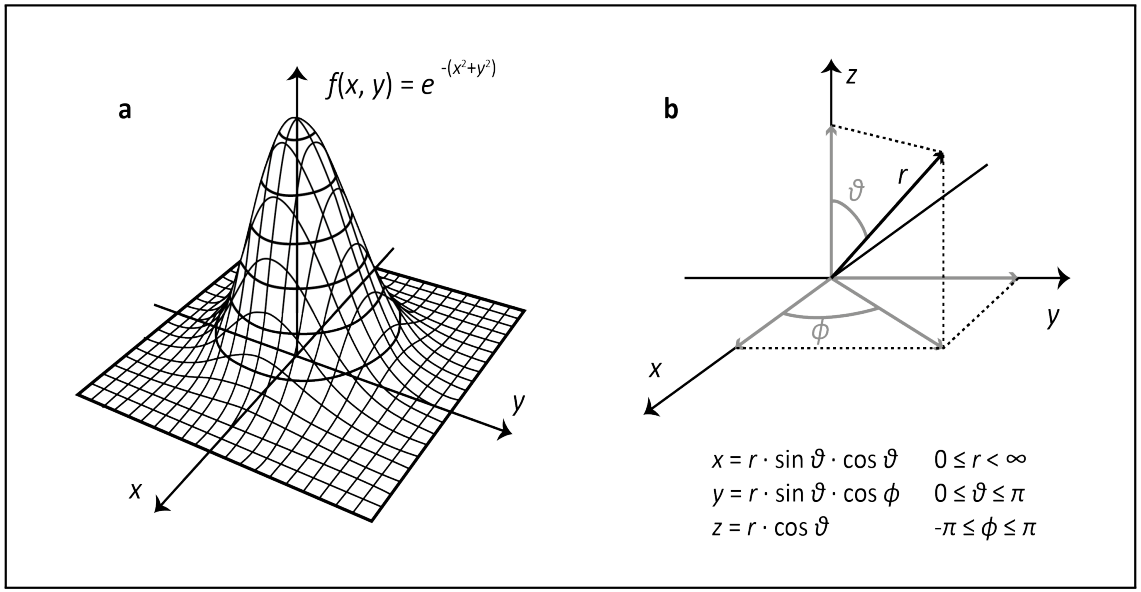
$$v = |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}.$$

Die Funktion

$$\begin{aligned} F(\vec{v}) &= f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi \mathrm{k} T}}\right)^3 e^{-\frac{m}{2\mathrm{k}T}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} = \\ &= \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi \mathrm{k} T}}\right)^3 e^{-\frac{mv^2}{2\mathrm{k}T}} \end{aligned} \tag{10}$$

hängt von den Geschwindigkeitsvektoren $\vec{v}$ ab.

Eine grafische Auftragung benötigt daher 4 Dimensionen $F(v_x, v_y, v_z)$, daher können wir nur die 2-D Version $F(v_x, v_y)$ darstellen.



Wie sieht die Verteilung von $v = |\vec{v}|$ aus? Uns interessiert nicht die Richtungsabhängigkeit, sondern nur der Betrag von v.

- $F(\vec{v})$ ist symmetrisch bezüglich der Achsen, hat also Werte für positive wie negative Geschwindigkeitskomponenten und das Maximum liegt im Koordinatenursprung.
- $F(\vec{v})$ beinhaltet also die gesamte Information über die positiven und negativen Beiträge der Geschwindigkeitskomponenten.
- Das ist meist zu viel Information, man kann daraus durch Integration eine Funktion

$$G(v) \quad = \quad 4\pi v^2 \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi \mathrm{k} T}}\right)^3 e^{-\frac{mv^2}{2\mathrm{k}T}}. \qquad (11)$$

ableiten, die nur von $|v|$ bzw. v^2 abhängt. D.h., keine Information mehr über die Richtung hat.

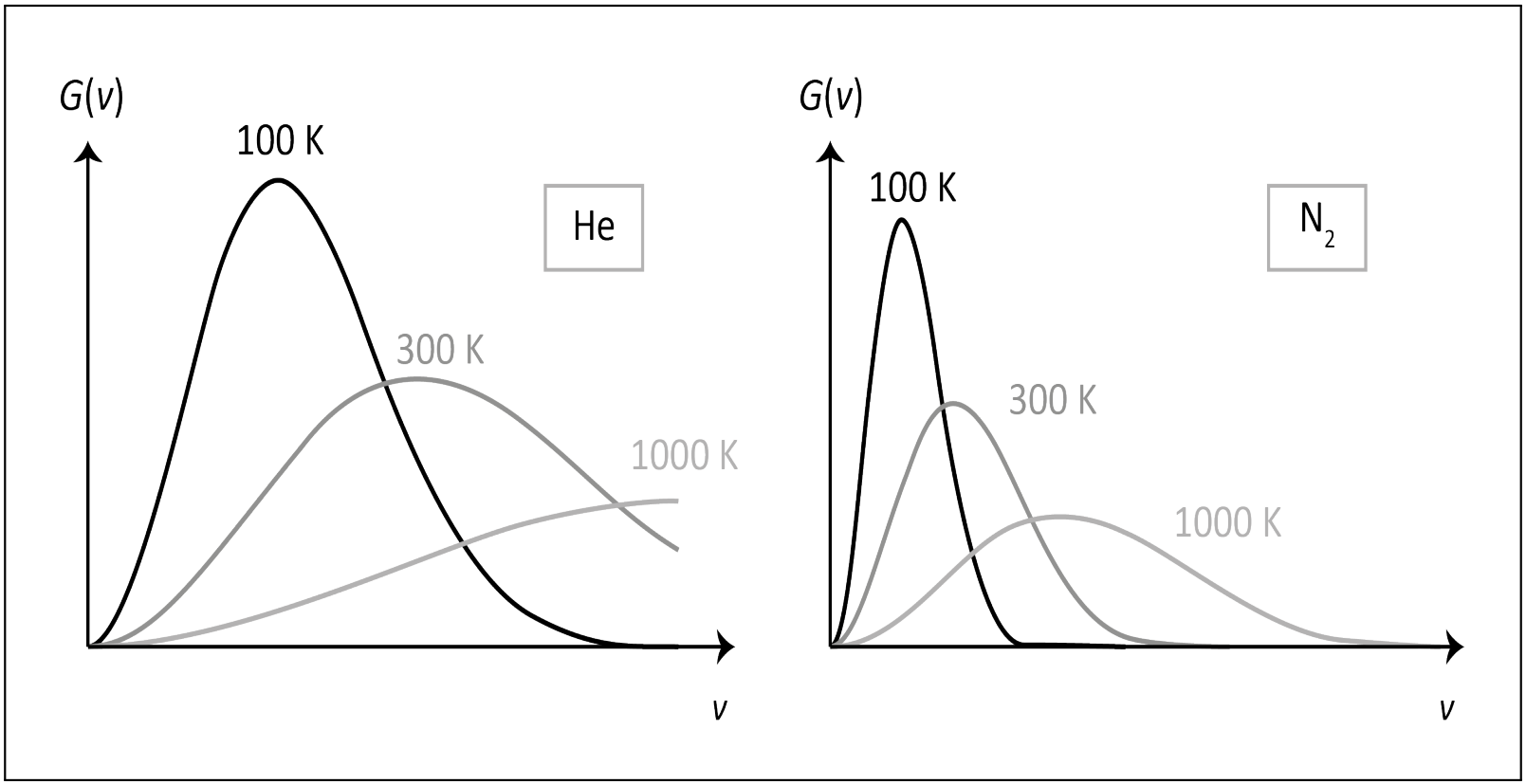


Abbildung: Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung für unterschiedliche Teilchensorten

Beachten Sie den Unterschied zwischen $F(\vec{v})$ und $G(v)$. Bei $G(v)$ betrachtet man das Geschwindigkeitsquadrat, man erhält in der grafischen Darstellung einfache Kurven. Da $G(v)$ durch Multiplikation mit v^2 entsteht, ist das Maximum nicht im Ursprung.

$$
\begin{aligned}
G(v) &= \int_0^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} F(\vec{v})v^2 \sin\theta \mathrm{d}\phi\mathrm{d}\theta \\
&= \int_0^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi \mathrm{k} T}}\right)^3 e^{-\frac{mv^2}{2\mathrm{k}T}} v^2 \sin\theta \mathrm{d}\phi\mathrm{d}\theta = \qquad (12) \\
&= \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi \mathrm{k} T}}\right)^3 e^{-\frac{mv^2}{2\mathrm{k}T}} v^2 \int_0^{\pi} \sin\theta \mathrm{d}\theta \int_{-\pi}^{\pi} \mathrm{d}\phi = \\
&= 4\pi v^2 \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi \mathrm{k} T}}\right)^3 e^{-\frac{mv^2}{2\mathrm{k}T}}.
\end{aligned}
$$

Wahrscheinlichste Geschwindigkeit

Suche das Maximum der Verteilung $G(v)$:

$$0 = \frac{\mathrm{d}G(v)}{\mathrm{d}v} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}\left(4\pi\left(\sqrt{\frac{m}{2\pi \mathrm{k}T}}\right)^3 v^2 e^{-\frac{mv^2}{2\mathrm{k}T}}\right)$$

$$0 = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}\left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2\mathrm{k}T}}\right) = 2ve^{-\frac{mv^2}{2\mathrm{k}T}} - v^2 2v\frac{m}{2\mathrm{k}T}e^{-\frac{mv^2}{2\mathrm{k}T}}$$

$$v_{F\max} = \sqrt{\frac{2\mathrm{k}T}{m}}.$$

Mittlere Geschwindigkeit

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v G(v) \mathrm{d}v = 4\pi \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi \mathrm{k} T}} \right)^3 \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2\mathrm{k}T}} \mathrm{d}v. \qquad (13)$$

Mit dem Integral $\left[\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2} \mathrm{d}x = 1/(2a^2) \right]$ ergibt sich:

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \mathrm{k} T} \right)^{3/2} \frac{2\mathrm{k}^2 T^2}{m^2} = \sqrt{\frac{8\mathrm{k}T}{\pi m}} = 1.13 v_{F\max}. \qquad (14)$$

Mittleres Geschwindigkeitsquadrat

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 G(v) \mathrm{d}v = 4\pi \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi \mathrm{k} T}} \right)^3 \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2\mathrm{k}T}} \mathrm{d}v. \quad (15)$$

Mit Integral $\left[\int_0^\infty x^4 e^{-ax^2} \mathrm{d}x = \frac{3\sqrt{\pi}}{8a^{5/2}} \right]$:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3\mathrm{k}T}{m}$$

oder

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3\mathrm{k}T}{m}} = 1.09 \langle v \rangle = 1.22 v_{F\max}.$$

Die Mittelwerte der Geschwindigkeiten sind in Abb. 6 gezeigt.

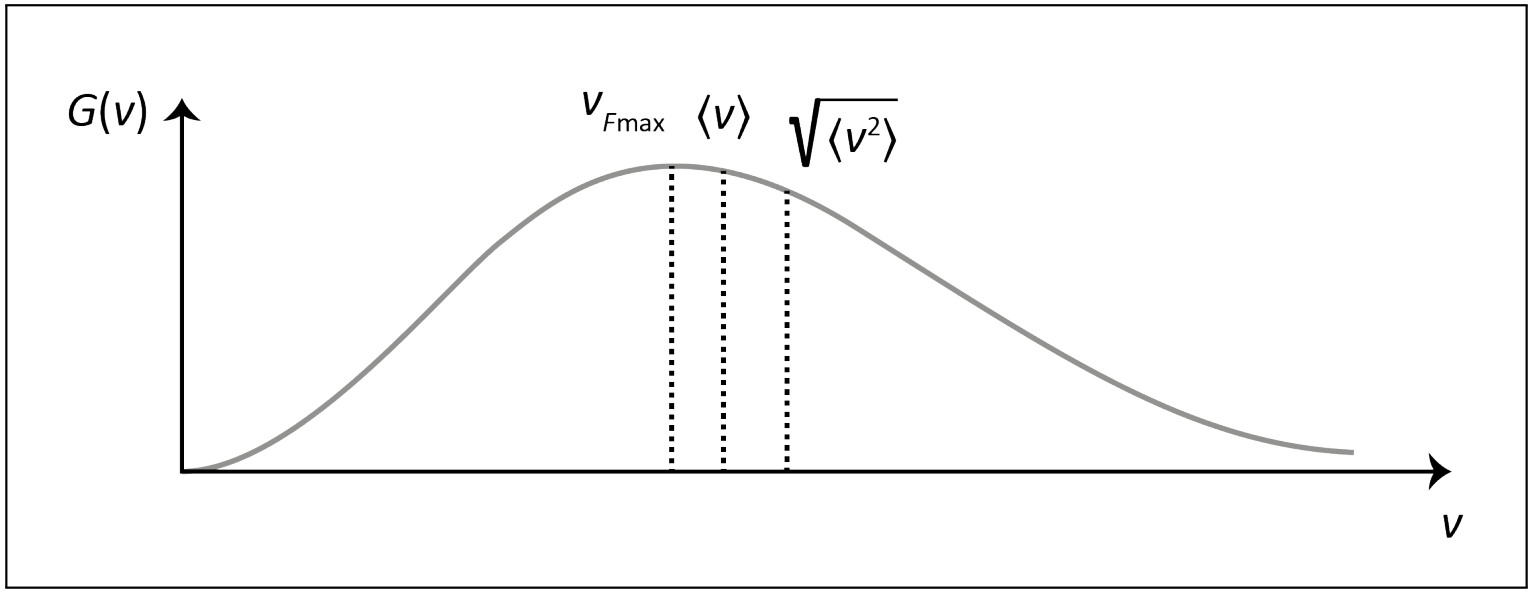


Abbildung: Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung

Die Verteilung der Geschwindigkeiten kann experimentell mit Hilfe eines Geschwindigkeitsfilters, wie in Abb. 7 schematisch gezeigt, bestimmt werden. Hier verlassen Atome/Moleküle einen Ofen der Temperatur T und durchlaufen die Apparatur. Die Geschwindigkeitsverteilung gehorcht der Maxwell-Boltzmann-Verteilung, aber je nach Rotationsgeschwindigkeit der Schlitze werden nur Teilchen mit einer Geschwindigkeit durchgelassen. Jede Rotationsgeschwindigkeit der Schlitze lässt Atome/Moleküle mit einer bestimmten Geschwindigkeit zum Detektor durch, die relativen Häufigkeiten können dort registriert werden.

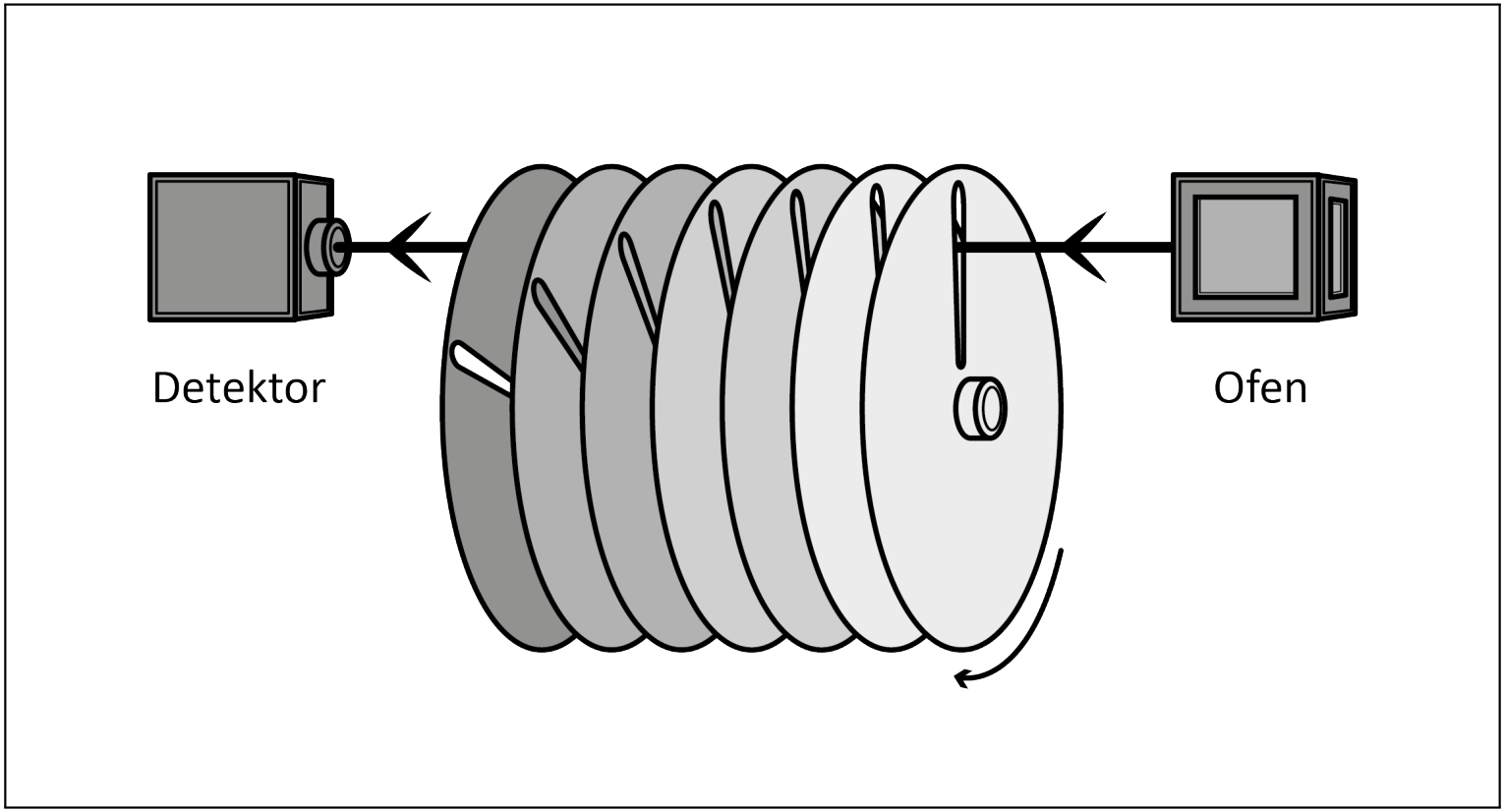


Abbildung: Geschwindigkeitsfilter

Die Wechselwirkung der Atome untereinander führt einerseits zu chemischen Bindungen, andererseits zu sogenannten **nichtbindenden Wechselwirkungen**. Beide Sorten von Wechselwirkungen, wie z. B. in Abb. 1 durch die Verbindungslinien zwischen den Atomen symbolisiert, können nur mit Hilfe der Quantenmechanik beschrieben werden. Wir werden hier nur auf die nichtbindenden Wechselwirkungen, die zum einen durch Coulomb-Wechselwirkungen, zum anderen durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung vermittelt werden, erläutern.

Coulomb-Wechselwirkung

Die Coulomb-Wechselwirkung tritt auf, wenn die Atome eine Partialladung q_a tragen, was zu einer effektiven elektrostatischen Wechselwirkung untereinander führt, das Wechselwirkungspotenzial ist

$$V_{ab}^{\mathrm{Coulomb}}(r_{ab}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{q_a q_b}{r_{ab}}. \tag{16}$$

r_{ab} ist der Abstand, q_a und q_b sind die Partialladungen auf den Atomen, d. h., diese Wechselwirkung ist wichtig zum einen bei Ionen, aber auch bei polaren Molekülen, wo die atomaren Ladungen durch eine Ladungsverschiebung zwischen den Atomen entstehen. Denken Sie hierbei an die Wechselwirkung zwischen zwei Wassermolekülen, wo es eine effektive Anziehung zwischen den negativen und positiven Partialladungen gibt.

Van-der-Waals-Wechselwirkung (VdW))

Diese hat einen rein quantenmechanischen Charakter, ist daher durch eine klassische Veranschaulichung nicht zu verstehen. Bei Edelgasen gibt es keine Coulomb-Wechselwirkung (keine Ladung), daher ist die VdW-Wechselwirkung für die Bindung zuständig. Die VdW-Wechselwirkung ist aber auch bei neutralen Molekülen (N_2, O_2,...) dominant, und sie spielt eine entscheidende Rolle für die Stabilität großer organischer und biologischer Moleküle und Festkörper (organische Kristalle, DNA, Proteine, ...). Sie wird i. A. als **6-12-Potenzial** dargestellt (Abb. 8):

$$V_{ab}^{\mathrm{VdW}}(r_{ab}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ab}} \right)^{6} \right). \tag{17}$$

Das Minimum liegt bei $r_m = 2^{1/6}\sigma$ und hat eine Potenzialtiefe von ϵ.

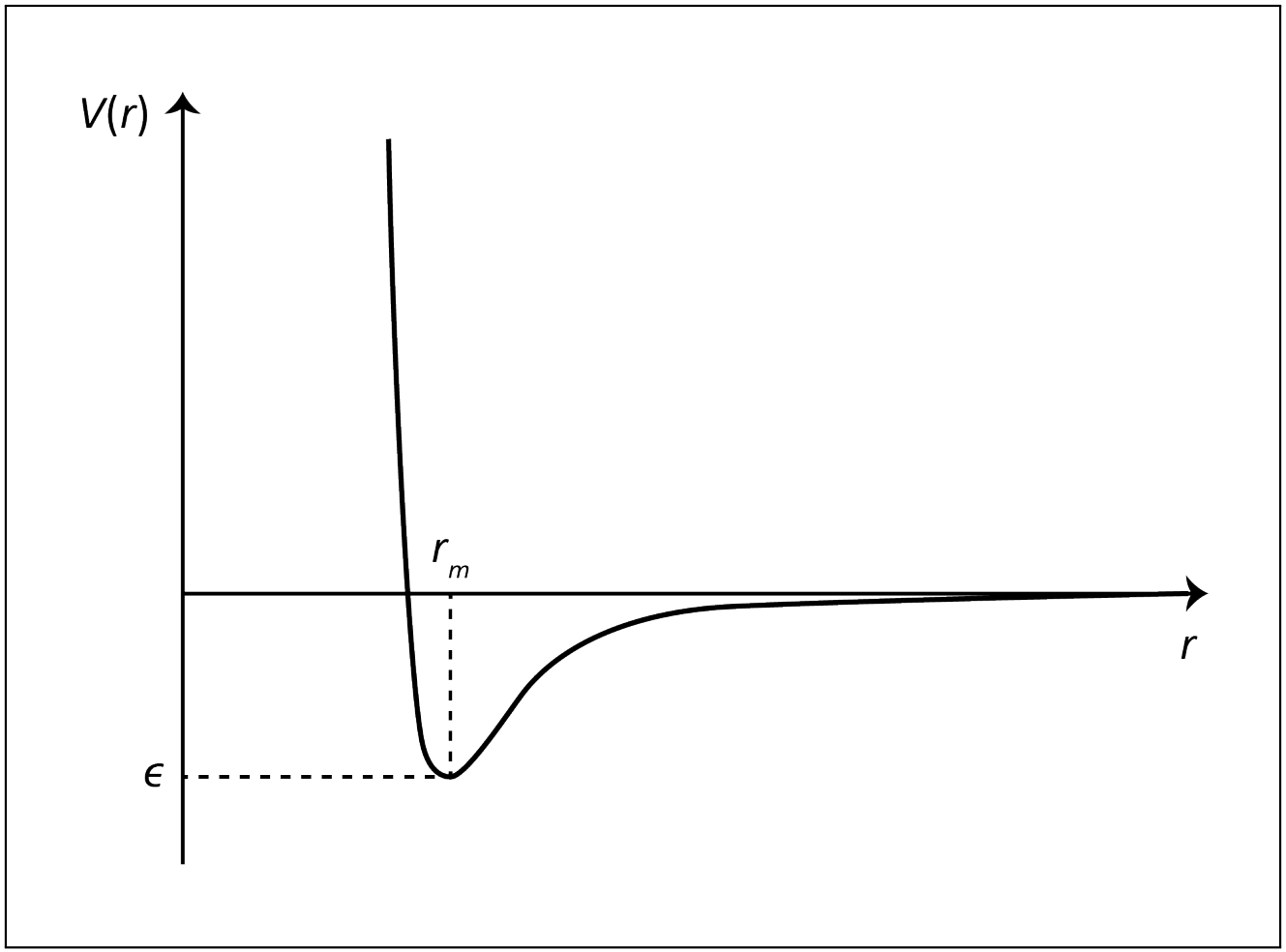


Abbildung: Das VdW-Potenzial mit $\epsilon = 0.4$ und $\sigma = 2$

σ ist damit ein effektiver Atomradius (VdW-Radius). r_{ab} ist der Abstand der Atome voneinander. $V^{\mathrm{VdW}}(r)$ hat die Rolle einer potentiellen Energie, genauso wie das Gravitationspotenzial für Massen und das Coulomb-Potenzial für Ladungen. σ gibt also die Ausdehnung der Atome an, ϵ die Stärke der Wechselwirkung. Für das ideale Gas gilt also $\sigma = 0$ und $\epsilon = 0$. Die Energie ist für den Gleichgewichtsabstand am geringsten, d.h. r_m ist der Bindungsabstand im VdW-Dimer.

Die Gesamtenergie des Gases ist nun nicht mehr nur durch die kinetische Energie T der Atome gegeben, man muss auch noch die Wechselwirkungen zwischen allen Teilchen berücksichtigen, die potentielle Energie V, d. h. die innere Energie wird nun auch Beiträge durch V_{ab} erhalten.

$$V = \sum_{ab} \left(V_{ab}^{\mathrm{VdW}}(r_{ab}) + V_{ab}^{\mathrm{Coulomb}}(r_{ab}) \right)$$

Dabei haben wir die kovalente Bindungsenergie E^{bind} in Gasmolekülen, wie unten aufgeführt, nicht berücksichtigt.

- Unterschiedliche Atome haben dann unterschiedliche Werte von σ und ϵ. Damit kann man die unterschiedlichen Wechselwirkungen A-A, B-B und A-B verstehen, wie für reale Gase diskutiert.
- Die VdW-Potenziale Gl. 17 kann man analog auch für die Wechselwirkung zwischen mehratomigen Molekülen verwenden. Hier gibt es dann eine solche Wechselwirkung zwischen allen Atomen der jeweiligen Moleküle. Dadurch entsteht effektiv eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Die Wechselwirkung zwischen apolaren Molekülen in Lösung und im Festköpern denken Sie beispielsweise an Benzol, ist dominant durch die VdW-Wechselwirkung vermittelt.

- Damit kann man auch verstehen, warum die Mischung von Benzol und Toluol einer idealen Mischung sehr nahe kommt. Die beiden Moleküle unterscheiden sich durch eine Methylgruppe, d. h. man kann durchaus erwarten, dass die effektive VdW-Wechselwirkung zwischen den Molekülen sehr ähnlich ist.