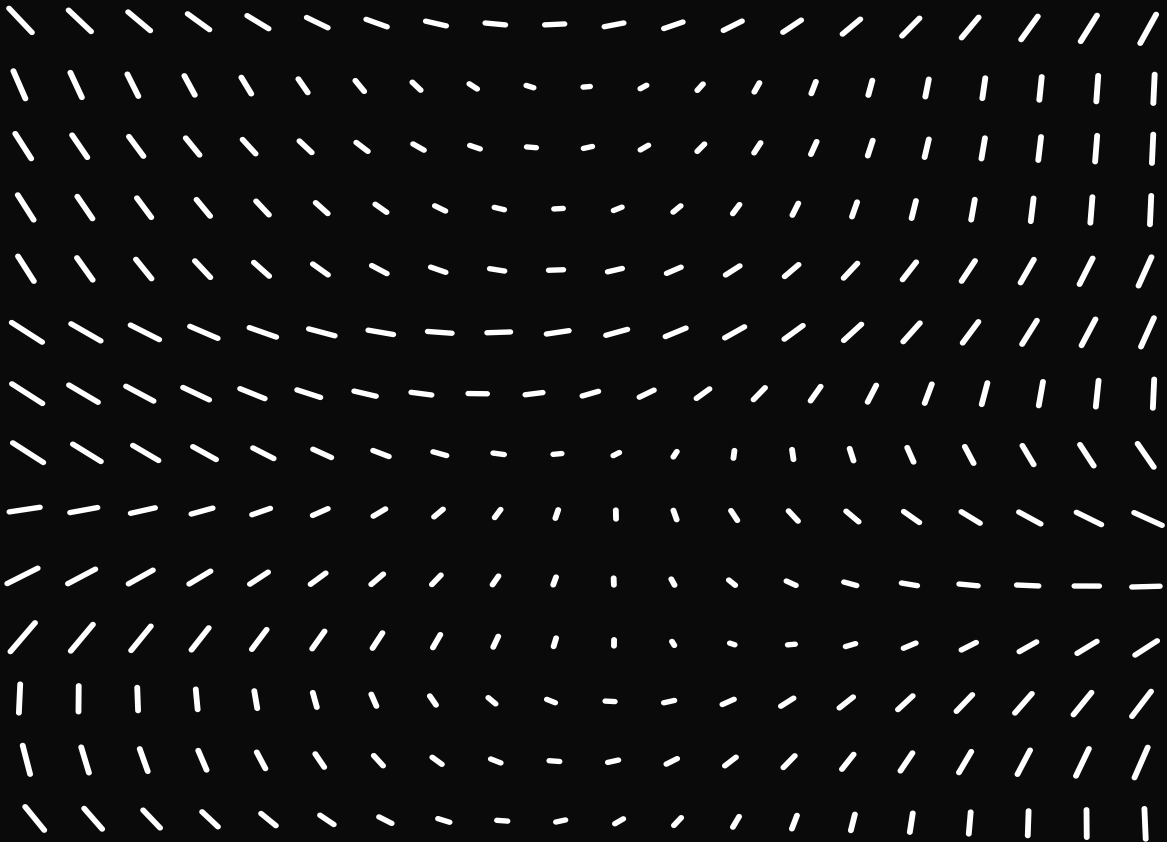


Statistische Physik Theo Fb

Th. Schwetz-Mangold (KIT SS2021)

VO 14: Van der Waals Gas, Phasenübergang flüssig-gasförmig



Van der Waals Gas

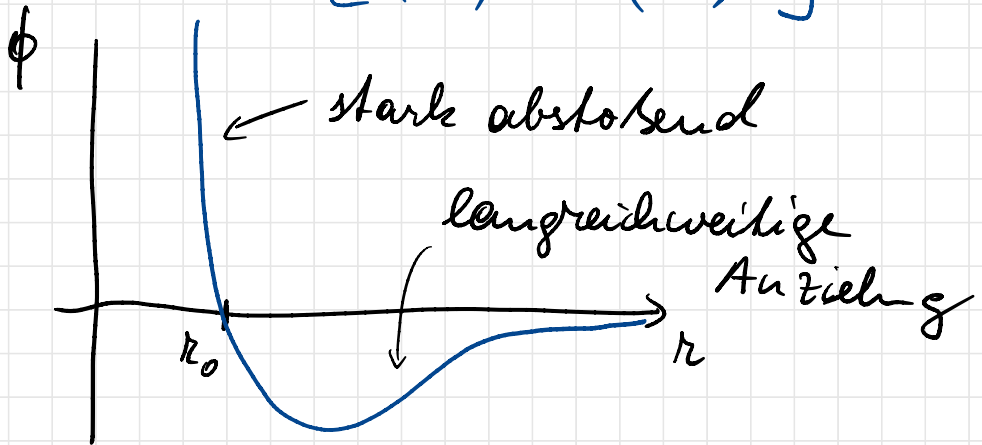
- Wechselwirkung zw. Gasteilchen
 - Phasenübergang flüssig / gasförmig
 - Kritischer Punkt
-) Gas in klassischer Näherung
 -) WW zw. Teilchen durch Potenzial: $\phi(\underbrace{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|}_{r_{ij}})$

Gesamtenergie:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \underbrace{\sum_{\vec{j} > \vec{i}} \phi(r_{ij})}_{\frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{i}, \vec{j} \\ \vec{i} \neq \vec{j}}} \phi(r_{ij})}$$

Bsp.: Lennard-Jones Potenzial:

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$



klassische N -Teilchen kanonische Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^3p_1 \dots d^3p_N \int d^3x_1 \dots d^3x_N e^{-\beta E} \\ &= \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \underbrace{\int d^3p_1 \dots d^3p_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}}_{(*)} \int d^3x_i e^{-\beta \sum \phi(r_{ij})} \end{aligned}$$

$$(8) = \left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \right]^N = \frac{1}{\lambda^{3N}}$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi}{mkT}} \hbar$$

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} Z_\phi$$

$$Z_\phi \equiv \int d^3x_1 \dots d^3x_N e^{-\beta \sum_{i>j} \phi(r_{ij})}$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{für ideales Gas: } \phi = \begin{cases} 0 & \text{in } V \\ \infty & \text{außerhalb} \end{cases} \\ \Rightarrow Z_\phi = V^N \Rightarrow Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \quad \text{s. } \boxed{\text{VO 2}} \end{array} \right]$$

Z_ϕ i. Allg. schwierig zu berechnen

$\Rightarrow$ Näherungslösung:

$$\text{zerlege: } \phi(r) = \phi_{\text{kr}}(r) + \phi_{\text{lw}}(r)$$

kurz-

langreichweitig

langreichweitiger Anteil:

$$\begin{aligned}\sum_{j>i} \phi_{ee}(r_{ij}) &= \frac{1}{2} \sum_i \underbrace{\sum_{j \neq i} \phi_{ee}(r_{ij})}_{(N-1) \cdot \overline{\Phi_{ee}}} \\ &\approx \frac{1}{2} \sum_i \underbrace{\frac{N-1}{V} \int d^3x \phi_{ee}(r)}_{(N-1) \cdot \overline{\Phi_{ee}}}\end{aligned}$$

Summe der $(N-1)$ Teilchenpotentiale
→ ersetzen d. $(N-1) \times$ mittleres Potenzial

„Molekularfeldnäherung“

vgl. „Weissche Näherung“ VO 13

$$\sum_{j>i} \phi_{ee}(r_{ij}) \approx \frac{1}{2} (N-1) \sum_i \overline{\Phi_{ee}} \approx \frac{N^2}{2} \overline{\Phi_{ee}} \equiv -\frac{a N^2}{V}$$

$$\text{mit } a \equiv -\frac{1}{2} \int d^3x \phi_{ee}(r)$$

$$\Rightarrow z_\phi \approx e^{\beta a N^2 / V} \int d^3x_1 \dots d^3x_N e^{-\beta \sum_{j>i} \phi_{ee}(r_{ij})}$$

kurzreichweitiger Anteil:

„verboten“ dass s. Teilchen zu nahe kommen $\Rightarrow$ effektiv steht weniger Volumen zur Verfügung

sei b das Volumen, dass pro Teilchen „verboten“ wird $\approx$ „Größe d. Teilchens“

$$\int d^3x_1 \dots d^3x_N e^{-\beta \sum_{i,j} \phi_{kr}(r_{ij})} \approx \left[\int d^3x e^{-\beta \phi_{kr}(r)} \right]^N \\ = [V - Nb]^N$$

$$\phi_{kr} \approx \begin{cases} \infty & \text{in der Umgebung } b \text{ eines Teild.} \\ 0 & \text{sonst, innerhalb } V \end{cases}$$

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} (V - Nb)^N e^{\beta a \frac{N^2}{V}}$$

Druck: $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$

$$F = -kT \ln Z$$

$$= -kTN \ln(V - Nb) - a \frac{N^2}{V} + kT \ln(N! \lambda^{3N}) \quad (*)$$

$$\Rightarrow \boxed{P = \frac{kTN}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2}}$$

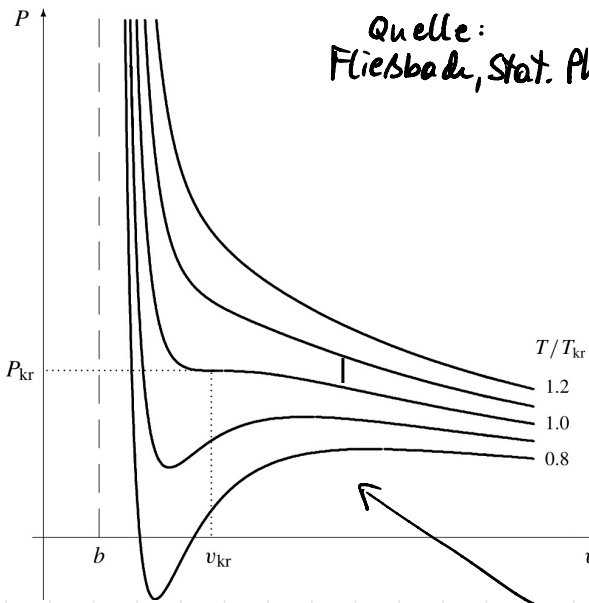
Van der
Waals Gas

$$P \rightarrow \infty \text{ für } V \rightarrow Nb$$

Phasenübergang flüssig/gasförmig

$$P(v, T) = \frac{kT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad v \equiv \frac{V}{N}$$

Isotherme im P-v-Diagramm:



Quelle:
Fließbach, Stat. Physik

$$P = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

•) $\frac{kT}{v-b}$ dominiert f.
 $v \rightarrow \infty, v \rightarrow b$

•) $T \gg T_{kr}$:
 $-\frac{a}{v^2}$ vernachl. b.

•) $T < T_{kr}$:
 $-\frac{a}{v^2}$ wichtig

kritische Temperatur: Wendepunkt

$$\frac{\partial P}{\partial v} = -\frac{kT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \Rightarrow \frac{kT}{(v-b)^2} = \frac{2a}{v^3}$$

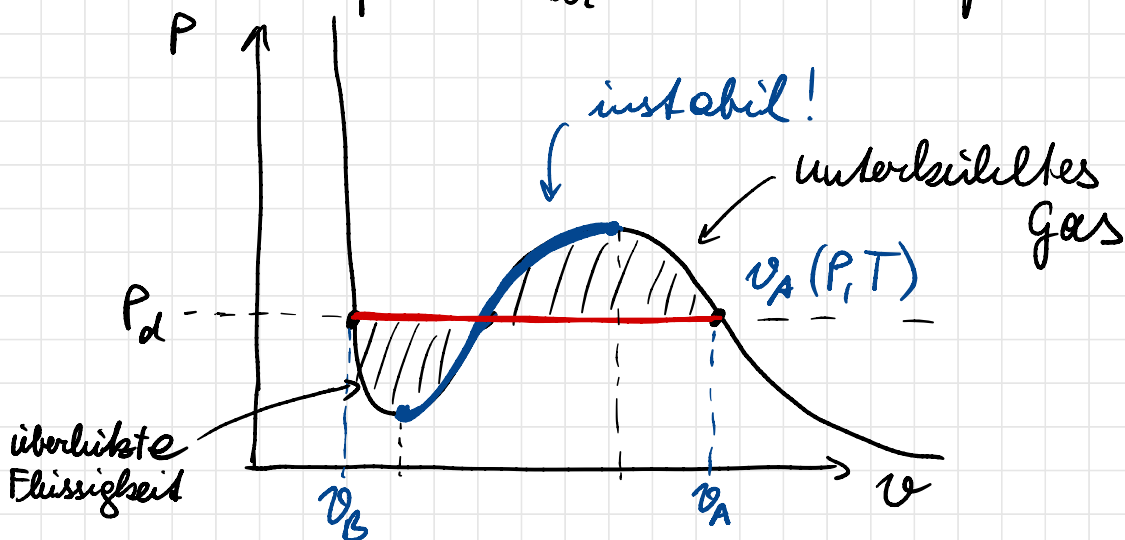
$$\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = \frac{2kT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \Rightarrow \frac{kT}{(v-b)^2} = \frac{3a}{v^4} (v-b)$$

$$\Rightarrow v_{kr} = 3b, \quad kT_{kr} = \frac{8a}{27b}, \quad P_{kr} = \frac{a}{27b^2}$$

experimentell: P und T vorgeg.

$\Rightarrow v$ als Schnittp. der Isotherme

$\exists$ Bereiche f. $T < T_{kr}$ mit 3 Schnittpunkten:



•) Kompressibilität > 0 (Stabilität)

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T < 0$$

•) für $v \rightarrow \infty$: $P = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \xrightarrow{v \rightarrow \infty} \frac{kT}{v}$

ideales Gas $\Rightarrow v > v_A$: gasförmig

für $v \rightarrow b$: Vol $\approx$ Eigenvol. d. Teilchen

$\Rightarrow v < v_B$: flüssig

•) chemisches Potential

im Gleichgew.: $\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P)$

hat genau eine $\downarrow$ dsG. für $P = P_d(T)$

$$\text{allg.: } \mu = \frac{G}{N} = \frac{F}{N} + \frac{PV}{N} = f + Pv, \quad f = \frac{F}{N}$$

$$\Rightarrow f_B - f_A = P_d(v_A - v_B) \quad (**)$$

$$(*) \quad f_B - f_A = f(T, v_B) - f(T, v_A) = \int_{v_A}^{v_B} dv \frac{\partial f}{\partial v} = \int_{v_B}^{v_A} dv P(T, v)$$

$\downarrow$ v.d.W.

$$\Rightarrow P_d(v_A - v_B) = \int_{v_B}^{v_A} dv P(T, v)$$

"Maxwellkonstrukt" $\swarrow$

$\Rightarrow$ Fläche unter Rechteck $\equiv$ Fl. unter Kurve

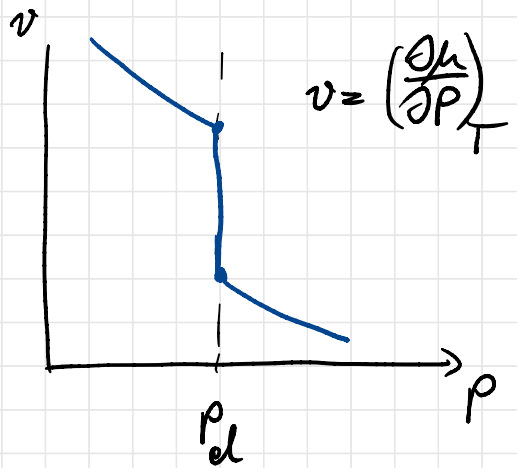
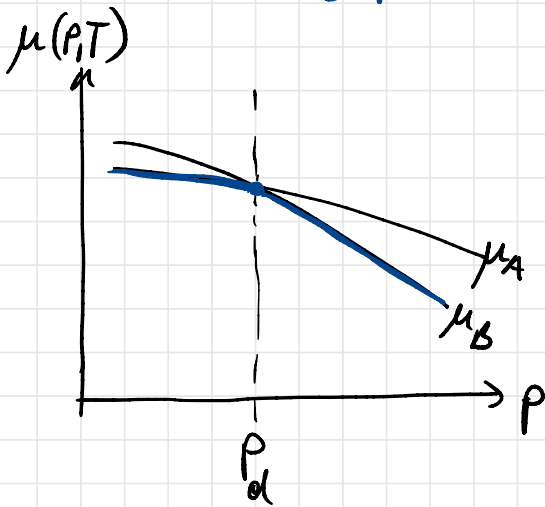
$\Rightarrow$ P_d und v_A, v_B eindeutig bestimmt

für $P = P_d(T)$ gilt $\mu_A = \mu_B \Rightarrow$

Phasen sind im Gleichgewicht!

es gilt: $\frac{\partial \mu_A}{\partial P} = v_A = v_{\text{gef.}}$

$\frac{\partial \mu_B}{\partial P} = v_B = v_{\text{flüssig}}$ $v_{\text{ges}} > v_{\text{fl.}}$



$\Rightarrow$ Phasenübergang 1. Ordnung

betrachte freie Energie (*)

$$f = \frac{F}{N} = -kT \ln(v-b) - \frac{a}{v} + \gamma(T, N)$$

gültig für $v < v_B$ und $v > v_A$

•) $v < v_B, v > v_A$: $P = -\frac{\partial f}{\partial v} = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$

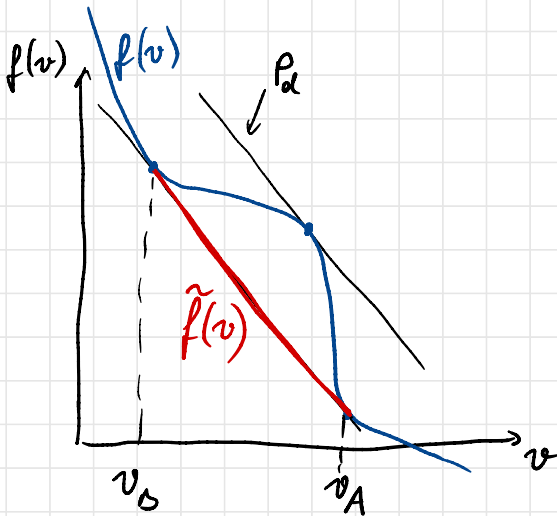
•) für $v_B < v < v_A$: gilt $P = -\frac{\partial f}{\partial v} = P_\alpha(T) = \text{const.}$

$\Rightarrow f(v)$ lineare Fkt. von v

$$\tilde{f}(v) = \alpha f(T, v_A) + (1-\alpha) f(T, v_B)$$

$$\alpha = \frac{v - v_B}{v_A - v_B}, \quad 0 < \alpha < 1$$

$$\Rightarrow P_\alpha = -\frac{\partial \tilde{f}}{\partial v} = -\frac{1}{v_A - v_B} f_A + \frac{1}{v_A - v_B} f_B \Rightarrow (**)$$



in $[v_B, v_A]$ gilt

$$\tilde{f}(v) < f(v)$$

$$\Rightarrow f(v) \dots$$

Gleichgewicht

$\Rightarrow$ in $[v_B, v_A]$: flüssig u. gasförmige Phasen koexistieren mit relat. Anteil α

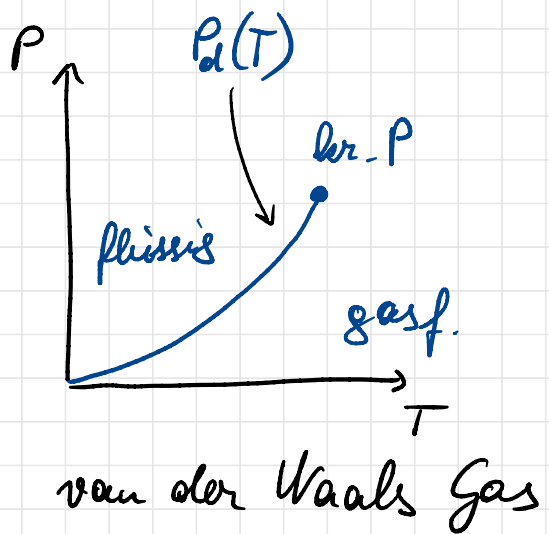
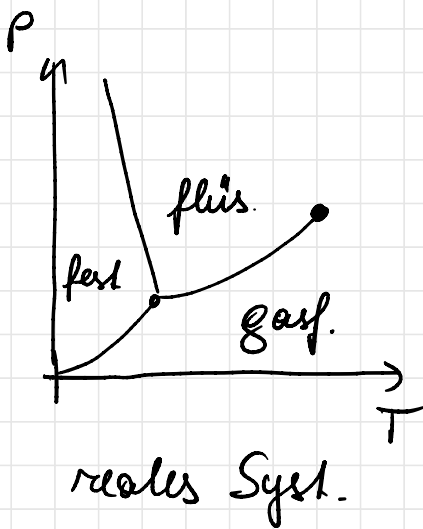
kritischer Punkt:

$P_d(T)$... Dampfdruckkurve im P - T -Diagramm

bei $T = T_{kr}$ gilt $v_A = v_B = v_{kr}$

$\Rightarrow$ Dampfdruckkurve endet!

$\rightarrow$ kritischer Punkt



bei $T = T_{kr}$ ist $v_A = v_B \Rightarrow v = \frac{\partial \mu}{\partial P}$... stetig

$T \geq T_{kr}$: Phasenüberg. 2. Ordnung

haben:

$$v_{kr} = 3b, \quad kT_{kr} = \frac{8a}{27b}, \quad p_{kr} = \frac{a}{27b^2}$$

$\Rightarrow$

es gilt: $\frac{p_{kr} v_{kr}}{kT_{kr}} = \frac{3}{8} = 0,375$ unabh. von a und b !

vgl. realem Gas $\approx 0,23 - 0,31$

v.d.W. Gas gutes Modell für Übergang
flüssig / gasf. bzw. kritischen Punkt
aber: keine feste Phase $\Rightarrow$ für tiefe
Temperaturen ungeeignet