

Seminar zur Theorie der Teilchen und Felder

Van der Waals Theorie

Tobias Berheide

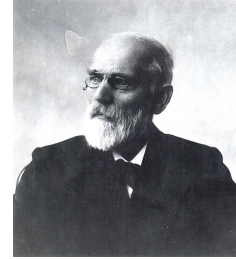
18.11.2009

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 3 |
| 2 | Das Van der Waals Gas | 3 |
| 2.1 | Das ideale Gas | 3 |
| 2.2 | Das Van der Waals Gas | 3 |
| 2.3 | Der kritische Punkt | 5 |
| 2.4 | Das Gesetz der korrespondierenden Zustände | 6 |
| 3 | Phasenübergänge in der Van der Waals Theorie | 8 |
| 3.1 | Die Maxwell-Konstruktion | 8 |
| 3.2 | Die kritischen Exponenten | 9 |
| 3.2.1 | β | 9 |
| 3.2.2 | δ | 11 |
| 3.2.3 | Kompressibilität | 11 |
| 3.2.4 | Wärmekapazität | 13 |
| 3.2.5 | Vergleich der kritischen Exponenten mit experimentellen Werten | 13 |
| 3.3 | Van der Waals Gleichung als Molekularfeldtheorie | 13 |
| 4 | Zusammenfassung | 15 |
| 5 | Literaturverzeichnis | 15 |

1 Einleitung

Johannes Diderik Van der Waals (1837-1923) war ein niederländischer Physiker, der sich mit dem Verhalten von Molekülen befasste. 1873 schlug er im Laufe seiner Doktorarbeit die nach ihm benannte Gastheorie vor. Diese ermöglichte es erstmals, auch Phasenübergänge zu beschreiben. 1910 erhielt er den Nobelpreis für seine Arbeiten über die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten.



J.D. Van der Waals¹

2 Das Van der Waals Gas

2.1 Das ideale Gas

Die Zustandsgleichung für das ideale Gas lautet

$$pV = nRT$$

Hierbei bezeichnet p den Druck, V das Volumen, n die Molzahl, T die Temperatur und R die allgemeine Gaskonstante.

Für sehr stark verdünnte Gase ist diese Zustandsgleichung gut erfüllt. Nimmt aber die Dichte des betrachteten Gases zu, wird die Gleichung ungültig. Der Grund hierfür sind die Idealisierungen, die bei diesem Gasgesetz vorgenommen wurden:

- Die Moleküle besitzen kein Eigenvolumen
- Die Teilchen wechselwirken nicht untereinander

Phasenübergänge lassen sich mit dem idealen Gasgesetz nicht beschreiben, da hierfür Wechselwirkungen zwischen den Teilchen verantwortlich sind.

2.2 Das Van der Waals Gas

Um von dem idealen Gasgesetz zu der Van der Waals Zustandsgleichung zu gelangen, betrachtet man folgenden Ansatz:

$$p_{eff} = \frac{nRT}{V_{eff}}$$

¹Quelle: Wikipedia

V_{eff} : Die Moleküle sind harte Kugeln mit einem minimalen Volumen. Das minimale Volumen eines betrachteten Gases, welches aus N Teilchen besteht, beträgt demnach $V_{\text{min}} = N \times \text{Kugelvolumen}$. Hierbei handelt es sich um eine extensive Größe, das Gasvolumen $V - V_{\text{min}}$ ist proportional zu N . Bezeichnet man die Proportionalitätskonstante mit $\frac{b}{N_A}$, wobei b ein phänomenologischer, gasabhängiger Faktor ist, und N_A die Avogadro-Zahl bezeichnet, so erhält man für das effektive Gasvolumen

$$V_{\text{eff}} = V - \left(\frac{b}{N_A}\right) N = V - nb$$

p_{eff} : Die Gasteilchen wechselwirken miteinander, es existieren anziehende Kräfte zwischen den Molekülen. Die daraus resultierende Druckverminderung setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

- Verringerung des Impulses der Moleküle. Mit erhöhter Anziehungskraft wird die Viskosität erhöht, die Teilchen können sich nicht mehr schnell bewegen.
- Aus dem verringertem Impuls resultiert eine Verringerung der Anzahl der auf die Gefäßwände treffenden Teilchen. In einem Zeitintervall Δt treffen nur die Teilchen auf die Wand, die maximal die Strecke $V \cdot \Delta t$ von der Wand entfernt sind.

Beide Beiträge sind proportional zur Dichte, die Proportionalitätskonstante wird hier mit $\frac{a}{N_A^2}$ bezeichnet, wobei a wieder ein phänomenologischer, gasabhängiger Faktor ist. Somit erhält man für die Druckverminderung:

$$\Delta p = \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \cdot \left(\frac{a}{N_A^2}\right) = \frac{an^2}{V^2}$$

Setzt man nun das effektive Volumen und die Druckverminderung in den Ansatz ein, so erhält man die Van der Waals Zustandsgleichung:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad \Leftrightarrow \quad \left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (1)$$

Mit dieser Zustandsgleichung erhält man das pV-Diagramm, welches in Abb.1 dargestellt ist.

Bei einer Temperatur $T_1 < T_c$ liegt bis zu einem Volumen von V_1 die betrachtete Substanz im flüssigen Zustand vor, zwischen V_1 und V_2 liegt ein Phasenkoexistenzgebiet. Ab dem Volumen V_2 liegt die komplette Substanz gasförmig vor. Je höher die Temperatur ist, desto näher liegen V_1 und V_2 zusammen, wie durch die gestrichelte Linie angedeutet wird. Im kritischen Punkt, bei $T = T_c$, fallen beide Phasen in einem Punkt zusammen. Oberhalb der kritischen Temperatur T_c liegt ein Zustand vor, der als überkritische Phase bezeichnet wird, hier sind die Phasen nicht mehr unterscheidbar.

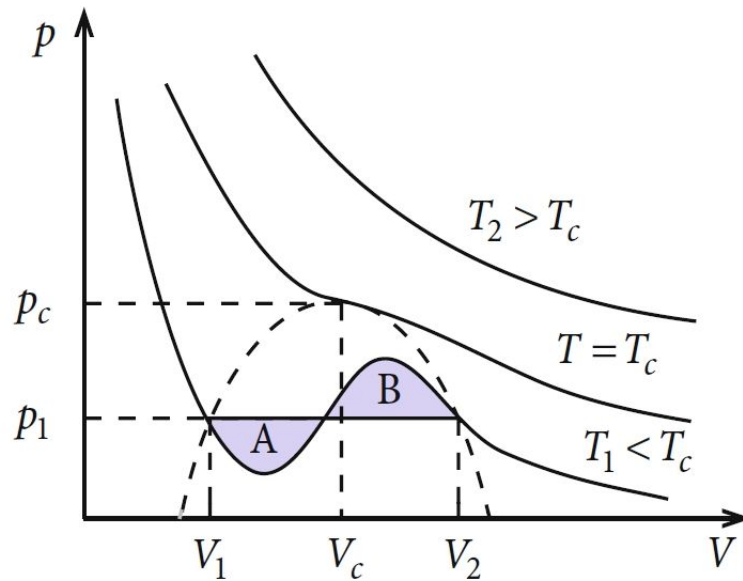


Abbildung 1: Die Isothermen des Van der Waals Gases [2]

2.3 Der kritische Punkt

Um den kritischen Punkt zu berechnen, formen wir die Van der Waals Zustandsgleichung (1) ein wenig um:

$$V^3 - V^2\left(nb + \frac{nRT}{p}\right) + V\frac{an^2}{p} - ab\frac{n^3}{p} = 0$$

Im kritischen Punkt gilt $V = V_c$, deswegen können wir für einen Koeffizientenvergleich Folgendes ansetzen:

$$(V - V_c)^3 = V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3 = 0$$

Der Vergleich in den Potenzen von V ergibt drei Gleichungen:

$$-3V_c = -\left(b + \frac{RT_c}{p_c}\right) \quad (2)$$

$$3V_c^2 = \frac{a}{p_c} \quad (3)$$

$$-V_c^3 = -\frac{ab}{p_c} \quad (4)$$

Dieses Gleichungssystem mit drei Gleichungen für drei Variablen ist einfach zu lösen, so dass wir für die kritischen Daten erhalten:

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad RT_c = \frac{8a}{27b}$$

Experimentell lassen sich p_c , V_c und T_c bestimmen, so dass die kritischen Daten genutzt werden können, um die phänomenologischen Parameter a und b zu bestimmen.

In Abb.2 sind diese für einige Fluide aufgelistet. Wie man erkennt, ist a sehr stark von dem betrachteten Fluid abhängig. Für Wasser z.B beträgt er $a = 5,464 \frac{l^2 atm}{mol^2}$, was damit zusammenhängt, dass im Wasser die sogenannte Wasserstoffbrückenbindungen auftreten, welche eine relativ starke Wechselwirkung darstellen. Im Gegensatz dazu hat Helium, welches zu den Edelgasen gehört, sehr geringe Wechselwirkungen, hier beträgt $a = 0,03412 \frac{l^2 atm}{mol^2}$.

Der Parameter b variiert deutlich weniger von Fluid zu Fluid, das minimale Volumen liegt für alle Substanzen in der gleichen Größenordnung.

| Fluid | a ($l^2 atm mol^{-2}$) | b ($l mol^{-1}$) | $Z_c = P_c V_c / RT_c$ |
|--|----------------------------|----------------------|------------------------|
| Water, H ₂ O | 5·464 | 0·0305 | 0·230 |
| Sulphur dioxide, SO ₂ | 6·714 | 0·0564 | 0·269 |
| Ethylene, C ₂ H ₄ | 4·471 | 0·0571 | 0·270 |
| Acetylene, C ₂ H ₂ | 4·390 | 0·0514 | 0·274 |
| Carbon dioxide, CO ₂ | 3·592 | 0·0427 | 0·275 |
| Ethane, C ₂ H ₆ | 5·489 | 0·0638 | 0·285 |
| Xenon, Xe | 4·194 | 0·0511 | 0·288 |
| Methane, CH ₄ | 2·253 | 0·0428 | 0·290 |
| Nitrogen, N ₂ | 1·390 | 0·0391 | 0·291 |
| Argon, Ar | 1·345 | 0·0322 | 0·291 |
| Oxygen, O ₂ | 1·370 | 0·0318 | 0·292 |
| Carbon monoxide, CO | 1·485 | 0·0399 | 0·294 |
| Hydrogen, H ₂ | 0·2444 | 0·0266 | 0·304 |
| Helium, ⁴ He | 0·03412 | 0·0237 | 0·308 |
| van der Waals theory | — | — | 0·375 |

Abbildung 2: Van der Waals-Parameter für einige Gase [1]

2.4 Das Gesetz der korrespondierenden Zustände

Da die kritischen Parameter von a und b abhängig sind und somit substanzabhängig sind, lassen sich die kritischen Parameter so kombinieren, dass eine Relation resultiert, die völlig unabhängig von den phänomenologischen Parametern ist:

$$Z_c \equiv \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad (5)$$

In der letzten Spalte von Abb.2 ist diese sogenannte Kompressibilität für einige Fluide aufgelistet. Es zeigt sich, dass alle experimentellen Werte kleiner sind als das theoretische $Z = \frac{3}{8}$. Auf ähnliche Weise lässt sich auch eine Van der Waals Gleichung erzeugen, die universelle Gültigkeit besitzen sollte. Durch Einsetzen der reduzierten Variablen

$$\pi = \frac{p}{p_c} \quad \Phi = \frac{V}{V_c} \quad \tau = \frac{T}{T_c}$$

in die Van der Waals Gleichung (1) erhält man die Van der Waals Gleichung der korrespondierenden Zustände:

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right)(3\phi - 1) = 8\tau \quad (6)$$

Man sagt, dass zwei Fluide, die die gleichen Werte für π , ϕ und τ besitzen, sich in korrespondierenden Zuständen befinden.

In Abb.3 sind die Kompressibilitäten Z einiger Fluide gegen den reduzierten Druck aufgetragen. Obwohl die Van der Waals Gleichung nicht erfüllt ist, also $Z \neq \frac{3}{8}$ ist, sieht man, dass sämtliche Messwerte in der Nähe der durchgezogenen Linien liegen. Diese werden von der Van der Waals Gleichung der korrespondierenden Zustände für die verschiedenen reduzierten Temperaturen τ vorhergesagt.

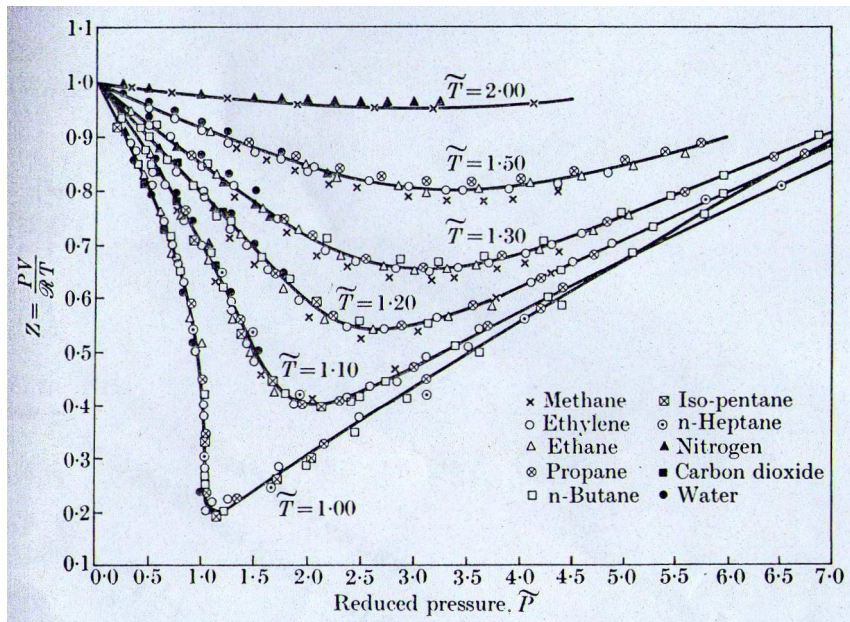


Abbildung 3: Kompressibilität Z gegen den reduzierten Druck [1]

3 Phasenübergänge in der Van der Waals Theorie

3.1 Die Maxwell-Konstruktion

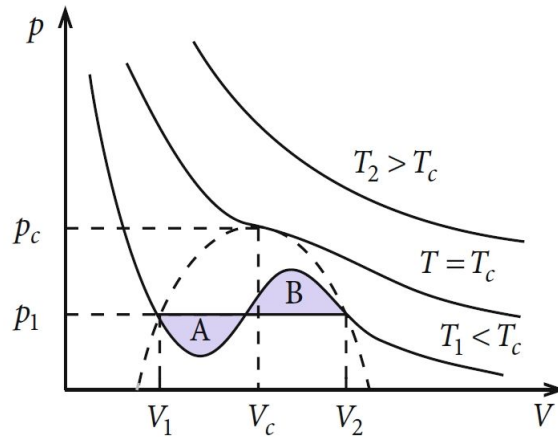


Abbildung 4: Maxwellkonstruktion für $T < T_c$ [2]

Bei der Van der Waals Gleichung (1) taucht ein instabiler Bereich auf, in dem die Kompressibilität kleiner null ist:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0$$

In diesem würde ein Vergrößern des Volumens zu einer Zunahme des Druckes führen. Hier verlieren die Van der Waals Isothermen ihre Gültigkeit. Dieser Fehler resultiert aus der impliziten Annahme, dass in diesem Bereich eine einzige Phase vorliegt. Hier findet aber der Phasenübergang von der flüssigen zur gasförmigen Phase statt. Ein Zuführen von Wärme lässt Flüssigkeit bei konstanter Temperatur verdampfen, erst wenn sich die komplette Substanz im gasförmigen Zustand befindet, steigt die Temperatur. Während des Verdampfens bleibt der Druck konstant, der erreichte Druck wird als Dampfdruck bezeichnet. Somit verläuft im Bereich des Phasenübergangs die Isotherme parallel zur x-Achse (siehe Abb.4)

Im Gleichgewicht der Phasen müssen die chemischen Potentiale gleich sein:

$$\mu_f(T, p) = \mu_g(T, p)$$

Hier können wir die Gibbs-Duhem-Relation benutzen:

$$G(T, p, N) = \sum_{j=1}^{\alpha} \mu_j N_j$$

Da die Teilchenanzahl N konstant bleibt, vereinfacht sich diese, so dass wir das Gleichgewicht der chemischen Potentiale in ein Gleichgewicht der Gibbs'schen freien Enthalpie G umschreiben können, welche sich wiederum durch die freie Energie F ausdrücken lässt:

$$G = U - TS + pV = F + pV$$

Stellt man die erhaltene Gleichung um, so erhält man die Gleichung

$$F_1 - F_2 = p(V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} p dV ,$$

welche eine einfache anschauliche Bedeutung hat: Die Flächen A und B müssen gleich groß sein.

3.2 Die kritischen Exponenten

Die kritischen Exponenten sind auf bestimmten Wegen definiert. Diese Wege sind in Abb.5 dargestellt.

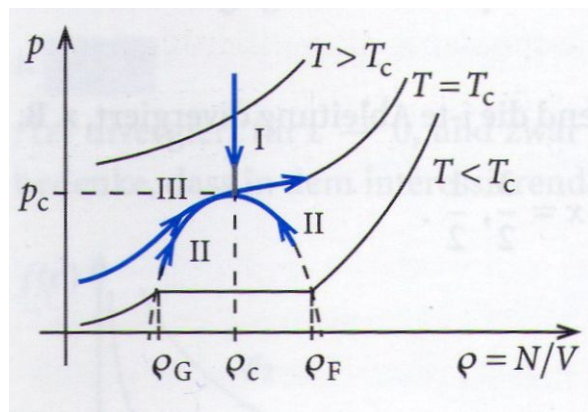


Abbildung 5: Wege für die Definition der kritischen Exponenten [2]

3.2.1 β

Der kritische Exponent β bestimmt das Verhalten des Ordnungsparameters. Der Ordnungsparameter ist eine Variable, die nur in einer der am Phasenübergang beteiligten Phasen ungleich null ist. Das Auftreten des Ordnungsparameters kündigt einen Phasenübergang an.

Beim realen Gas ist es die Dichtedifferenz $\Delta\rho = \rho_F - \rho_G$. Die Definition für β lautet:

$$\frac{\Delta\rho}{2\rho_c} \sim B(-\epsilon)^\beta \quad (\text{Weg II, } T < T_c)$$

Dabei dient $2\rho_c$ der Normierung, damit die kritische Amplitude B von der Größenordnung 1 ist und nur wenig von System zu System variiert.

Zur Berechnung von β müssen wir zuerst die Van der Waals Gleichung in eine Form bringen, die von ϵ abhängig ist, wobei ϵ das Annähern an die kritische Temperatur beschreibt. Dazu erweitern wir die Van der Waals Gleichung der korrespondierenden Zustände (6) mit den folgenden Größen:

$$p_r = \pi - 1 = \frac{p}{p_c} - 1 \quad V_r = \phi - 1 = \frac{V}{V_c} - 1 \quad \epsilon = \tau - 1 = \frac{T}{T_c} - 1$$

Wir erhalten:

$$\left((p_r + 1) + \frac{3}{(v_r + 1)^2} \right) (3(v_r + 1) - 1) = 8(\epsilon + 1)$$

Erweitern mit $(v_r + 1)^2$, Ausmultiplizieren und Sortieren liefert:

$$p_r (2 + 7v_r + 8v_r^2 + 3v_r^3) = -3v_r^3 + 8\epsilon (1 + 2v_r + v_r^2) \quad (7)$$

Um hieraus p_r zu eliminieren, kann man in erster Näherung $v_r \rightarrow 0$ setzen, wir erhalten $p_r = 4\epsilon$, was wir wieder in (7) einsetzen. Ausmultiplizieren und Sortieren liefert:

$$0 = v_r (v_r^2 + 8v_r\epsilon + 4\epsilon)$$

Die möglichen Lösungen sind $v_r = 0$ und $v_r^\pm = -4\epsilon \pm 2\sqrt{-\epsilon}\sqrt{1 - 4\epsilon}$. Wir unterscheiden 2 Fälle:

$$T \gtrsim T_c \Leftrightarrow \epsilon \gtrsim 0:$$

Die einzige mögliche Lösung ist $v_r = 0$, da v_r^\pm komplex ist.

$$T \lesssim T_c \Leftrightarrow \epsilon \lesssim 0:$$

Hier ist $v_r = 0$ instabil, da hier der Bereich ist, in dem die Kompressibilität kleiner null ist. Als Lösung bleibt $v_r^\pm = -4\epsilon \pm 2\sqrt{-\epsilon}\sqrt{1 - 4\epsilon} \sim \pm 2\sqrt{-\epsilon}$

Zur Berechnung des kritischen Exponenten β verwenden wir noch $\rho^{(\pm)} = \frac{N}{V^{(\pm)}}$ und die Definition von v_r :

$$\frac{\Delta\rho}{2\rho_c} = \frac{1}{2} \frac{\rho^- - \rho^+}{\rho_c} = \frac{1}{2} \left(\frac{V_c}{v^-} - \frac{V_c}{v^+} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{v_r^- + 1} - \frac{1}{v_r^+ + 1} \right) \approx \frac{1}{2} (v_r^+ - v_r^-) = 2\sqrt{-\epsilon}$$

Somit erhalten wir als kritischen Exponenten $\beta = \frac{1}{2}$ und als kritische Amplitude $B = 2$.

3.2.2 δ

Der kritische Exponent δ entspricht in etwa dem Grad der Funktion der kritischen Isotherme, je größer δ ist, desto flacher ist sie. Definiert ist er durch:

$$\frac{p-p_c}{p_c^{(0)}} \sim D \left| \frac{p}{p_c} - 1 \right|^\delta \text{sign}(\rho - \rho_c)$$

Dabei ist $p_c^{(0)} = n \frac{RT_c}{V_c} = \frac{8}{3} p_c$ der Druck des idealen Gases bei $\rho = \rho_c$ und $T = T_c$, wobei die Kompressibilität (5) $Z = n \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$ verwendet wurde.

Zunächst berechnen wir aus (7) den Druck p_r , wobei wegen $T = T_c$ $\epsilon = 0$ gilt:

$$p_r = -3v_r^3 (2 + 7v_r + 8v_r^2 + 3v_r^3)^{-1} \approx -\frac{3}{2} v_r^3 \left(1 - \frac{7}{2} v_r + 0(v_r^2)\right)$$

Der genäherte Ausdruck gilt für kleine v_r . Damit können wir nun die linke Seite der Definition berechnen:

$$\frac{p-p_c}{p_c^{(0)}} = \frac{3}{8} \left(\frac{p}{p_c} - 1 \right) = \frac{3}{8} p_r \approx -\frac{9}{16} v_r^3 \left(1 - \frac{7}{2} v_r + 0(v_r^2)\right)$$

Für die rechte Seite gilt mit der Definition für v_r :

$$\frac{p}{p_c} - 1 = \frac{V_c}{V} - 1 = \frac{1}{v_r+1} - 1 = \frac{-v_r}{v_r+1} \approx -v_r (1 - v_r + 0(v_r^2))$$

Setzt man nun $p \rightarrow p_c$, woraus $v_r \rightarrow 0$ folgt, so kann man die linke und die rechte Seite der Definition vergleichen. Damit erhalten wir

$$D = \frac{9}{16} \quad \delta = 3$$

3.2.3 Kompressibilität

Der Kehrwert der Kompressibilität entspricht der Steigung im $p\rho$ -Diagramm. Demnach divergiert die Kompressibilität κ_T für $T = T_c$. Vereinbarungsgemäß sind die kritischen Exponenten stets positiv:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_{T_c}^{(0)}} \sim \begin{cases} C' (-\epsilon)^{-\gamma'} & \text{Weg II, } T \lesssim T_c, \quad \rho = \rho_{G,F} \\ C \epsilon^{-\gamma} & \text{Weg I, } T \gtrsim T_c, \quad \rho = \rho_c \end{cases}$$

Dabei ist $\kappa_{T_c}^{(0)}$ die Kompressibilität des idealen Gases bei $T = T_c$:

$$\kappa_{T_c}^{(0)} = \frac{1}{p_c^{(0)}} = \frac{V_c}{nRT_c} = \frac{3}{8} \frac{1}{p_c}$$

Hier wurde wieder die Kompressibilität Z (5) verwendet. Schreibt man die Kompressibilität $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ auf die kritischen Größen um, wobei man die Definitionen für v_r und p_r verwendet, so erhält man $\kappa_T = -\frac{V_c}{p_c} \left(\frac{\partial v_r}{\partial p_r} \right)$, so dass insgesamt für das Van der Waals Gas folgt:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_{T_c}^{(0)}} = -\frac{3}{8} \frac{1}{v_r + 1} \left(\frac{\partial v_r}{\partial p_r} \right)_T \quad (8)$$

Wegen $\left(\frac{\partial v_r}{\partial p_r} \right) = \frac{1}{\left(\frac{\partial p_r}{\partial v_r} \right)}$ können wir (7) verwenden:

$$\left(\frac{\partial p_r}{\partial V_r} \right) = \frac{-9V_r^2 + 16\epsilon(1 + V_r)}{2 + 7V_r + 8V_r^2 + 3V_r^3} - \frac{[-3V_r^3 + 8\epsilon(1 + 2V_r + V_r^2)](7 + 16V_r + 9V_r^2)}{(2 + 7V_r + 8V_r^2 + 3V_r^3)^2} \quad (9)$$

Hier unterscheidet man nun zwei Fälle:

1: Für $\rho = \rho_c \Rightarrow v_r = 0$ ($T \gtrsim T_c$) Wegen $v_r = 0$ folgt aus (9):

$$\left(\frac{\partial p_r}{\partial V_r} \right) = -6\epsilon$$

Somit gilt für die Kompressibilität:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_{T_c}^{(0)}} = \frac{4}{9}\epsilon^{-1}$$

$$\Rightarrow \gamma = 1, \quad C = \frac{4}{9}$$

2: Für $T \gtrsim T_c$ gilt wegen $v_r^\pm \sim \pm 2\sqrt{-\epsilon} \Rightarrow v_r^2 = -4\epsilon$:

$$\left(\frac{\partial p_r}{\partial V_r} \right) = 12\epsilon$$

Da wir wieder T gegen T_c laufen lassen, gilt auch hier wieder:

$$\frac{1}{v_r + 1} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} 1$$

Damit folgt für die Kompressibilität:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_{T_c}^{(0)}} = \frac{2}{9}\epsilon^{-1}$$

$$\Rightarrow \gamma' = 1, \quad C' = \frac{2}{9} = \frac{1}{2}C$$

Wir erkennen, dass die kritische Amplitude C doppelt so groß ist wie C' . Für $T < T_c$ gehen die Dichte und die Temperatur in die Kompressibilität ein. Oberhalb des kritischen Punktes liegt nur eine Phase vor, die Dichte ist konstant, somit geht nur die Temperatur ein.

3.2.4 Wärmekapazität

Die Definition für die Wärmekapazitäten lautet:

$$C_V \sim \begin{cases} A'(-\epsilon)^{-\alpha'} & \text{Weg II, } T \lesssim T_c, \quad \rho = \rho_{G,F} \\ A\epsilon^{-\alpha} & \text{Weg I, } T \gtrsim T_c, \quad \rho = \rho_c \end{cases}$$

Hier führt die Berechnung auf Diskontinuitäten, deswegen gilt hier:

$$\alpha = \alpha' = 0$$

3.2.5 Vergleich der kritischen Exponenten mit experimentellen Werten

In der nachfolgenden Tabelle sind die berechneten kritischen Exponenten sowie experimentelle Werte gegenübergestellt:

| | Van der Waals Theorie | Experiment |
|-------------------|-----------------------|--------------|
| β | 0,5 | 0,35 = ±0,02 |
| γ, γ' | 1 | 1,3 |
| δ | 3 | 4 bis 5 |
| α | 0 | ≈ 0 |

Zwar lassen sich mit der Van der Waals Zustandsgleichung Phasenübergänge beschreiben, wie auch an den auftretenden kritischen Exponenten erkennbar ist, aber im Vergleich mit experimentellen Werten zeigen sich Abweichungen. Diese Abweichungen lassen sich mit der *Molekularfeldtheorie* erklären.

3.3 Van der Waals Gleichung als Molekularfeldtheorie

In der Molekularfeldtheorie werden die Wechselwirkungen der einzelnen Teilchen untereinander zu einem resultierenden Potential zusammengefasst, in dem die Teilchen unabhängig voneinander interagieren können. Diese Potentiale sind im Allgemeinen sehr langreichweitig und sehr klein in der Wirkung. Somit können diese die unterschiedlich starken Wechselwirkungen zwischen den Teilchen in realistischen Modellen nicht wiedergeben.

In der Abb.3.3 (a) ist ein sehr vereinfachtes resultierendes Potential dargestellt. Der linke Teil gibt das minimale Volumen der *hardcore* Moleküle wieder, die Moleküle können einen gewissen Abstand r_0 nicht unterschreiten. Bei größerem Abstand wirkt das langreichweitige, konstante Potential \bar{u} :

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ \bar{u} & r > r_0 \end{cases}$$

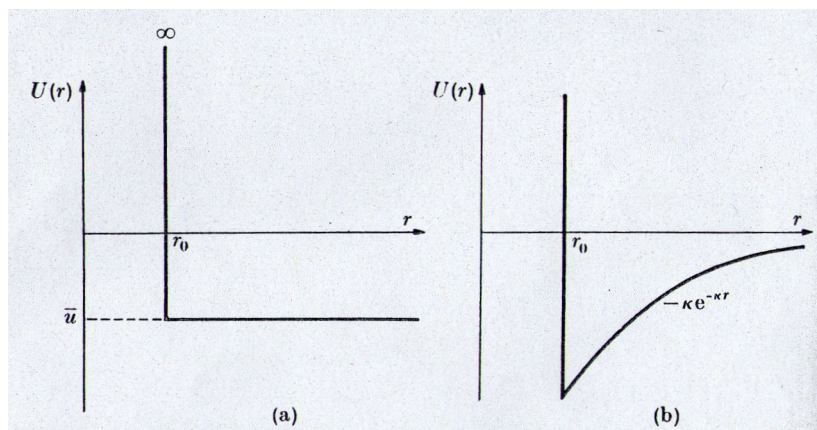


Abbildung 6: (a) Vereinfachtes Paarwechselwirkungspotential $U(r)$, (b) Potential für Systeme, welche für $\kappa \rightarrow 0$ in das van der Waals Gas übergehen [1]

Reif zeigte 1965, dass sich die Van der Waals Zustandsgleichung hieraus ableiten lässt. Dazu berechnet man die kanonische Zustandssumme

$$Z_N = \left\{ \int dpdq e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + U(r) \right)} \right\}^N$$

Hier faktorisiert das Integral wegen der fehlenden Teilchenwechselwirkungen über die Impulse aus. Da das Volumen unabhängig von den Impulsen ist, und sich der Druck eines Gases aus der kanonischen Zustandssumme über Differentiation nach dem Volumen berechnet, führen wir nur die Ortsintegration aus:

$$Z_N \sim \{ V_{ex} e^{-\infty} + (V - V_{ex}) e^{\beta \bar{u}} \}^N = \{ (V - V_{ex}) e^{\beta \bar{u}} \}^N$$

Der Druck berechnet sich über:

$$P = kT \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right\} = NkT \frac{\partial}{\partial V} \{ \ln(V - V_{ex}) - \beta \bar{u} \}$$

Dazu definieren wir noch wie üblich das minimale Molekylvolumen zu $V_{ex} = nb$. Setzt man noch $\bar{u} = -\frac{an^2}{NV}$, so folgt für den Druck:

$$P = NkT \left\{ \frac{1}{V-nb} - \beta \frac{an^2}{NV^2} \right\} = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

Dies ist aber genau die Van der Waals Zustandsgleichung wie in Gleichung (1). Damit ist gezeigt, dass sich die Zustandsgleichung aus diesem sehr stark vereinfachten Potential berechnen lässt.

Ein besseres Model, wie es das Potential in Abb.3.3 (b) darstellt, wurde von Kac,

Uhlenbeck und Hemmer (1963) berechnet. Für den Grenzwert $\kappa \rightarrow 0$ geht dieses Potential wieder in ein sehr langreichweitiges, sehr schwaches Potential über. Somit geht die erhaltene Zustandsgleichung im Grenzwert in erster Linie wieder in die Van der Waals Zustandsgleichung über. Hier besteht allerdings der Vorteil, dass es keine instabilen Bereiche gibt, also die Maxwell-Konstruktion überflüssig wird.

4 Zusammenfassung

Die Van der Waals-Zustandsgleichung war das erste Modell, welches Phasenübergänge beschreiben konnte. Die Zustandsgleichung der korrespondierenden Zustände zeigte sehr große Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten. Anders war es bei den kritischen Exponenten, welche zwar die richtige Tendenz zeigten, aber teilweise noch sehr stark abwichen. Diese Abweichungen lassen sich mit Hilfe der Molekularfeldtheorie erklären. Hier lieferten bessere Potentiale realistischere Modelle.

5 Literaturverzeichnis

- [1] H.E. Stanley: Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford University Press, Oxford, 1971
- [2] W. Nolting: Grundkurs Theoretische Physik, Band 4, Springer, Berlin, 2005
- [3] W. Nolting: Grundkurs Theoretische Physik, Band 6, Springer, Berlin, 2007