

3.2 Van der Waals-Gas [TF37]

Ausgangslage: Im Kapitel 2.1 haben wir die van der Waals-Gleichung für ein verdünntes klassisches Gas hergeleitet (vgl. Seite 7):

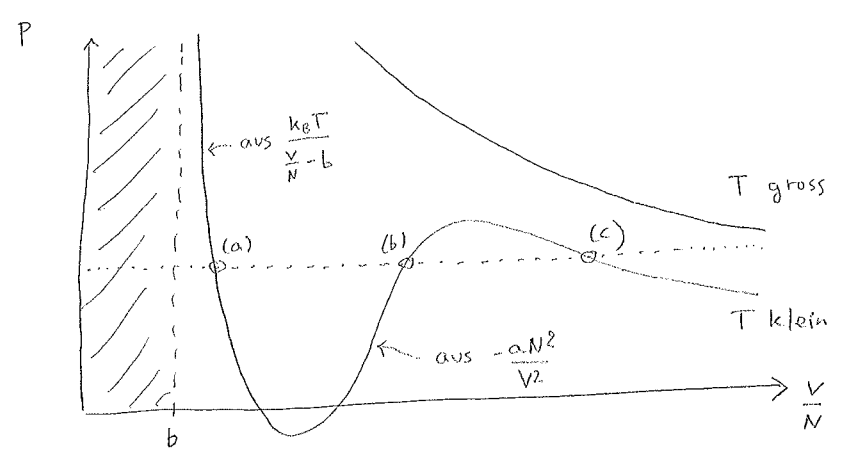
$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right) \left(\frac{V}{N} - b\right) \approx k_B T.$$

Erstaunderlicherweise beschreibt diese Gleichung viel mehr als ein verdünntes Gas, nämlich auch einen Phasenübergang der ersten Ordnung in eine flüssige Phase sowie einen kritischen Punkt der zweiten Ordnung. Für die Phasenübergänge ist die Beschreibung nicht quantitativ korrekt, trotzdem qualitativ interessant.

Phasendiagramm: Normalerweise würde ein Phasendiagramm in der (T, p)-Ebene skizziert (vgl. Seite 29). In der van der Waals-Gleichung taucht aber eine weitere Variable auf, nämlich V/N. Wir fixieren vorerst T zu verschiedenen Werten, und plotten das Ergebnis als Funktion von V/N:

$$p = \frac{k_B T}{\frac{V}{N} - b} - \frac{a N^2}{V^2}$$

divergiert als $\frac{V}{N} \rightarrow b^+$
negativ und gross bei kleinem V/N, aber bleibt endlich wenn $\frac{V}{N} \rightarrow b^+$



Wenn wir eine niedrige Temperatur T wählen, und p den Wert der gestrichelten Linie hat, gibt es anscheinend drei mögliche Werte von $\frac{V}{N}$. Welche Phasen sind diese?

- (a) $\frac{V}{N}$ minimal, d.h. die Materie ist so dicht wie möglich \Rightarrow Flüssigkeit
- (b) $\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T > 0 \Rightarrow$ mechanisch instabil: Minderung des Drucks ($dp < 0$) führt zum Kollaps ($dV < 0$) [vgl. Seite 20]. Dies ist also keine physikalische Phase.
- (c) $\frac{V}{N}$ maximal \Rightarrow Gas.

Maxwell-Konstruktion: Auch wenn wir zwei mögliche Lösungen gefunden haben, (a) und (c), ist normalerweise eine davon „metastabil“, d.h. überhitzte Flüssigkeit oder unterkühltes Gas. Nur bei einem bestimmten Druck p_d sind die zwei Phasen im Gleichgewicht.* Dieser „kritische“ Wert ist was auf einem Phasendiagramm wie auf Seite 29 gezeigt wird. Der kritische Wert kann mit der Maxwell-Konstruktion bestimmt werden.

* Die Bezeichnung „ p_d “ steht für die „Dampfdruckkurve“.

Ausgangspunkt (Seite 29): im Gleichgewicht gilt

$$G(T, p, N) = N \mu_{(a)}(T, p) = N \mu_{(c)}(T, p).$$

Aber was ist $\mu(T, p)$? Trick: benutze auch ein anderes Potential, $F = E - TS = -pV + \mu N = -pV + G$, um alles mit p, V ausdrücken zu können. Aus den Differenzialen $dF = -SdT - p dV + \mu dN$, $dG = -SdT + V dp + \mu dN$ folgt $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$. Folglich gilt

$$G_{(a)} = G_{(c)}$$

$$\Leftrightarrow F_{(a)} + pV_{(a)} = F_{(c)} + pV_{(c)}$$

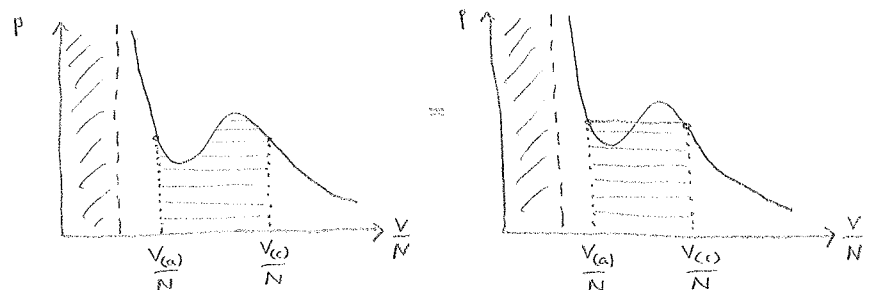
$$\Leftrightarrow F_{(a)} - F_{(c)} = p [V_{(c)} - V_{(a)}]$$

$$-\left[F_{(c)} - F_{(a)} \right] = - \int_{V_{(a)}}^{V_{(c)}} dV \frac{\partial F}{\partial V} = \int_{V_{(a)}}^{V_{(c)}} dV p$$

Wir können beide Seiten noch durch N dividieren

$$\Rightarrow \int_{V_{(a)}/N}^{V_{(c)}/N} d\left(\frac{V}{N}\right) p = p \left[\frac{V_{(c)}}{N} - \frac{V_{(a)}}{N} \right].$$

Graphische Interpretation:



In Worten: p soll so gewählt werden, dass die Fläche unter der p -Kurve gleich der Fläche unter dem Viereck ist.

Bemerkung: die Maxwell-Konstruktion wird nur bei niedrigen Temperaturen gebraucht ($T < T_c$), sonst ist die Beziehung zwischen p, T und $\frac{V}{N}$ eindeutig.

Latente Wärme: Wenn wir uns bei $T < T_c$ befinden, ist $\frac{V}{N} = \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial p}$ laut der Maxwell-Konstruktion unstetig. Es geht also um einen Phasenübergang der ersten Ordnung (vgl. Seite 29). Ein solcher Phasenübergang besitzt eine latente Wärme bzw. Umwandlungsenthalpie (vgl. STI, Seite 48), die im praktischen Verlauf des Phasenübergangs eine wichtige Rolle spielen kann (vgl. Aufgabe 2 auf Übungsblatt 9).

Zur Erinnerung: $H = E + pV = TS + \mu N = TS + G$,
 $dH = TdS + Vdp + \mu dN$.

Wärmezufuhr ist $dQ = TdS$ (vgl. 1. Hauptsatz).

Bei konstanten T, p, N folgt

$$L := \Delta Q = \int dQ = \int TdS \stackrel{\substack{\uparrow \\ dp = dN = 0}}{=} \int dH = \Delta H.$$

Weil G kontinuierlich ist, erhält man dasselbe aus $H = TS + G$:

$$\Delta H = \Delta(TS) \stackrel{\substack{\uparrow \\ \Delta G = 0}}{=} T \Delta S \stackrel{\substack{\uparrow \\ T = \text{const.}}}{=} \Delta Q.$$

Zusammengefasst ist $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ diskontinuierlich, $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$, wie es bei einem Phasenübergang der ersten Ordnung zu erwarten ist.

Wie bestimmt man L in der Praxis?

Eine Möglichkeit ist die Clausius-Clapeyron-Gleichung (vgl. STI, Seite 48):

$$\frac{dp_a(T)}{dT} = \frac{\Delta(H/N)}{T \Delta(V/N)},$$

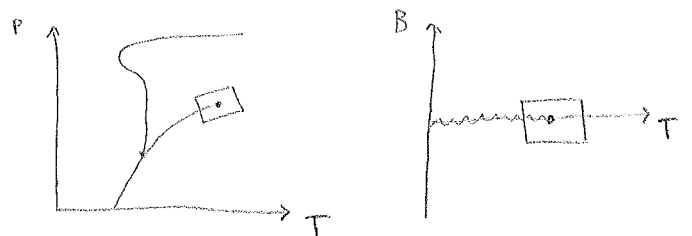
wobei $p_a(T)$ und $\Delta(\frac{V}{N})$ aus der Maxwell-Konstruktion folgen. Dies ergibt

$$\Delta H = N \Delta\left(\frac{V}{N}\right) T \frac{dp_a(T)}{dT}.$$

Wenn $T \rightarrow T_c^-$, läuft $\Delta(\frac{V}{N})$ gegen null, während $dp_a(T)/dT$ endlich bleibt (vgl. Aufgabe 2 auf Übungsblatt 10). Deshalb verschwindet ΔH als $T \rightarrow T_c^-$.

Kritischer Punkt: Das Verhalten des Systems in der Nähe des kritischen Punkts $T=T_c$, $p=p_c(T_c)$ ist theoretisch gesehen sehr interessant, und hat Anlass zu vielen einflussreichen Entwicklungen gegeben (u.a. Skalierungshypothese, Renormierungsgruppe, Kontinuumslimit von Gitterfeldtheorien, konforme Feldtheorien,...). Einige Aspekte werden noch im Kapitel 3.3 diskutiert (vgl. Seite 10), hier aber ein paar erste Bemerkungen.

- * physikalische Größen weisen ein kritisches Verhalten auf, z.B. $\Delta\left(\frac{V}{N}\right) \stackrel{T \rightarrow T_c}{\approx} C(T_c - T)^\beta$, wobei der kritische Exponent β eine transzendente Zahl ist.
- * die Zustandsgleichung des van der Waals-Gases liefert eine Vorhersage für das kritische Verhalten, z.B. $\beta = \frac{1}{2}$ (vgl. Aufgabe 2 auf Übungsblatt 10), allerdings ist dies nicht physikalisch korrekt.
- * ein sehr wichtiger Begriff ist die Universalität: in der Nähe des kritischen Punkts werden Korrelationslängen von Fluktuationen unendlich. Deshalb spielen mikroskopische Details, wie die Form von Wechselwirkungen, keine Rolle. Die kritischen Exponenten hängen nur von sehr allgemeinen Charakteristika des Systems ab, wie die Raumdimension d und die vorhandenen Symmetrien.
- * folglich ist es verständlich, dass die Phasendiagramme auf Seite 29 in der Nähe des kritischen Punkts ähnlich aussehen:



In der Tat gehört der kritische Punkt vom Wasser (sowie der von anderen Gas-Flüssigkeit-Phasenübergängen) der Universalitätsklasse des 3d Ising-Modells an, und hat genau dieselben kritischen Exponenten, z.B. $\beta \approx 0.32642$.