

IV.2 Nicht-ideale Gase

Während sich reale Gase im verdünnten Regime in guter Näherung als ideale Gase verhalten, treten bei höheren Dichten wichtigere Abweichungen vom Modell auf. In diesem Abschnitt wird zunächst eine allgemeine Parametrisierung für die Beschreibung der Eigenschaften solcher realen Gase dargestellt (§ IV.2.1). Dann wird in § (IV.2.2) das Modell des van der Waals^(ab)-Fluids eingeführt, das sowohl den gasförmigen als auch den flüssigen Zustand beschreiben kann.

IV.2.1 Virialentwicklung

Für ein beliebiges thermodynamisches System mit Volumen \mathcal{V} und Molzahl n wird das *molare Volumen* durch $v \equiv \mathcal{V}/n$ definiert. Mit dessen Hilfe lässt sich die Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases als

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$$

umschreiben.

Im Fall eines realen klassischen Gases wird die Zustandsgleichung als eine Entwicklung in Potenzen von $1/v$ geschrieben:

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v} \left[1 + \frac{B_2(T)}{v} + \frac{B_3(T)}{v^2} + \dots \right]. \quad (\text{IV.11})$$

Diese Reihenentwicklung wird *Virialentwicklung* genannt und $B_2(T)$, $B_3(T)$... werden jeweils als zweiter, dritter... *Virialkoeffizient* bezeichnet. Diese Koeffizienten hängen von den mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen der Gasmoleküle ab, können aber auf der makroskopischen Ebene phänomenologisch ermittelt werden.

^(ab)J. D. VAN DER WAALS, 1837–1923

IV.2.2 Van der Waals-Fluid

Anstatt die mechanische Zustandsgleichung durch eine Virialentwicklung zu bestimmen, wird sie manchmal in geschlossener Form angegeben. Dabei kann die entsprechende Gleichung mikroskopisch schlecht oder gar nicht begründet sein, obwohl sie eine gute makroskopische Beschreibung darstellt. Hier wird das durch van der Waals eingeführte einfache, jedoch fruchtbare Beispiel einer solchen Zustandsgleichung dargelegt.

IV.2.2 a Allgemeines van der Waals-Fluid

Die *van der Waals-Zustandsgleichung* für nicht-ideale Gase sowie für Flüssigkeiten, die zusammen als *Fluide* bezeichnet werden, lautet

$$\mathcal{P} = \frac{nRT}{\mathcal{V} - nb} - \frac{n^2 a}{\mathcal{V}^2} = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (\text{IV.12})$$

Das „Kovolumen“ b entspricht dem (molaren) Volumen, das durch die einzelnen Moleküle besetzt wird, und stellt somit eine untere Schranke für das Volumen eines Mols des makroskopischen Systems dar: $v > b$. Außerdem beschreibt der „Binnendruck“ oder „Kohäsionsdruck“ a eine Verminderung (im Vergleich zum Fall eines idealen Gases) des Drucks, die durch anziehende Wechselwirkungen zwischen den Molekülen verursacht wird. Dabei sind a und b nicht universell, sondern hängen vom betrachteten Fluid ab.

Bemerkungen:

* Aus der Zustandsgleichung (IV.12) lassen sich die Virialkoeffizienten für das van der Waals-Fluid einfach herleiten:

$$B_2(T) = b - \frac{a}{RT}, \quad B_k(T) = b^{k-1} \text{ für } k \geq 3.$$

* Das Kovolumen b ist nicht unbedingt gleich \mathcal{N}_A mal dem Eigenvolumen eines Moleküls, sondern kann größer sein, wenn ein Molekül die Anwesenheit anderer Moleküle in sein Umgebung ausschließt.

Die Gleichung (IV.12) alleine reicht nicht aus, um das thermodynamische System vollständig zu beschreiben. Dazu ist noch die Angabe einer kalorischen Zustandsgleichung

$$\frac{1}{T} = f\left(\frac{U}{N}, \frac{\mathcal{V}}{N}\right) \quad (\text{IV.13})$$

nötig, um die Gibbs–Duhem-Gleichung (IV.4) ohne unbekannte Konstante integrieren zu können.

Die Funktion f kann nicht beliebig sein: um den Satz von Schwartz zu erfüllen, soll

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial \mathcal{V}}\right)_N = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{V} \partial U}\right)_N \Leftrightarrow \left(\frac{\partial}{\partial U} \left[\frac{\mathcal{P}}{T}\right]\right)_{\mathcal{V}, N} = \left(\frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \left[\frac{1}{T}\right]\right)_{U, N}$$

gelten, d.h. indem nach dem Ersetzen von T durch $1/f(U/N, \mathcal{V}/N)$ in Gl. (IV.12)

$$-\frac{an^2}{\mathcal{V}^2} \left(\frac{\partial f}{\partial(U/N)}\right)_{\mathcal{V}/N} = \left(\frac{\partial f}{\partial(\mathcal{V}/N)}\right)_{U/N}.$$

Dazu soll f noch positiv sein.

IV.2.2 b Isothermen und Theorem der korrespondierenden Zustände

Abbildung IV.1 zeigt Isothermen $\mathcal{P}(v)$ der Zustandsgleichung (IV.12) für verschiedene Werte der Temperatur T . Für große T sind diese Isothermen monoton abnehmend und somit injektiv: einem gegebenen Druck \mathcal{P} entspricht nur ein einziger reeller Wert von v .

Dagegen sind die Isothermen unter einer Temperatur T_c nicht mehr monoton bzw. injektiv: unterschiedliche Werte des molaren Volumens entsprechen dem gleichen Druck. Tatsächlich lässt sich

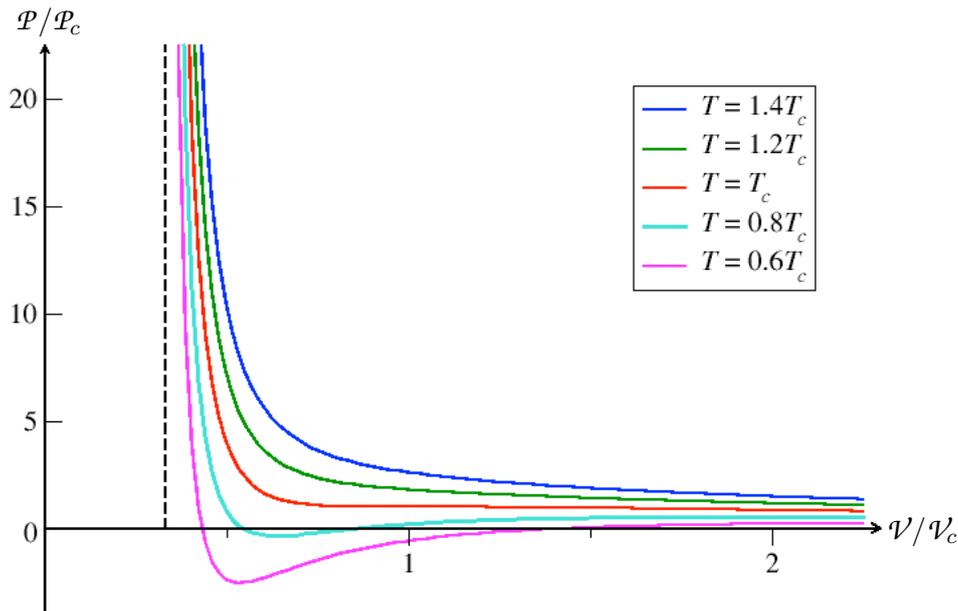


Abbildung IV.1 – Isothermen der van der Waals-Zustandsgleichung (IV.12).

die Zustandsgleichung (IV.12) als eine (reelle) polynomiale Gleichung 3. Grades in v umschreiben, die je nach den Werten von T und \mathcal{P} entweder eine reelle und zwei komplexe oder drei reelle Lösungen hat. Im Grenzfall zwischen diesen Möglichkeiten, entsprechend einer Temperatur T_c , hat die Gleichung $\mathcal{P} = \mathcal{P}(v)$ eine dreifache Nullstelle v_c , an der die erste und die zweite Ableitung von \mathcal{P} nach v verschwindet: bei v_c hat $\mathcal{P}(v)$ einen Wendepunkt mit einem verschwindenden Anstieg. Diese zwei Bedingungen führen zu den Werten

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad \text{und} \quad v_c = 3b, \quad \text{und damit} \quad \mathcal{P}_c \equiv \mathcal{P}(T_c, v_c) = \frac{a}{27b^2}. \quad (\text{IV.14})$$

Diese Werte definieren den *kritischen Punkt*, dessen physikalische Bedeutung, sowie die der unterschiedlichen reellen Lösungen, in Kap. V diskutiert wird.

Mithilfe der kritischen Werten (IV.14) können dimensionslose *reduzierte Variablen* $T^* \equiv T/T_c$, $\mathcal{V}^* \equiv v/v_c$ und $\mathcal{P}^* \equiv \mathcal{P}/\mathcal{P}_c$ definiert werden. Die van der Waals-Gleichung (IV.12) lässt sich dann umschreiben als

$$\mathcal{P}^* = \frac{8T^*}{3\mathcal{V}^* - 1} - \frac{3}{(\mathcal{V}^*)^2}. \quad (\text{IV.15})$$

Im Gegensatz zur ursprünglichen thermischen Zustandsgleichung hängt die letztere Gleichung von keiner material-spezifischen Konstante ab. Somit verhalten sich die Zustände verschiedener Systeme ähnlich, wenn man deren Zustandsvariablen relativ zu den zugehörigen kritischen Größen betrachtet. Dieses Ergebnis bildet das sog. *Theorem der korrespondieren Zustände*.

Bemerkung: Für $T^* < 27/32$ bzw. $T < 27T_c/32$ kann der Druck \mathcal{P} negativ werden, entsprechend dem Vorherrschen der anziehenden Kräfte, d.h. des Terms mit dem Minus-Vorzeichen in Gl. (IV.12) oder (IV.15), gegenüber den abstoßenden Kräften.

IV.2.2c Einfaches van der Waals-Fluid

Die mechanische Zustandsgleichung des idealen Gases stellt den Limes $a \rightarrow 0$, $b \rightarrow 0$ der van der Waals-Gleichung (IV.12) dar. Der Vergleich von Gl. (IV.3) und (IV.13) zeigt, dass die kalorische Zustandsgleichung des einfachen idealen Gases der Wahl $f(U/N, \mathcal{V}/N) = ncR/U$ entspricht. In Analogie dazu wird das „einfache“ van der Waals-Fluid durch die Annahme

$$f\left(\frac{U}{N}, \frac{\mathcal{V}}{N}\right) = \frac{ncR}{U + n^2a/\mathcal{V}}$$

definiert. Somit lauten dessen Zustandsgleichungen in Entropiedarstellung

$$\begin{cases} \frac{1}{T} = \frac{ncR}{U + n^2a/\mathcal{V}} & \text{kalorische Zustandsgleichung} \\ \frac{\mathcal{P}}{T} = \frac{nR}{\mathcal{V} - nb} - \frac{n^3acR}{U\mathcal{V}^2 + n^2a\mathcal{V}} & \text{thermische Zustandsgleichung.} \end{cases} \quad (\text{IV.16})$$

Bemerkung: Das einfache van der Waals-Fluid wird manchmal (verwirrenderweise?) „ideales“ van der Waals-Fluid genannt.

Die Integration der Gibbs–Duhem-Gleichung in Entropiedarstellung mit diesen Funktionalformen der intensiven Zustandsgrößen führt zur Fundamentalgleichung

$$S(U, \mathcal{V}, n) = \frac{n}{n_0} S_0 + nR \ln \left[\left(\frac{U + n^2a/\mathcal{V}}{U_0 + n_0^2a/\mathcal{V}_0} \right)^c \left(\frac{\mathcal{V} - nb}{\mathcal{V}_0 - n_0b} \right) \left(\frac{n_0}{n} \right)^{c+1} \right],$$

wobei der tiefgestellte 0 einen Bezugszustand bezeichnet.

Die Inversion dieser Beziehung liefert die Energiedarstellung der Fundamentalgleichung

$$U(S, \mathcal{V}, n) = n \left(\frac{U_0}{n_0} + \frac{n_0a}{\mathcal{V}_0} \right) \left(\frac{\mathcal{V}_0/n_0 - b}{\mathcal{V}/n - b} \right)^{1/c} \exp \left[\frac{1}{cR} \left(\frac{S}{n} - \frac{S_0}{n_0} \right) \right] - \frac{n^2a}{\mathcal{V}}.$$

Aus der kalorischen Zustandsgleichung (IV.16) und dem Ausdruck der Entropie lässt sich auch die freie Energie herleiten

$$F(T, \mathcal{V}, n) = n \left(cR - \frac{S_0}{n_0} \right) T - \frac{n^2a}{\mathcal{V}} - nRT \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^c \left(\frac{\mathcal{V}/n - b}{\mathcal{V}_0/n_0 - b} \right) \right].$$

Darauf kann man $\mathcal{P}\mathcal{V}$ mithilfe des Ausdrucks (IV.12) des Drucks addieren, woraus die freie Enthalpie G als Funktion von T, \mathcal{V}, n folgt:

$$G(T, \mathcal{V}, n) = n \left[\left(c + \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V} - nb} \right) R - \frac{S_0}{n_0} \right] T - \frac{2n^2a}{\mathcal{V}} - nRT \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^c \left(\frac{\mathcal{V}/n - b}{\mathcal{V}_0/n_0 - b} \right) \right].$$

Dagegen ist es nicht möglich, einen analytischen Ausdruck für die freie Enthalpie in Abhängigkeit von deren natürlichen Variablen T, \mathcal{P}, n zu erhalten. Dies liegt daran, dass einer Temperatur und einem Druck, die kleiner sind als die kritischen Werte T_c und \mathcal{P}_c , mehr als ein physikalisch zulässiger Wert des Volumens assoziiert werden kann (Abb. IV.1). Somit ist $G(T, \mathcal{P}, n)$ für solche Werte von T, \mathcal{P} mehrwertig.

Literatur zum Kapitel IV

- Callen, *Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics* [12], Kap. 13.
- Greiner, Neise & Stöcker *Thermodynamik und statistische Mechanik* [4], Kap. 1.7.
- Huang, *Statistical Mechanics* [5], Kap. 2.3.
- Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* [10], Kap. 5.1–5.4.