VI. Reella gaser

VI.1. Reella gaser

[Mandl s. 195-200, se också Landau-Lifschitz §75, 76]

Den klassiska idealgasens tillståndsekvation är

$$P = \frac{Nk_BT}{V} \tag{1}$$

Denna kan betraktas som den lägsta termen i en Taylorserie- utveckling av tillståndsekvationen för en reell gas:

$$P(V,T) = \frac{Nk_BT}{V}1 + \frac{N}{V}B(T) + \left(\frac{N}{V}\right)^2 C(T) + \cdots \tag{2}$$

Denna serieutveckling kallas **virialutvecklingen**

Koefficienterna B,C,... kallas gasens virialkoefficienter.

Den "första" virialkoefficienten $A(T) = 1$ ger idealgaslagen, som då kan ses som en lågtäthetsapproximation för reella gaser.

Virialkoefficienterna beror av formen på molekylernas växelverkningspotential i en reell gas. Bestämmandet av virialkoefficienterna var en av den klassiska statistiska mekanikens huvuduppgifter.

För att bestämma virialkoefficienterna måste man först beräkna gasens partitionsfunktion då

$$P = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T \quad \text{och} \quad F = -k_B T \ln Z \tag{3}$$

$$Z = \sum_k e^{-\epsilon_k / k_B T}; \tag{4}$$

ϵ_k: gasens energitillstånd.

För en klassisk gas med N partiklar som växelverkar med parväxelverkningar gäller

$$\epsilon = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + \cdots + \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) + + \cdots + V(\mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N) \tag{5}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N} V_{ij}. \tag{6}$$

där vi betecknat

$$V_{ij} \equiv V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \tag{7}$$

P.g.a. symmetriskäl gäller det också att denna potentialeenergi inte kan bero på vektorn $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ utan enbart dess absolutbelopp, avståndet mellan de två atomerna $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Alltså

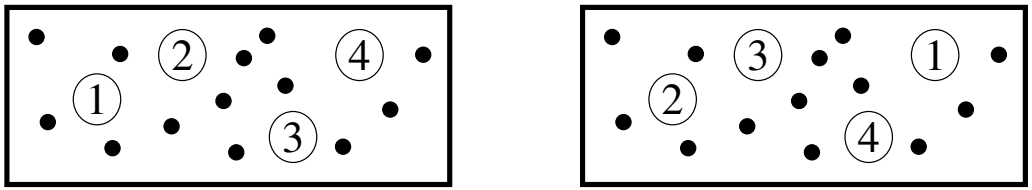
$$V_{ij} \equiv V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = V(r_{ij}) \tag{8}$$

Summan över energitillstånden ersätts nu med

$$\sum_k \rightarrow \int \frac{d^3p_1 d^3r_1}{h^3} \int \frac{d^3p_2 d^3r_2}{h^3} \cdots \int \frac{d^3p_N d^3r_N}{h^3} \tag{9}$$

$$= \int \Pi_{i=1}^N \frac{d^3p_i}{(2\pi\hbar)^3} \int \Pi_{j=1}^N d^3r_j \tag{10}$$

Om partiklarna har identiska fysikaliska egenskaper och därför inte kan skiljas från varandra leder en permutation av partiklarna inte till ett skiljt fysikaliskt makrotillstånd.



Vid integrationen integreras över alla positioner för t.ex. partiklarna 1 och 2 inklusive dem i vilka 1 och 2 har bytt plats. För att undvika dubbelräkning av partikelsystemets energinivåer måste partitionsfunktionen därför divideras med antalet permutationer av N partiklar:

$$Z = \frac{1}{N!}\left[\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\mathbf{p}^2/2mk_BT}\right]^N \int d^3r_1 \ldots d^3r_N e^{-\sum_{i<j} V_{ij}/k_BT} \tag{11}$$

Om vi betraktar detta en stund ser vi att den vänstra delen bara beror på hastigheterna, den högra bara på potentialenergierna. Så vi kan faktorisera detta i två delar!

Dessutom har vi tidigare på denna kurs visat att

$$\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{\mathbf{p}^2/2mk_BT} = (\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2})^{3/2} \tag{12}$$

så detta kan skrivas som

$$Z = \underbrace{\frac{1}{N!}(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2})^{3N/2}}_{\equiv Z_P} Q_N \tag{13}$$

där vi definierat

$$Q_N \equiv \int d^3r_1 ... d^3r_N e^{-\sum_{i<j} V_{ij}/k_BT} \tag{14}$$

Q_N kallas **konfigurationsintegralen.**

Nu ser vi hur faktoriseringen fungerar: Z_P är utrycket för en idealgas partitionsfunktion, vars beteende vi känner väl. För reella gaser återstår att bestämma Q_N som beror på växelverkningarna. Om man lyckas bestämma den känner man igen den reella gasens alla termodynamisk egenskaper!

För att checka att påståendet ovan stämmer kan vi härleda $P(V,T)$ för en idealgas med $V_{ij} = 0$. Då är

$$Q_N = \int d^3r_1 ... d^3r_N = V^N \tag{15}$$

$$Z_{ideal} = \frac{V^N}{N!}(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2})^{3N/2} \tag{16}$$

$$F_{id} = -k_B T \ln Z_{ideal} \tag{17}$$

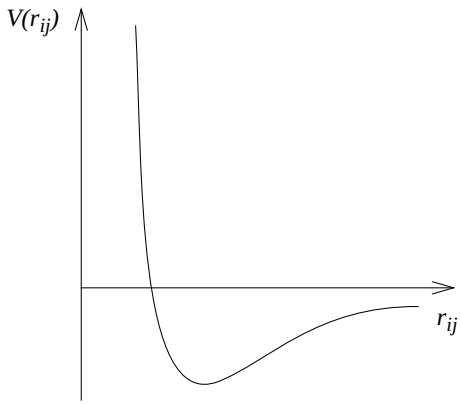
$$= -k_B T \ln \frac{V^N}{N!} (\frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2})^{3N/2} \tag{18}$$

Därmed fås

$$P = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T = +k_B T N \frac{1}{V^N} V^{N-1} = \frac{N k_B T}{V} \tag{19}$$

$$PV = N k_B T! \tag{20}$$

VI.1.1. Beräkning av konfigurationsintegralen



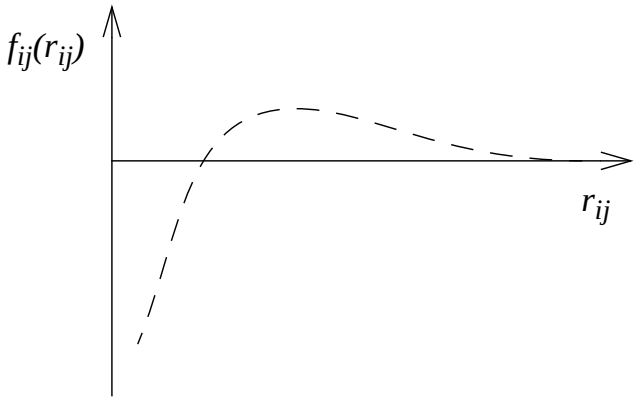
För en gas vars molekylära växelverkan har kort räckvidd och som är så tunn att partiklarnas medelavstånd är mycket större än räckvidden gäller

$$\left\langle \frac{V_{ij}}{k_B T} \right\rangle << 1 \qquad (21)$$

och

$$e^{-\sum V_{ij}/k_B T} \approx 1 \qquad (22)$$

Därigenom är $f_{ij} = e^{-V_{ij}/k_B T} - 1$ en liten storhet för stora (de flesta) r-värden.



Man kan då utveckla konfigurationsintegralen Q_N på följande sätt. Vi hade alltså

$$Q_N \equiv \int d^3r_1 ... d^3r_N e^{-\sum_{i<j} V_{ij}/k_B T} \tag{23}$$

Exponenten har alltså en otrolig massa (N^2) termer, och man integrerar över $3N$ dimensioner. För att komma vidare skriver vi om summan som en produkt med hjälp av regeln $e^{a+b} = e^a e^b$):

$$Q_N = \int d^3r_1 ... d^3r_N \prod_{i<j} \underbrace{e^{-V_{ij}/k_B T}}_{=f_{ij}+1} \tag{24}$$

så

$$Q_N = \int d^3r_1 ... d^3r_N \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) \tag{25}$$

Denna produkt har givetvis lika många termer som tidigare. Men nyttan av denna operation ser man genom att arrangera om termerna i produkten.

För att se hur detta låter sig göras betraktar vi nu liknande produkter för små N explicit:

$$N = 2 : \prod_{i<j}(1 + f_{ij}) = (1 + f_{12}) \tag{26}$$

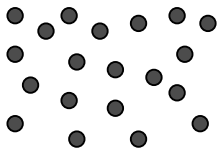
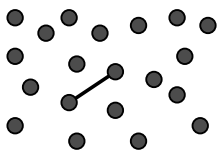
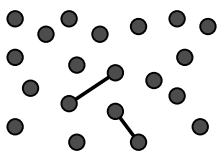
$$\begin{aligned} N = 3 : \prod_{i<j}(1 + f_{ij}) &= (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23}) && (27) \\ &= 1 + f_{13} + f_{23} + f_{12} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23} && (28) \end{aligned}$$

Ur detta ser man att för godtyckligt N kan man alltid arrangera om termerna i följande form:

$$\begin{aligned} Q_N = \int d^3r_1 ... d^3r_N \{1 &+ (f_{12} + f_{13} + ... + f_{N-1,N}) \\ &+ (f_{12}f_{13} + ... + f_{N-2,N}f_{N-1,N}) \\ &+ (f_{12}f_{13}f_{14} + ...) \\ &+ ...\} \end{aligned} \tag{29}$$

$$= \int d^3r_1 \ldots d^3r_N \left\{ 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j,k<l} f_{ij} f_{kl} + \ldots \right\} \tag{30}$$

Termerna blir allt svårare att beräkna men också allt mindre!

Summa	Schema	Beskrivning
–		Alla partiklar utan växelverkan – motsvarar idealgasen
$\sum_{i<j}$		f_{ij}: en tvåpartikelväxelverkning
$\sum_{i<j,k<l}$		$f_{ij} f_{kl}$: två tvåpartikelväxelverkningar
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

VI.1.2. Första korrektionen till idealgasresultatet

Vi betraktar nu de två första termerna, idealgastermen och den första korrektionen:

$$Q_N \simeq \int d^3r_1 ... d^3r_N \left\{ 1 + \sum_{i<j} f_{ij} \right\} \tag{31}$$

$$Q_N \simeq \int d^3r_1 ... d^3r_N 1 + \sum_{i<j} \int d^3r_1 ... d^3r_N f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \tag{32}$$

$$= V^N + \int d^3r_1 ... d^3r_N \left\{ f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) + ... + f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + ... \right\} \tag{33}$$

Nu kan vi förenkla detta avsevärt. Man kan plocka par av molekyler $(i, j), i < j$ på $N(N-1)/2$ olika sätt.

Vi antar vidare att alla molekyler är av samma typ, så $f(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_t) = f(\mathbf{r}_u, \mathbf{r}_v)$ för alla värden på (s, t) och (u, v) (om inte, kunde man dela upp summan i delar efter molekyltyperna, och efter det fortsätta som nedan). Därmed kan de olika termerna i summan sammanslås och vi får

$$Q_N = V^N + \int d^3r_1 ... d^3r_N \frac{N(N-1)}{2} \left\{ f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\} \tag{34}$$

Nu är integranden oberoende av $r_3 \cdots r_N$, och därmed ger dessa $N-2$ integraler V^{N-2} så vi får

$$Q_N = V^N + \frac{1}{2}N(N-1)V^{N-2}\int d^3r_1 d^3r_2 \underbrace{f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}_{e^{-V(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)/k_BT}-1} \tag{35}$$

Vi vet från ovan

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \tag{36}$$

och byter nu integrationsvariabel från $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ till $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}$ där vi definierat

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \Leftrightarrow d^3r_2 = d^3r \tag{37}$$

(minustecknet är betydelselöst då vi integrerar över hela 3D-rummet) och får

$$Q_N = V^N + \frac{1}{2}N(N-1)V^{N-2}\underbrace{\int d^3r_1}_{=V}\underbrace{\int d^3(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)[^{-V(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)/k_BT}-1]}_{\underbrace{4\pi\int drr^2[e^{-V(r)/k_BT}-1]}_{\equiv I_2}} \tag{38}$$

Termen I_2 kallas **klusterintegralen.** Då integralen i dess definition är över det interatomära

avståndet och potentialen från en atom till de andra, är det uppenbart att I_2 är oberoende av N och alltså en intensiv storhet. Den är alltså en funktion av T men inte N eller V:

$$I_2 = I_2(T) \tag{39}$$

Vi får vidare

$$Q_N = V^N \left[1 + \frac{1}{2}\frac{N(N-1)}{V^2} V I_2\right] \tag{40}$$

$$\simeq V^N \left[1 + \frac{1}{2}\frac{N^2}{V} I_2\right] \tag{41}$$

$$F = -k_B T \ln \frac{V^N}{N!}\left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}\left[1 + \frac{1}{2}\frac{N^2}{V} I_2\right] \tag{42}$$

$$= \underbrace{-k_B T \ln \frac{V^N}{N!}\left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}}_{\text{idealgasresultat!}} - k_B T \ln\left[1 + \frac{1}{2}\frac{N^2}{V} I_2\right] \tag{43}$$

Vi ser alltså att fria energin bekvämt nog är en summa av idealgasresultatet och växelverkningstermen!

Om I_2 är litet - dvs. potentialen är svag, kan vi vidare approximera $\ln(1+x) \approx x$ i F och får

$$F \simeq F_{id} - \frac{k_B T}{2} \frac{N^2}{V} I_2 \tag{44}$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V} - \frac{k_B T}{2} \frac{N^2}{V^2} I_2 \tag{45}$$

Men och andra sidan definierade vi tidigare P som en Taylorutveckling med de två första termerna

$$P = \frac{N k_B T}{V} \left[1 + \frac{N}{V} B(T) \right] \tag{46}$$

Jämförelse av dessa två ekvationer ger sambandet mellan den II virialkoefficienten och den intermolekylära potentialen:

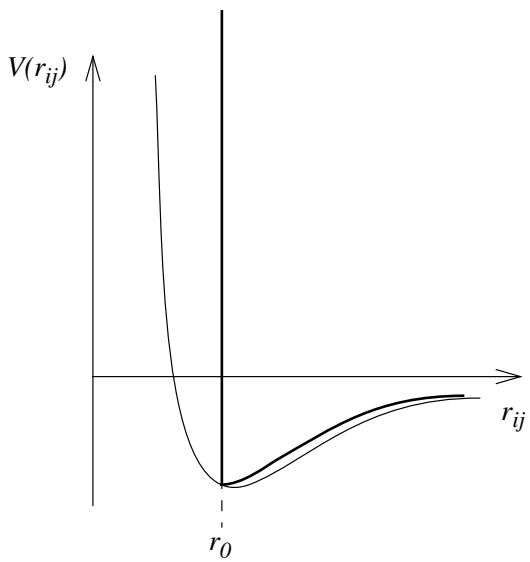
$$\boxed{B(T) = -\frac{I_2}{2} = -2\pi \int dr r^2 \left[e^{-V(r)/k_B T} - 1 \right]} \tag{47}$$

VI.2. Van der Waal's gasekvation

VI.2.1. Härledning av Van der Waal's gasekvation

Vi använder nu konfigurationsintegralen för att härleda Van der Waal's gasekvation.

En typisk molekylär växelverkan har en hård kärna och en lång attraktiv svans.



En vanlig potentialmodell är Lennard-Jones-potentialen:

$$V(r) = 4\epsilon \left\{ (\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^{6} \right\} \tag{48}$$

Den attraktiva delen $\propto r^{-6}$ kan härledas för oskillerande dipoler både klassiskt och kvantmekaniskt. Den repulsiva delen $\propto r^{-12}$ har ingen speciell motivation, men har visat sig ge en stark repulsion som ofta fungerar bra.

Denna potential kan approximeras med

$$V(r) \simeq \begin{cases} +\infty & r < r_0 \\ -v_0(\frac{r_0}{r})^6 & r \geq r_0 \end{cases} \tag{49}$$

där vi definierat $r_0 = \sigma$ som den approximativa potentialens minimum (inte exakt LJ-potentialens minimum som är $2^{1/6}\sigma$!)

För denna approximativa potential gäller

$$I_2 = 4\pi \int_0^\infty drr^2[e^{-V(r)/k_BT} - 1] \tag{50}$$

Nu kan vi dela integralen i två delar, av vilka delen för $r < r_0$ blir enkel ty $e^{-\infty} = 0$:

$$I_2 = -4\pi \underbrace{\int_0^{r_0} drr^2}_{\frac{1}{3}r_0^3} + \int_{r_0}^\infty drr^2[e^{v_0 r_0^6/r^6 k_BT} - 1] \tag{51}$$

Vid höga temperaturer är

$$\frac{v_0}{k_BT} << 1 \tag{52}$$

vilket motsvarar alltså fysikaliskt att temperaturens kinetiska energi-ekvivalens är mycket större än potentialens minimum - materialet är alltså i gasfas.

Därmed

$$e^{v_0 r_0^6/r^6 k_BT} \simeq 1 + \frac{v_0 r_0^6}{r^6 k_BT} \tag{53}$$

Alltså

$$I_2 \simeq -\frac{4\pi}{3}r_0^3 + 4\pi\frac{v_0 r_0^6}{k_B T}\int_{r_0}^{\infty}\frac{dr r^2}{r^6} = -\frac{4\pi^3}{3}r_0^3 + \frac{4\pi}{3}\frac{v_0 r_0^3}{k_B T} \tag{54}$$

och därmed

$$F \simeq F_{id} - \frac{k_B T}{2}\frac{N^2}{V}I_2 \tag{55}$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V} - \frac{k_B T}{2}\frac{N^2}{V^2}I_2 \tag{56}$$

$$= \frac{N k_B T}{V} - \frac{N^2 k_B T}{2V^2}\left(-\frac{4\pi}{3}r_0^3 + \frac{4\pi}{3}\frac{v_0 r_0^3}{k_B T}\right) \tag{57}$$

$$= \frac{N k_B T}{V} + \frac{N^2 k_B T}{V^2}\frac{2\pi}{3}r_0^3 - \frac{N^2}{V^2}\frac{2\pi v_0 r_0^3}{3} \tag{58}$$

Omarrangemang av termerna ger

$$P + \frac{N^2}{V^2}\left(\frac{2\pi v_0 r_0^3}{3}\right) = \frac{N k_B T}{V}\left[1 + \frac{N}{V}\frac{2\pi}{3}r_0^3\right] \tag{59}$$

Nu kan vi skriva om detta i formen

$$(P + \frac{aN^2}{V^2}) = \frac{Nk_BT}{V - Nb} \tag{60}$$

genom att definiera

$$a = \frac{2\pi}{3} r_0^3 v_0 \quad b = \frac{2\pi}{3} r_0^3 = \frac{1}{2}\frac{4\pi}{3} r_0^3 \tag{61}$$

Ekvation 60 är känt som Van der Waals potential! Vi har alltså härlett en makroskopisk tillståndsekvation från kännedom av en mikroskopisk interatomär potential.

Detta innebär att man alternativt också kan, om man känner till gasens tillståndsekvation och att den följer bra Van der Waals form, sluta sig till mikroskopisk information om dess molekylers växelverkningar: v_0 och r_0.

r_0 kan anses vara $2\times$ molekylradien

VI.2.2. Lennard-Jones potentialens vibrationsfrekvens

Vi härleder nu också vibrationsfrekvensen för LJ-potentialen.

$$V(r) = 4\epsilon[(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^{6}] \tag{62}$$

Vi vill se på små förflyttningar från energiminimum, så vi måste först bestämma vad det är:

$$\frac{\partial V}{\partial r} = 0 \Rightarrow -\frac{12\sigma^{12}}{r_0^{13}} + \frac{6\sigma^6}{r_0^7} = 0 \tag{63}$$

Division av detta med $6\sigma^6/r_0^7$ ger

$$\frac{2\sigma^6}{r_0^6} = 1 \Rightarrow r_0 = \sigma 2^{1/6} \approx 1.12\sigma \tag{64}$$

För detta värde är

$$V(r_0) = 4\epsilon\left[\frac{\sigma^{12}}{4\sigma^{12}} - \frac{\sigma^6}{2\sigma^6}\right] = -4\epsilon\frac{1}{4} = -\epsilon. \tag{65}$$

En liten förflyttning från energiminimum är

$$V(r_0+\delta) = V(r_0) + \delta(\frac{\partial V}{\partial r_0}) + \frac{1}{2}\delta^2(\frac{\partial V}{\partial r_0})^2, \tag{66}$$

men vi vet ju redan att

$$V(r_0) = \epsilon \text{ samt } \frac{\partial V}{\partial r_0} = 0 \tag{67}$$

För att få den andra termen använder vi

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r_0^2} = 4\epsilon \frac{\partial}{\partial r}\left[-12\frac{\sigma^{12}}{r^{13}} + \frac{6\sigma^6}{r^7}\right]; \tag{68}$$

$$= 4\epsilon\left[12\cdot 13\frac{\sigma^{12}}{r^{14}} - 6\cdot 7\frac{\sigma^6}{r^8}\right] \tag{69}$$

$$= \frac{4\epsilon}{r_0^2}6\left[26\frac{\sigma^{12}}{r_0^{12}} - 7\frac{\sigma^6}{r_0^6}\right] \tag{70}$$

Med insättning av $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ fås

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r_0^2} = \frac{24\epsilon}{r_0^2}\left[26\frac{1}{4} - \frac{7}{2}\right] = \frac{24\epsilon}{r_0^2}\left[\frac{6}{2}\right] = \frac{72\epsilon}{r_0^2} \tag{71}$$

och alltså

$$V(V_0 + \delta) = -\epsilon + \frac{1}{2}\delta^2\frac{72\epsilon}{r_0^2} \tag{72}$$

$$= -\epsilon + \frac{1}{2}\delta^2\frac{72\epsilon}{r_0^2} = -\epsilon + \frac{1}{2}\delta^2\frac{72\epsilon}{2^{1/3}\sigma^2} \tag{73}$$

Alltså kan LJ-potentialen betraktas för små vibrationer kring energiminimum som en klassisk harmonisk oskillator:

$$V = V_0 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \tag{74}$$

där

$$m\omega^2 = \frac{72\epsilon}{\sqrt[3]{2}\sigma^2} \tag{75}$$

Detta ger ytterligare ett sambandet mellan mätbara storheter (ω) och mikroskopiska parametrar (ϵ och σ).

VI.2.3. Fenomenologisk motivation för Van der Waal's

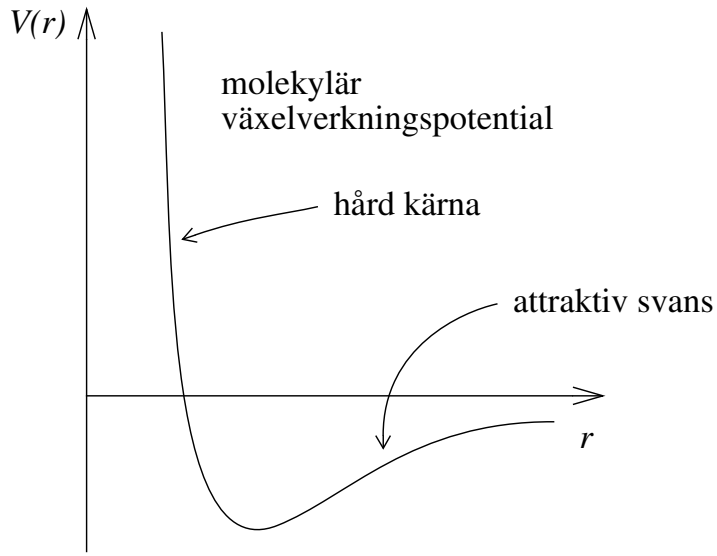
[Mandl kap. 8, Landau-Lifshitz §84]

Vi gör nu en alternativ, fenomenologis härledning av Van der Waals tillståndsekvation, som kanske ger klarare fysikalisk insikt i funktionsformens betydelse.

Idealgaslagen är ju

$$PV = Nk_BT. \tag{76}$$

som alltså gäller för icke-växelverkande partiklar som alltså har en växelverkningspotential $V(r) \equiv 0$. Men vi vet att verkliga interatomära potentialer har följande form:



Vi skall nu fundera på hur man kunde ur denna form härleda sig till korrektioner till idealgaslagen. Vi har väsentligen två huvuddrag i potentialen: en hård kärna och en attraktiv svans, och vill beakta dessa på något sätt.

Pga. molekylernas hårda kärnor är den effektiva tillgängliga volymen per molekyl mindre än V. Detta kan beaktas genom att ersätta V med $V - V_c$ i idealgaslagen. Parametern V_c är proportionell

mot antalet molekyler $\times$ den uteslutna volymen per molekyl:

$$V_c \sim Nb. \tag{77}$$

Den attraktiva långdistansväxelverkan mellan molekylerna minskar gasens effektiva tryck, vilket kan beaktas genom att ersätta P med $P + P_c$ i idealgaslagen.

Korrektionstermen P_c är då proportionell mot antalet molekylpar:

$$P_c \sim \frac{1}{2}N(N-1) \sim \frac{N^2}{2}. \tag{78}$$

Konventionellt skrivs

$$P_c \sim \frac{N^2}{V^2}a, \tag{79}$$

där a är en konstant.

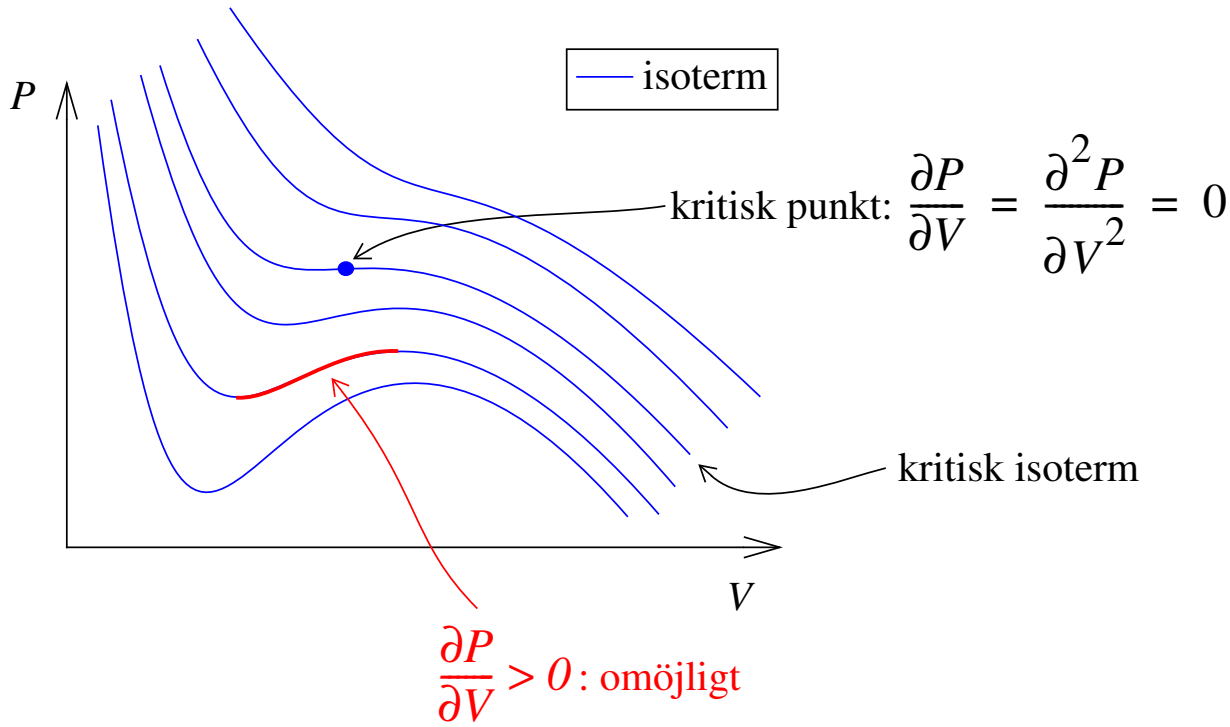
Den på detta sätt modifierade tillståndsekvationen blir

$$(P + \frac{N^2}{V^2}a)(V - Nb) = Nk_BT. \tag{80}$$

som ju är Van der Waals tillståndsekvation. För små tätheter övergår Van der Waals ekvation i idealgaslagen, som sig bör enligt idealgasens definition.

VI.2.4. PV-fasdiagrammet för Van der Waals

Isotermer av denna tillståndsekvation är av följande form (högre temperatur högre upp):



Van der Waals-lagen har en kritisk isoterm, som motsvarar den kritiska punkten. Denna isoterm

kännetecknas av att den har en inflexionspunkt. Den kritiska punkten bestämmes av att

$$(\frac{\partial P}{\partial V})_T = -\frac{Nk_BT}{(V-Nb)^2} + \frac{2N^2a}{V^3} = 0, \tag{81}$$

$$(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_T = \frac{2Nk_BT}{(V-Nb)^3} - \frac{6N^2a}{V^4} = 0. \tag{82}$$

Lösning av dessa ekvationer ger den kritiska punkterns koordinater som

$$T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{bk_B}, \quad V_c = 3Nb, \quad P_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}. \tag{83}$$

Om dessa är experimentellt kända, kan parameterna a och b bestämmas!

Den fysikaliska innebörden av den kritiska punkten är att vid temperaturer högre än den existerar inte gas och vätska som skilda faser. Det latenta värmet för fastransitionen blir noll, och genom att fara omkring den kritiska punkten kan man kontinuerligt övergå från vätska till gas.

Vid $T < T_c$ kan vätska och gas existera som åtskiljbara faser.

För övrigt är materialets beteende komplicerat kring den kritiska punkten och fluktationerna kring jämvikt stora.

Van der Waals-lagen kan skrivas i en helt allmän form, genom att utnyttja dimensionslösa variabler:

$$T' = \frac{T}{T_c}, \quad P' = \frac{P}{P_c}; \quad V' = \frac{V}{V_c}. \tag{84}$$

Uttryckt med dimensionslösa variabler blir Van der Waals-lagen

$$(P' + \frac{3}{V'^2})(3V' - 1) = 8T'. \tag{85}$$

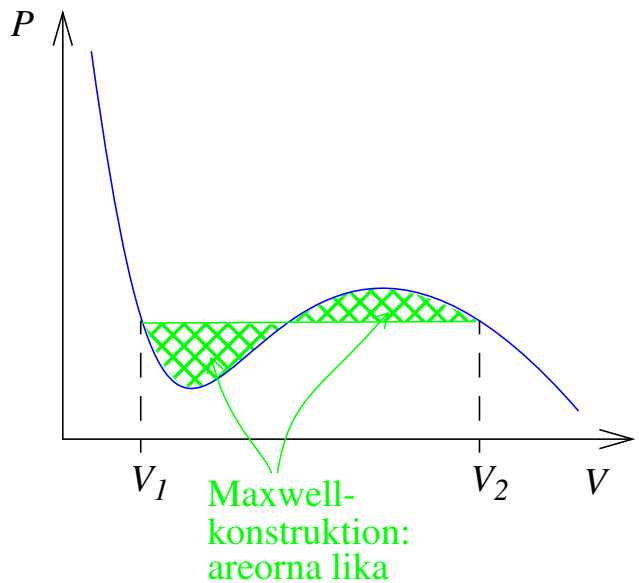
Eftersom denna lag inte har några ämnesparametrar gäller den för alla gaser! Sådana tillstånd i olika system som har lika värden av P', V', T' kallas korresponderande tillstånd. Den allmänna versionen av Van der Waals-lagen kallas därför också lagen för korresponderande tillstånd.

För temperaturer under den kritiska temperaturen har Van der Waals lagens isotermer två extrema, ett minimum och ett maximum.

Den del av en sådan isoterm som ligger mellan de två extremalpunkterna beskriver inte ett jämviktstillstånd, ty i detta område vore gasens kompressibilitet negativ:

$$\kappa = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T \leq 0. \tag{86}$$

I detta område bör Van der Waals-isotermen därför ersättas med en horisontell rät linje, som beskriver jämvikt mellan vätska och gas.



Linjen bör dras så att den fria energin vid dess ändpunkt är oberoende av om den beräknas längs isotermen eller längs den räta linjen. Vi funderar nu på vad detta innebär:

Längs en isoterm är ju $dT = 0$ så $dF = -SdT - PdV = -PdV$. Alltså:

$$F(V_2) = -\int_{\text{kurva}} PdV = -\int_{\text{rätlinje}} PdV \tag{87}$$

$$F(V_2)_{\text{kurva}} = F(V_1) - \int_{\text{kurva}} PdV \tag{88}$$

$$F(V_2)_{\text{rätlinje}} = F(V_1) - (V_2 - V_1)P; \tag{89}$$

Linjen bör då dragas så att

$$(V_2 - V_1)P = \int_{V_1}^{V_2} PdV \qquad (\text{kurva}). \tag{90}$$

Detta innebär att ytorna ovan och under kurvan bör vara lika stora!

Tillstånden på linjen representerar ett system som skiljt sig i två separata faser (vätska och gas) i jämvikt. För varje isoterm ger den räta linjens vänstra ända vätskans volym och den högra ändan gasens volym. Detta berättar alltså vad volymerna av de respektive faserna är längs med fastransitionskurvan:

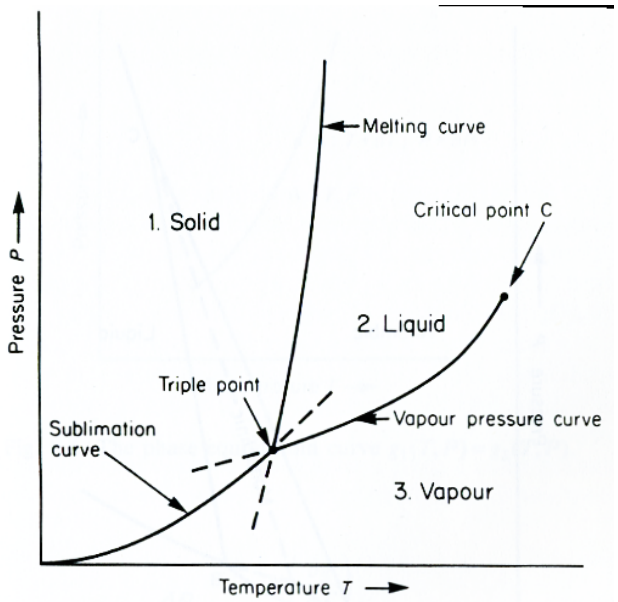
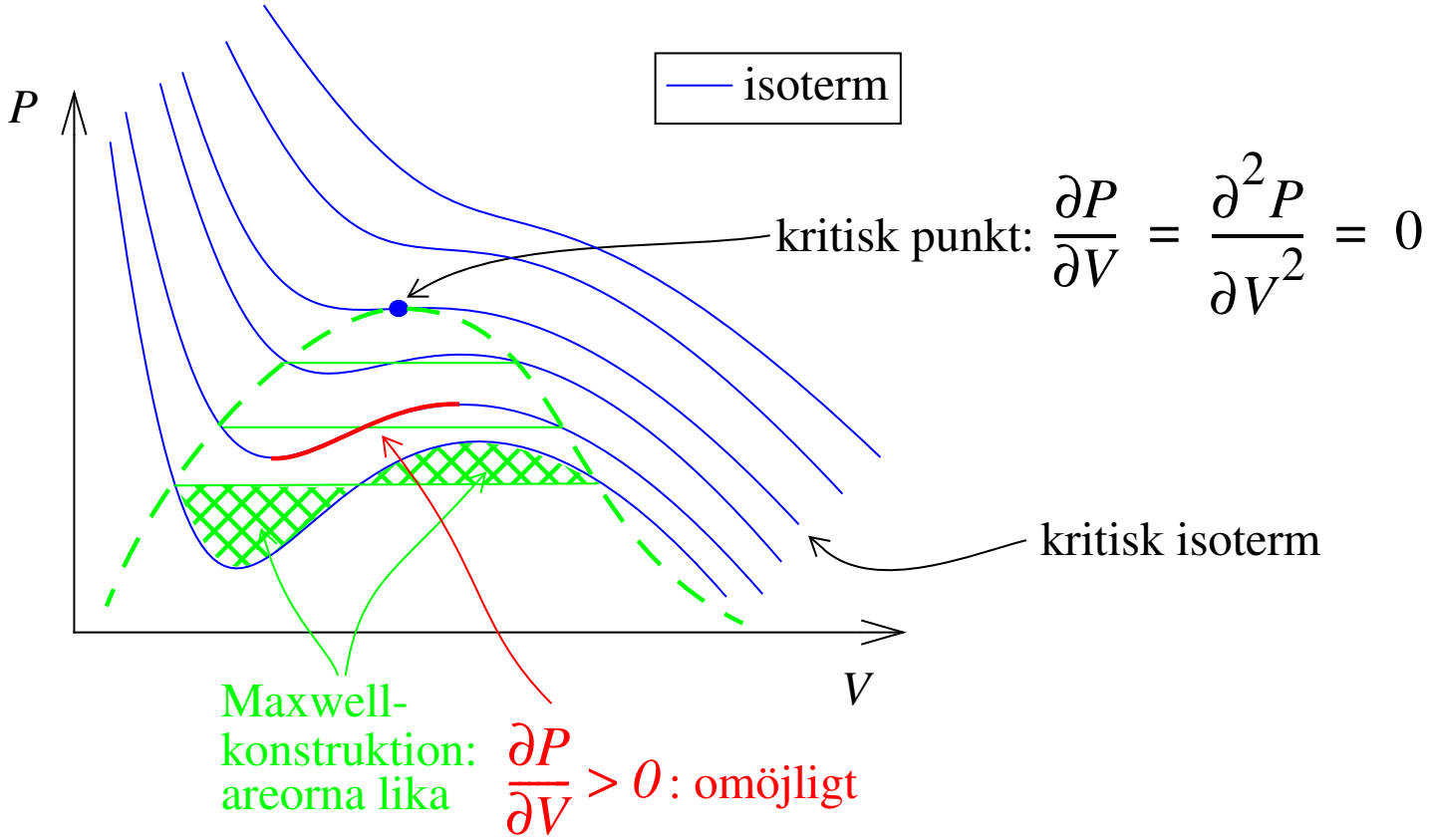


Fig. 8.4. Phase diagram of a one-component system possessing one triple point only.

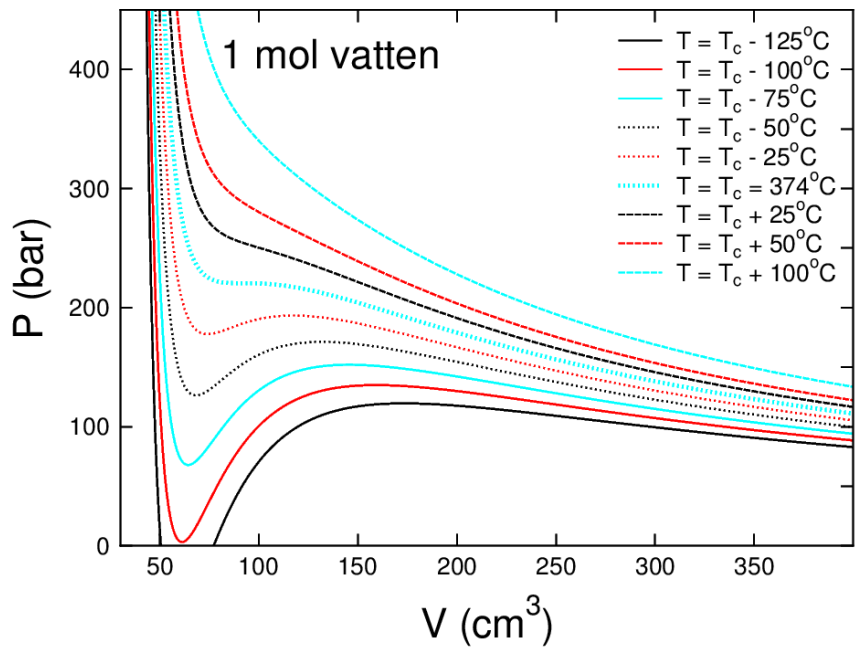
Van der Waals-ekvationens beteende sammanfattas i följande bild:


isoterm
P
V
kritisk punkt: $\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$
kritisk isoterm
Maxwell-
konstruktion:
areorna lika
$\frac{\partial P}{\partial V} > 0$: omöjligt

VI.2.4.1. Van der Waals-kurvorna för vatten

För vatten är $T_c = 374\ ^o$C,$P_c = 22.06$ MPa och $V_c = 3.11$ cm^3/g $= 56.0$ cm^3/mol.

Van der Waals-konstanterna för vatten, bestämda med hjälp av T_c och P_c ur ekvationerna ovan, är 5.537 bar L^2/mol samt 0.0305 L/mol.



Till vänster är $P(V)$ plottat för dessa van der Waals-konstanter:

Från bilden kan man göra några observationer:

- V_c stämmer inte överens med det experimentella värdet

- För $T < T_c - 100$ blir hela gasekvationen uppenbart ofysikalisk: den förutspår negativa värden på P!

Härmed är det uppenbart att van der Waals tillståndsekvation bara är en approximation av verkligt vatten.