

van der Waals Equation and Gas-liquid Phase Transition

杨春雨

Laboratory of Nonlinear Chemistry of USTC

版本：1.0

更新：2023 年 2 月 20 日

合肥微尺度物质科学国家研究中心

紅專並進，
理實交融！

鄭冰若

目录

1	van der Waals Equation 的导出	4
1.1	气体分子体积带来的修正	4
1.2	气体分子间相互作用带来的修正	5
2	Review on Phase Transition	8
3	约化 van der Waals 方程以及相变	10
	索引	11

1 van der Waals Equation 的导出

我们知道为

$$pV = N\tau \quad (1.1)$$

而实际气体和理想气体的不同之处在于

- (1) 实际气体分子具具有一定的体积;
- (2) 气体分子之间存在相互作用;

1.1 气体分子体积带来的修正

理想气体状态方程中的体积 V 实际上指的是气体分子能够自由运动的体积, 因此, 考虑单个气体分子的体积为 b (这里的体积指的是, 由于这个分子的存在, 他的周围出现的其余气体分子不能出现的区域的体积), 于是实际气体分子能够自由运动的区域的体积为 $V - Nb$ 。于是

$$p = \frac{N\tau}{V - Nb} \quad (1.2)$$

容易发现气体分子自身存在一定的大小导致的结果是**气体压强变大**。

相应地, 理想气体的自由能从

$$F = -N\tau \left\{ \ln \frac{n_Q V}{N} + 1 \right\} \quad (1.3)$$

修正为

$$F = -N\tau \left\{ \ln \frac{n_Q(V - Nb)}{N} + 1 \right\} \quad (1.4)$$

1.2 气体分子间相互作用带来的修正

考虑一群理想气体分子中的某一个，记为 1，于是其他的粒子带来的能量上升为

$$\Delta U_1 = \varphi(\vec{r}_2) + \varphi(\vec{r}_2) + \cdots + \varphi(\vec{r}_N) \quad (1.5)$$

我们这里还介绍一种方式来考虑这种能量上升，考虑除了 1 的一个很小的邻域（这个区域内没有第二个粒子），记这个邻域的半径为 δr ，那么这个区域以外的气体分子密度可以表示为

$$n(\vec{r}) = \sum_{i \neq 1} \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (1.6)$$

记点 1 在空间中的势场为 $\varphi(r)$ ，于是其他的粒子带来的能量上升为

$$\int_{\delta r}^{+\infty} d^3\vec{r} n(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) = \sum_{i \neq 1} \int_{\delta r}^{+\infty} \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \varphi(\vec{r}) = \sum_{i \neq 1} \varphi(\vec{R}_i) \quad (1.7)$$

一方面，我们对分子间相互作用势 $\varphi(\vec{r})$ 的了解并没有那么多（其大概形状如图1），另一方面，考虑大量粒子和点 1 之间的距离是比较困难的，于是我们很难进一步给出 ΔU_1 的有关性质。

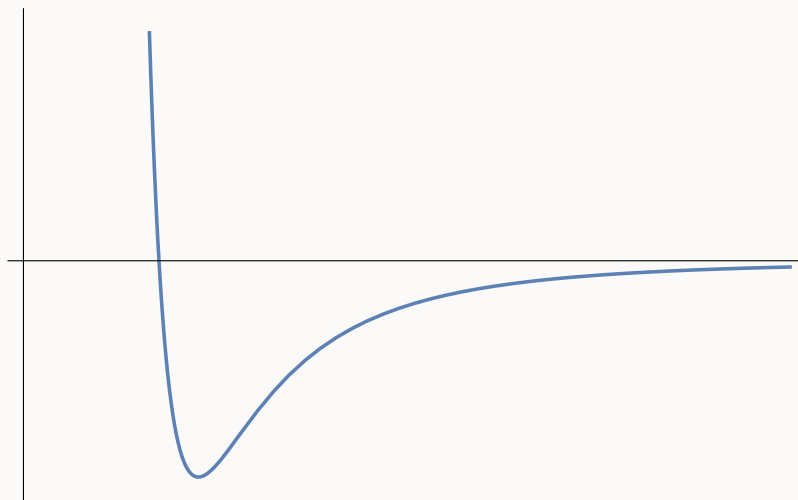


图 1: shape of $\varphi(\vec{r})$

因此我们假定 $n(\vec{r}) = n = \text{constant}$ (其中 $n = N/V$, 这种近似被称之为), 于是

$$\Delta U_1 = \int_{\delta r}^{+\infty} d^3\vec{r} n(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) = n \int_{\delta r}^{+\infty} d^3\vec{r} \varphi(\vec{r}) = -2an \quad (1.8)$$

其中 $\int_{\delta r}^{+\infty} d^3\vec{r} \varphi(\vec{r}) = -2a$, 于是

$$U = \frac{1}{2}(U_1 + U_2 + \cdots + U_N) = -anN = -a \frac{N^2}{V} \quad (1.9)$$

考虑对相互作用修正前的自由能

$$F_0 = U_0 - \tau \sigma_0 \quad (1.10)$$

相互作用的影响可以描述为

$$F = U_0 + \Delta U - \tau \sigma_0 - \cancel{\tau \Delta \sigma} \rightarrow 0 \quad (1.11)$$

第二项我们不知道怎么算，但是可以想象的是相互作用对熵的影响应该不是很大，因此令其为 0，所以实际气体的自由能为

$$F = F_0 + \Delta U = -N\tau \left\{ \ln \frac{n_Q V}{N} + 1 \right\} - a \frac{N^2}{V} \quad (1.12)$$

于是

$$p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\tau, N} = \frac{N\tau}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2} \quad (1.13)$$

定义

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3Nb, \quad \tau_c = \frac{8a}{27b} \quad (1.14)$$

令

$$\hat{p} = \frac{p}{p_c}, \quad \hat{V} = \frac{V}{V_c}, \quad \hat{\tau} = \frac{\tau}{\tau_c}, \quad (1.15)$$

于是

$$\hat{p} = \frac{\frac{8}{3}\hat{\tau}}{\hat{V} - \frac{1}{3}} - \frac{3}{\hat{V}^2} \quad (1.16)$$

这个方程被称为，它对所有的实际气体都有效。

2 Review on Phase Transition

图2是常见的水的相图

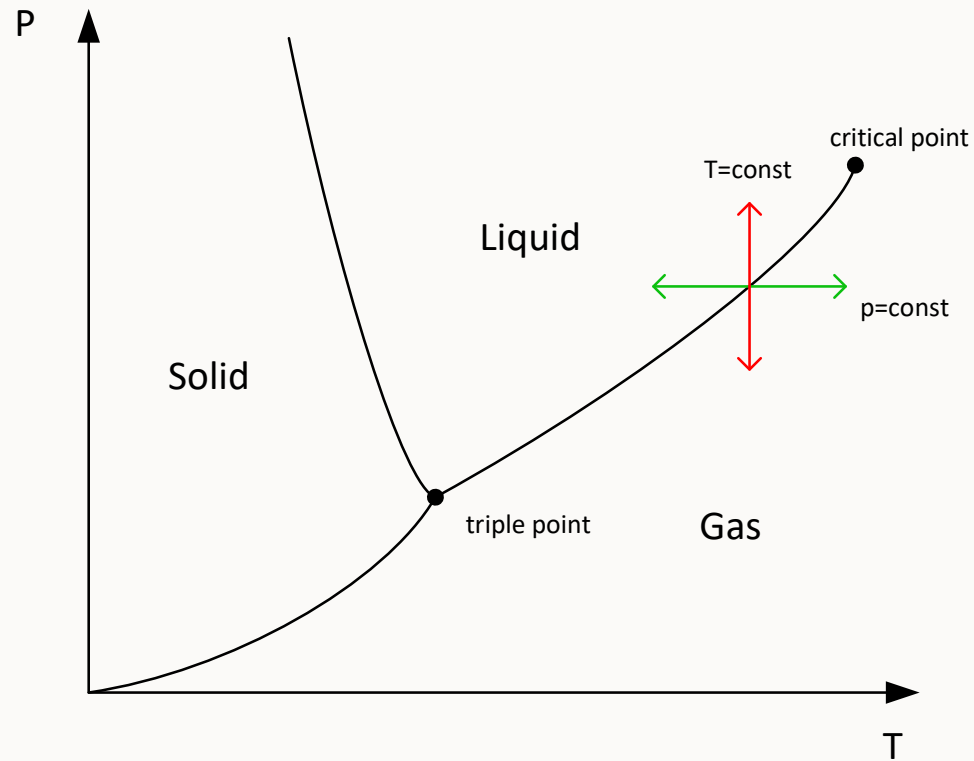


图 2: 水的相图

我们常常讨论的是，水在恒定压强的时候发生相变的情形，显然，当水在恒定温度改变压强的时候，也会有相应的相变，这个时候其压强和体积的关系如下图所示

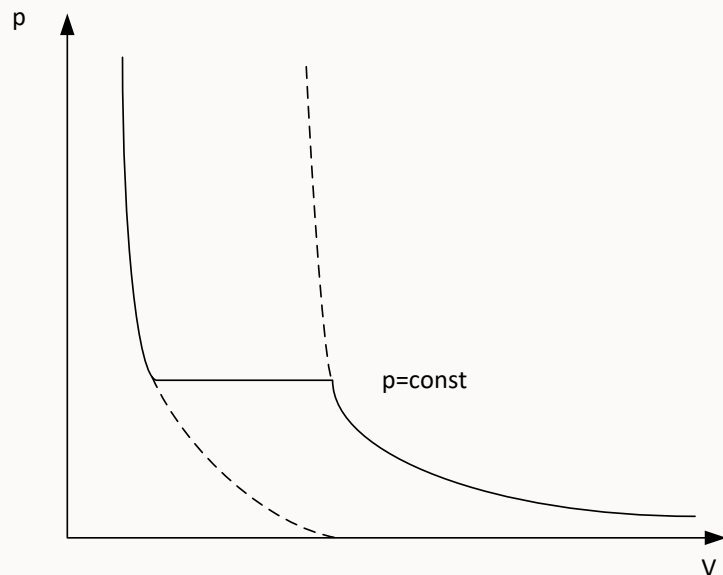


图 3: 固定温度下相变时 p - V 关系图

容易发现， p - V 相图中存在一段 p 为定值的水平线。在这一段，尽管体积在变化，但是压强并没有发生变化。

3 约化 van der Waals 方程以及相变

在1节中我们给出了约化 van der Waals 方程，在第 $\tau < \tau_c, \tau = \tau_c, \tau > \tau_c$ 三种情形下，让 p 对 V 作图，可以得到下面的结果：

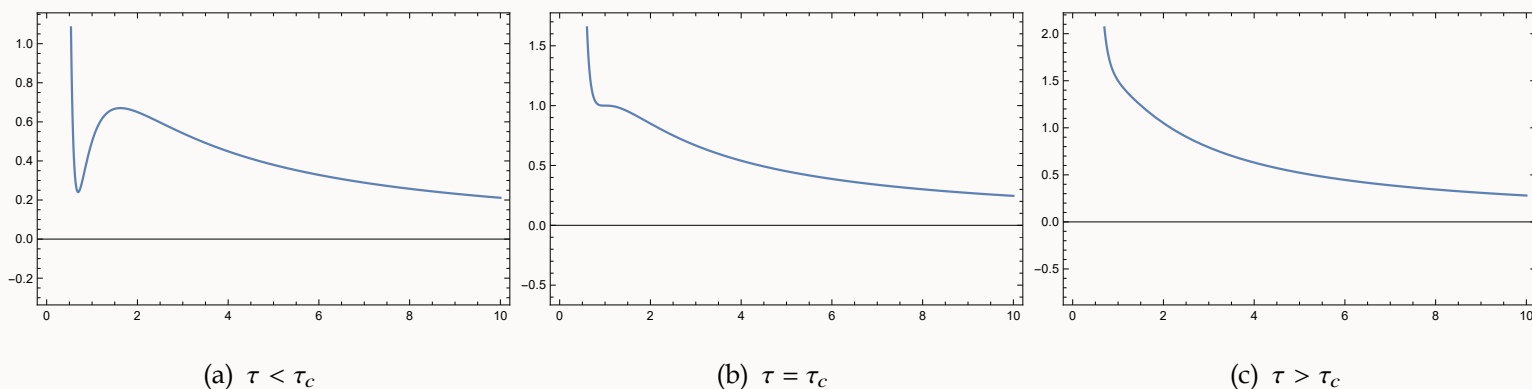


图 4: 不同温度下的 $p - V$ 图

对于 $\tau < \tau_c$ 的时候，出现了体积随压强增大而增大的情况，这显然是**不物理的**。但是我们用图3中的红色水平线取代掉它和 $p-V$ 曲线相交的两个点之间的图像，这个时候我们获得的结果和大多数气体相变时的测量结果吻合地很好。其中红色水平线满足：**使得区域 A 和 B 的体积相等**。

我们可以证明，我们选取的直线必须满足使区域 A 和 B 的体积相等（记三个交点分别为 M, O, N ）。因为相变时吉布斯自由能不变，所以 $G_M = G_N$

$$dG = -\sigma d\tau + V dp + \mu dN \quad (3.1)$$

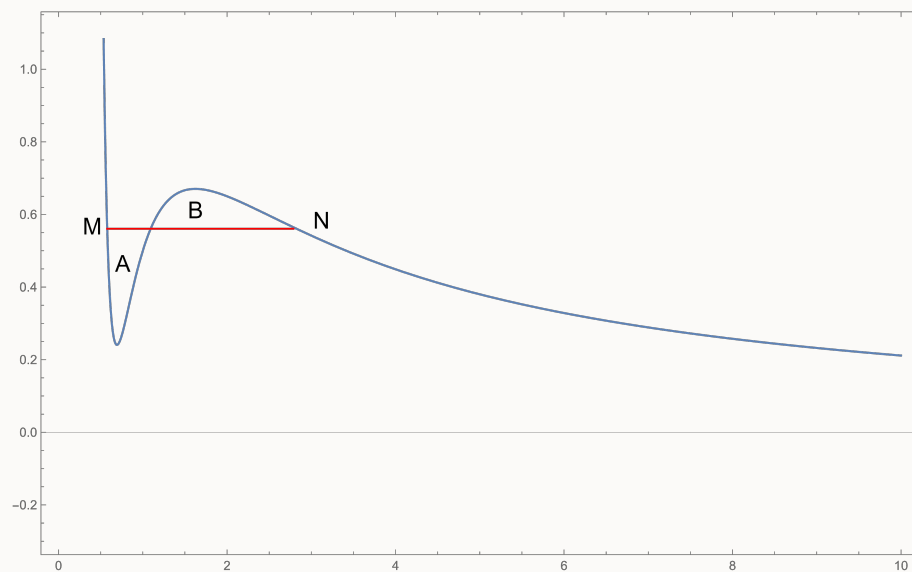


图 5: $\tau < \tau_c$ 的情形

在一个恒温密闭容器中发生相变的时候温度和粒子数都不发生变化，因此

$$G_N - G_M = \int_{M \text{ to } N} V dp = S_A - S_B = 0^1 \quad (3.2)$$

¹这个结果的详细证明其实并不难，但是图不是很好画，读者可以自行画出 V - p 图，然后沿着曲线 M 到 N 积分，就可以得到上面的结果。

Index

平均场近似, 6

理想气体状态方程, 4

约化 van der Waals 方程, 7