

## 4. Van-der-Waalsches Gas

als Beispiel für eine empirische Zustandsgleichung

*Frage:* In welcher Richtung muß die Zustandsgleichung eines idealen Gases  $pV = nRT$  abgeändert werden, damit auch reale Gase beschreibbar sind? (obwohl einige Gase, z.B. Helium, gut als ideale Gase beschrieben werden können)

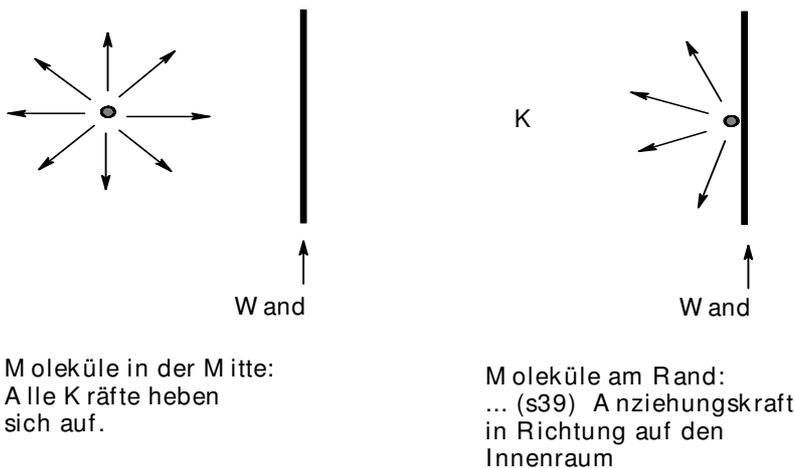
1) Offenbar berücksichtigt ideale Gasgleichung nicht, daß Atome ein Eigenvolumen besitzen:

$$V = \frac{nRT}{p} \quad ; \quad p \rightarrow \infty \quad ; \quad V \rightarrow 0$$

Korrektur: 
$$V = \frac{nRT}{p} + B \quad ; \quad p \rightarrow \infty \quad ; \quad V \rightarrow B$$

$B$ : gemeinsames Eigenvolumen aller Moleküle der Substanz: 
$$p = \frac{nRT}{V - B}$$

2) Wechselwirkung (Anziehungskräfte) der Teilchen untereinander wurden nicht berücksichtigt. Wie könnten die sich bemerkbar machen?



Moleküle in der Mitte:  
Alle Kräfte heben sich auf.

Moleküle am Rand:  
... (s39) Anziehungskraft in Richtung auf den Innenraum

termo28.cw2

Der vom Gas ausgeübte Druck sollte deshalb geringer sein.

→ Einführung einer Korrekturgröße, die proportional dem Quadrat der Teilchendichte ist.

$$p' \sim \frac{N}{V} \frac{N}{V} = \frac{A^2}{V^2}$$

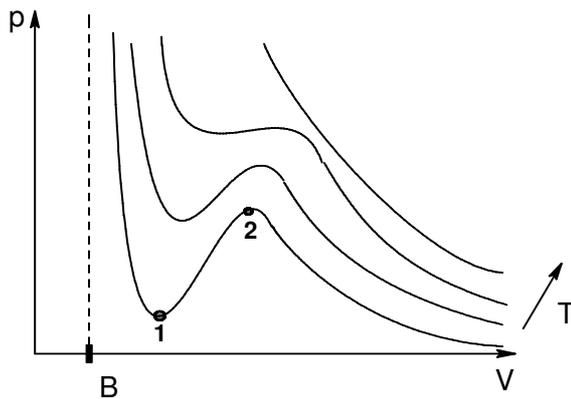
**Van-der-Waals Gleichung:**

$$p = \frac{nRT}{V - B} - \frac{A^2}{V^2}$$

Gleichung 3. Grades für  $V$ :

$$pV^3 - V^2(pB + nRT) + A^2V - A^2B = 0$$

$p$  als Funktion von  $V$  zeigt die folgende Abhängigkeit ( $T = konst.$ , Isothermen):

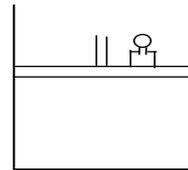


(termo30.cw2)

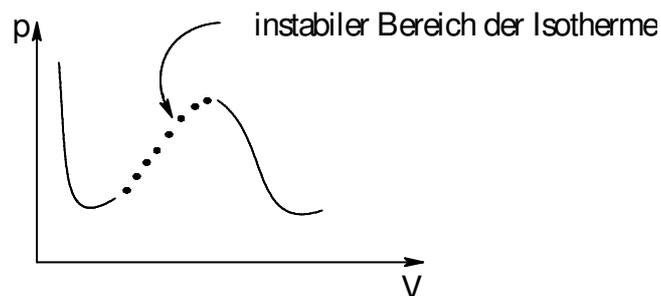
Im Gebiet der Isotherme zwischen den Punkten 1 und 2 gilt

$$\frac{dp}{dV} > 0$$

Bei Verkleinerung des Volumens würde der Druck sinken.

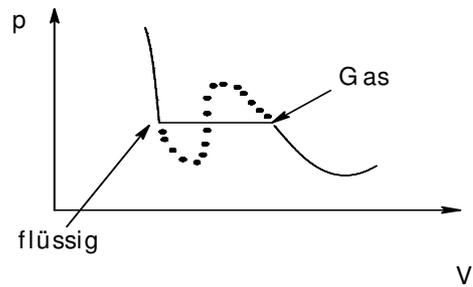
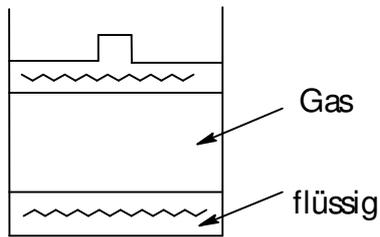


Fluktuation  $dV < 0 \Rightarrow dp < 0$  des Gases. Außendruck würde überwiegen  $\Rightarrow$  weitere Verkleinerung des Volumens. Diese Situation ist instabil. Instabiler Bereich der Isotherme, physikalisch nicht realisierbar.

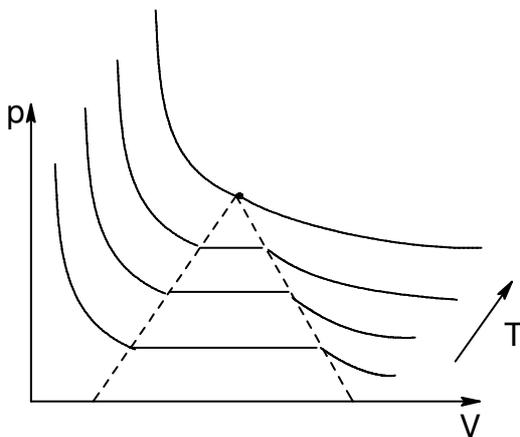


(termo31.cw2)

In Wirklichkeit tritt im instabilen Bereich der Isotherme etwas anderes auf: Die Substanz spaltet sich in zwei Komponenten auf: gasförmige und flüssige Phase.



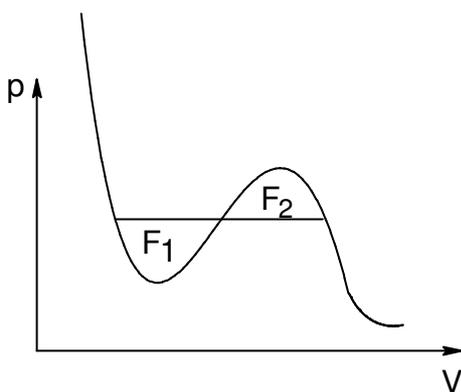
Im horizontalen Teil der Isotherme wandelt sich das Gas allmählich in eine Flüssigkeit um.



(termo34.cw2)

$p(T)$ : Dampfdruck

Später zeigen wir, daß der horizontale Bereich der Kurve so konstruiert werden muß, daß die beiden Flächen  $F_1$  und  $F_2$  über bzw. unter der Geraden gleich groß sind.

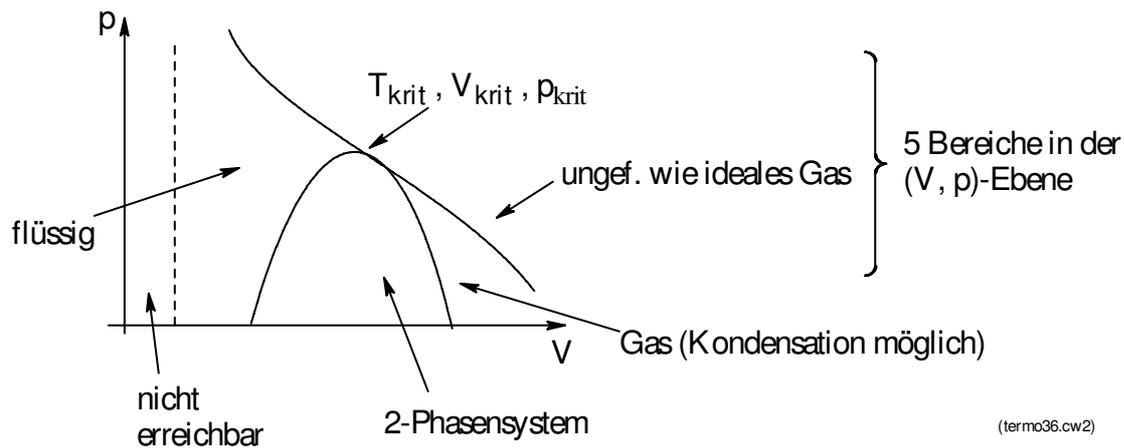


(termo35.cw2)

$$F_1 = F_2$$

(wird später bewiesen)

Für  $T > T_{krit}$  keine Phasenumwandlung mehr.



Kritische Isotherme besitzt keinen Extremwert, sondern Wendepunkt.

$$p = \frac{RT}{V-B} - \frac{A^2}{V^2} = p(V) \quad ; \quad \frac{dp}{dV} = 0 \quad ; \quad \frac{dp^2}{dV^2} = 0$$

Aus diesen drei Gleichungen folgen die Koordinaten des kritischen Punktes in Abhängigkeit von den Parametern A und B (Hausaufgabe).

$$V_{krit} = 3B \quad ; \quad p_{krit} = \frac{A^2}{27B^2} \quad ; \quad T_{krit} = \frac{8A^2}{27B \cdot R}$$

$$\boxed{B = \frac{V_{krit}}{3}} \quad ; \quad p_{krit} = \frac{A^2 \cdot 9}{27 \cdot V_{krit}^2} \Rightarrow \boxed{A^2 = 3p_{krit} V_{krit}^2}$$

$$R = \frac{8A^2}{27 \cdot B \cdot T_{krit}} \quad , \quad R = \frac{8 \cdot 3p_{krit} V_{krit}^2 \cdot 3}{27 \cdot V_{krit} \cdot T_{krit}} = \frac{8}{3} \frac{p_{krit} \cdot V_{krit}}{T_{krit}}$$

Die Van-der-Waals-Gleichung läßt sich unter Verwendung der kritischen Werte folgendermaßen umschreiben ( $n = 1$ ):

$$\left( p + \frac{A^2}{V^2} \right) (V - B) = RT$$

$$\left( p + \frac{3p_{krit} \cdot V_{krit}^2}{V^2} \right) \left( V - \frac{V_{krit}}{3} \right) = T \cdot \frac{8}{3} \frac{p_{krit} V_{krit}}{T_{krit}}$$

Einführung von Relativwerten:  $T_r = \frac{T}{T_{krit}}$ ,  $p_r = \frac{p}{p_{krit}}$ ,  $V_r = \frac{V}{V_{krit}}$

$$\left( \frac{p}{p_{krit}} + \frac{3V_{krit}^2}{V^2} \right) \left( \frac{V}{V_{krit}} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_{krit}}$$

$$\boxed{\left( p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left( V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r}$$

In dieser Schreibweise besitzt die Van-der-Waals-Gleichung eine große Allgemeingültigkeit unabhängig von der Art der Substanz und mit experimentell messbaren Parametern.