

van der Waals Gleichung

$$\left(p + \left(\frac{n}{V} \right)^2 a \right) (V - nb) = nRT$$

Brinwendend

Kooskumen

ideales Gas

$$pV = nRT$$

Virialgleichung

$$f(x) = 1 + A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3 + \dots$$

$$pV = nRT$$

$$p = RT \frac{n}{V} \cdot f\left(\frac{n}{V}\right)$$

$$p = RT \frac{n}{V} \left(1 + B \frac{n}{V} + C \left(\frac{n}{V} \right)^2 + \dots \right)$$

Paarwechselwirkung

Dreifachwechselwirkung

V_m in Gas:

$$\rightarrow p = RT \frac{n}{V} \cdot 1 \Rightarrow pV = nRT$$

Koeffizienten: $B(T)$
 $C(T)$ ↓ Bedeutung nimmt ab

Wichtiger Parameter: \rightarrow Temperatur
 \rightarrow molares Volumen $\frac{V}{n}$

Bsp.: 1) V_m ist "groß" $\rightarrow \left(\frac{n}{V}\right)$ ist klein
 $\left(\frac{n}{V}\right)^2$ ist sehr klein

$\Rightarrow C \left(\frac{n}{V}\right)^2$ fällt weg

$p = RT \frac{n}{V} \left(1 + B \frac{n}{V}\right)$ $\leftarrow B \left(\frac{n}{V}\right)$ bleibt erhalten

2) V_m ist "sehr groß" $\rightarrow \left(\frac{n}{V}\right)$ und $\left(\frac{n}{V}\right)^2$
sind sehr klein

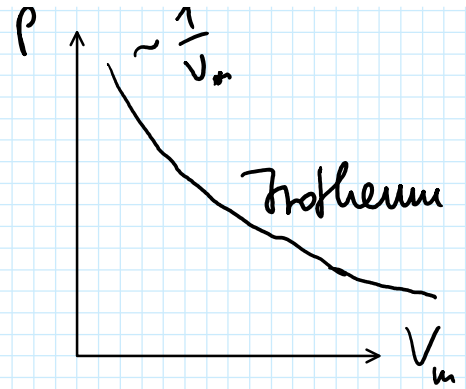
$\Rightarrow B \frac{n}{V}$ und $C \left(\frac{n}{V}\right)^2$ fallen weg

\rightarrow ideales Gasgesetz

nur nur von der Waals Gleichung $p \uparrow \sim \frac{1}{V_m}$

nur noch zur der Waals Gleichung

verhalten im $p(V)$ Diagramm?



$$\left(p + \left(\frac{n}{V} \right)^2 a \right) (V - nb) = nRT$$

$$p + \left(\frac{n}{V} \right)^2 a = \frac{nRT}{V - nb}$$

$$p(V) = \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{n}{V} \right)^2 a$$

ideales Gas: $p \sim \frac{1}{V}$

↓ Trends

1) Hohe Temperaturen: $p \approx \frac{nRT}{V - nb}$

V wird viel größer als nb

$$p \approx \frac{nRT}{V} \Rightarrow pV \approx nRT$$

\Rightarrow "ideal"

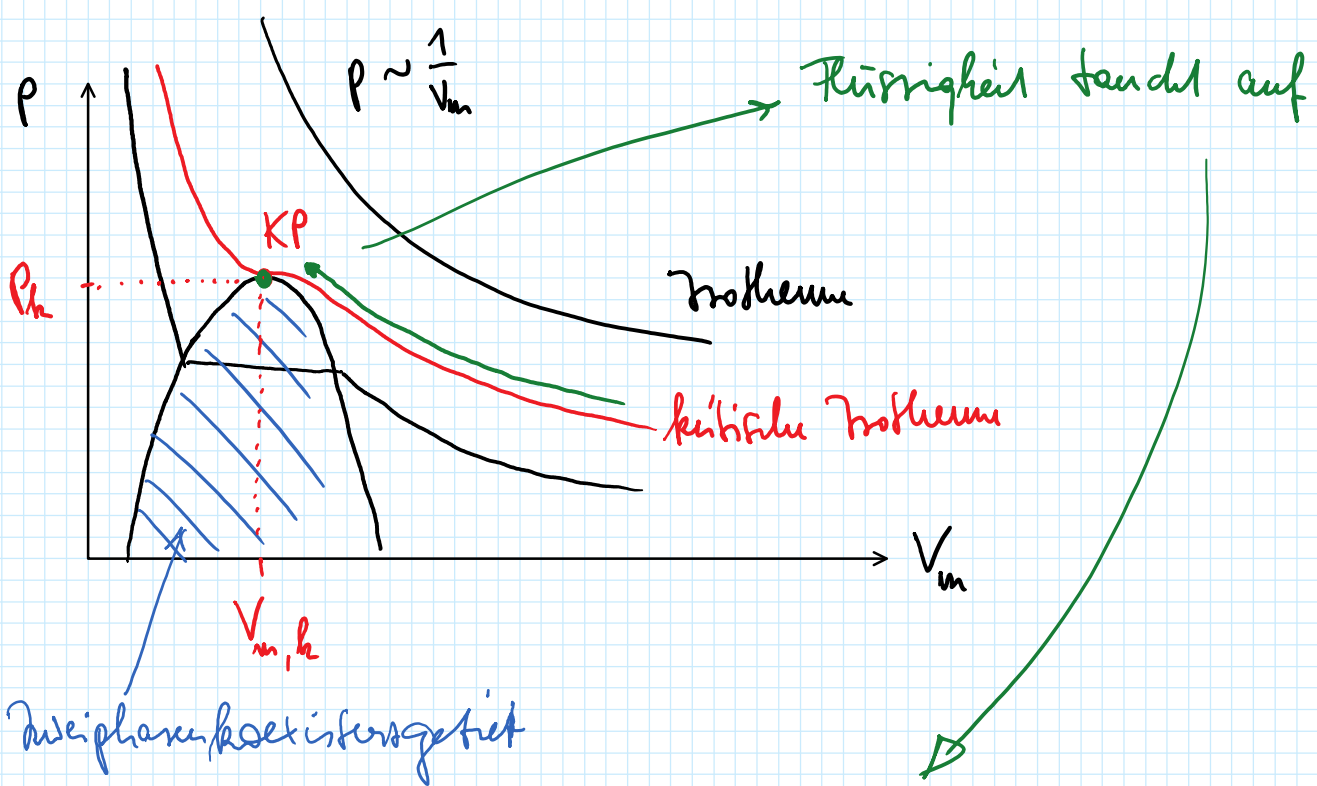
2) "Flüssigkeiten": große Dichte $\rightarrow V_m$ sehr klein

$\left(\frac{n}{V} \right)^2$ wird sehr groß

3) "Gase": kleine Dichte $\rightarrow \left(\frac{n}{V} \right)^2$ sehr klein

3) $p(V)$ Kurve \rightarrow ideale Gasgleichung

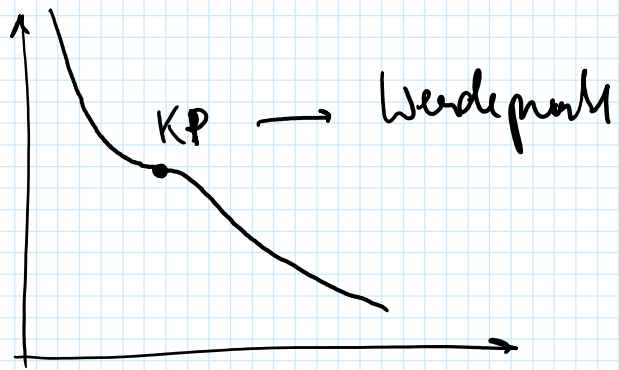
$p(V)$ Kurve \rightarrow van der Waals Koeff. a und b



$T_k, p_k, V_{m,k}$ exp. bestimmt!

$\downarrow ?$
 a, b

$T = T_k :$

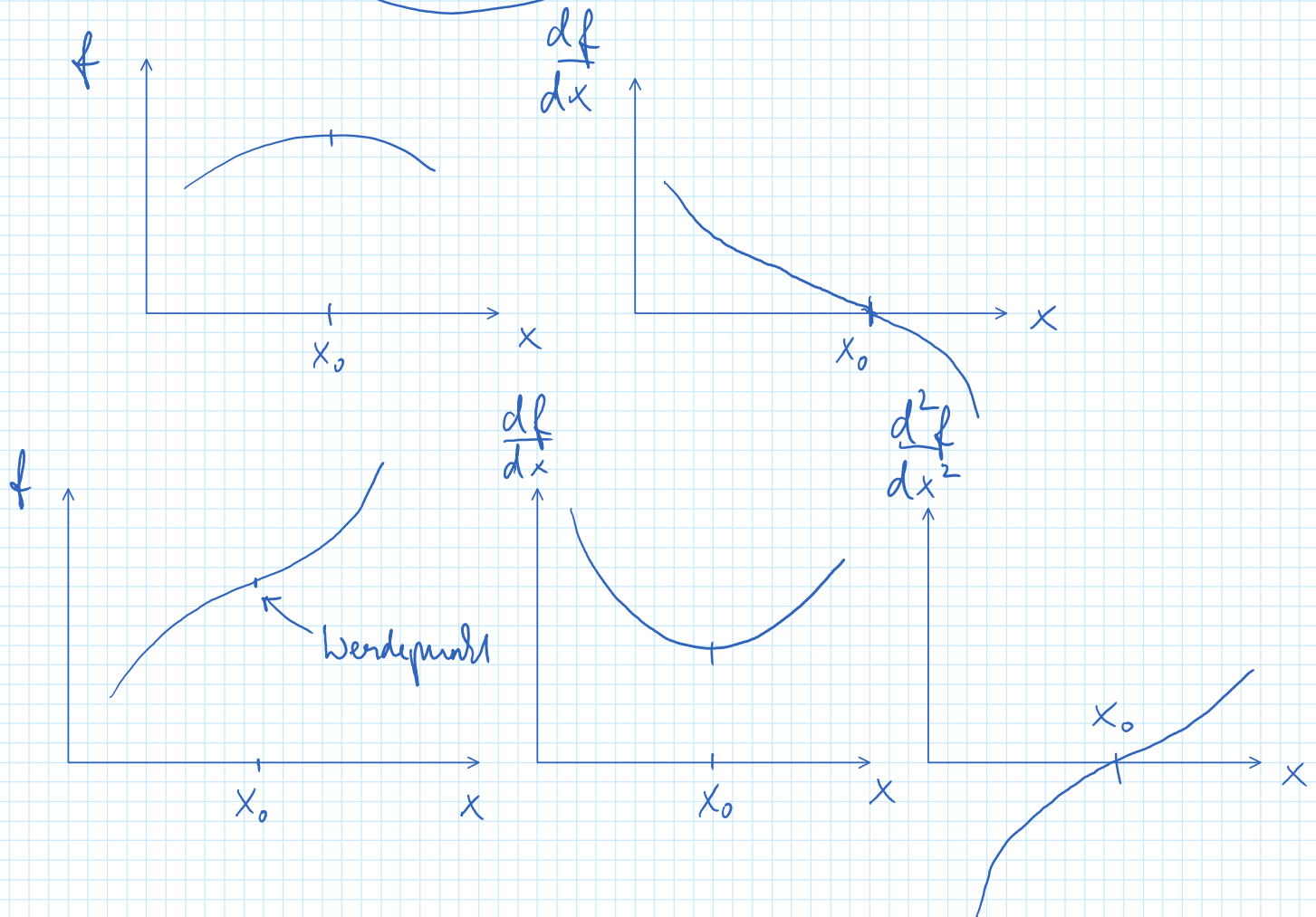


1) $p(v)$ wird flach \rightarrow Steigung = 0

$$\frac{dp}{dv} = 0$$

2) $p(v)$ in KP: Wendepunkt

$$\frac{d^2p}{dv^2} = 0$$



$$p = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a}{v_m^2}$$

$$\left(\frac{u}{v}\right)^2 = \frac{1}{v_m^2}$$

Kritischer Punkt: $\frac{dp}{dv_m} = 0 = -\frac{RT_k}{(v_{m,k} - b)^2} + \frac{2a}{v_{m,k}^3}$

(I)

$$\frac{d^2 p}{dV_m^2} = 0 = \frac{2RT_k}{(V_{m,k} - b)^3} - \frac{6a}{V_{m,k}^4} \quad \textcircled{\text{II}}$$

$$\textcircled{\text{I}} \quad \frac{2a}{V_{m,k}^3} = \frac{RT_k}{(V_{m,k} - b)^2} \rightarrow \frac{2a}{RT_k} = \frac{V_{m,k}^3}{(V_{m,k} - b)^2}$$

$$\textcircled{\text{II}} \quad \frac{6a}{V_{m,k}^4} = \frac{2RT_k}{(V_{m,k} - b)^3} \rightarrow \frac{6a}{2RT_k} = \frac{V_{m,k}^4}{(V_{m,k} - b)^3}$$

$$\frac{2a}{RT_k} = \frac{2}{3} \frac{V_{m,k}^4}{(V_{m,k} - b)^3}$$

$$\Rightarrow \frac{V_{m,k}^3}{(V_{m,k} - b)^2} = \frac{2}{3} \frac{V_{m,k}^4}{(V_{m,k} - b)^3} \quad | \quad \div \frac{V_{m,k}^3}{(V_{m,k} - b)^2}$$

$$1 = \frac{2}{3} \frac{V_{m,k}}{V_{m,k} - b}$$

$$\frac{V_{m,k} - b}{V_{m,k}} = \frac{2}{3}$$

$$3V_{m,k} - 3b = 2V_{m,k}$$

$$\boxed{V_{m,k} = 3b}$$

$$\downarrow$$

$$\frac{2a}{V_{m,k}^3} = \frac{RT_k}{(V_{m,k} - b)^2}$$

$$\frac{2a}{V_{m,h}^3} = \frac{RT_h}{(V_{m,h} - b)^2}$$

$$\frac{2a}{(3b)^3} = \frac{RT_h}{(3b - b)^2} \rightarrow \frac{2a}{27b^3} = \frac{RT_h}{4b^2}$$

$$\frac{8a}{27b} = RT_h$$

$$T_h = \frac{8a}{27Rb}$$

$$P_h = \frac{RT_h}{V_{m,h} - b} - \frac{a}{V_{m,h}^2}$$

$$RT_h = \frac{8a}{27b}$$

$$V_{m,h} = 3b$$

$$P_h = \frac{\frac{8a}{27b}}{2b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{8a}{54b^2} - \frac{a}{9b^2}$$

$$P_h = \left(\frac{a}{b^2}\right) \left(\frac{8}{54} - \frac{1}{9}\right) = \left(\frac{a}{b^2}\right) \left(\frac{4}{27} - \frac{3}{27}\right) = \frac{a}{b^2} \frac{1}{27}$$

$$P_h = \frac{a}{27b^2}$$

Kritischen Zustandsgrößen

$T_h, P_h, V_{m,h}$



von den Waals Koeffizienten

a, b

a, b

"reale" Isotherme (in $p(V)$) nachher sagen

Beispiel: H_2O

Experiment: T_R, p_R, V_m, ϵ

$T_R = 647 \text{ K}$

von den Waals Koeffizienten

$$a = 0,57 \frac{\text{Pa m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$b = 0,031 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 3,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

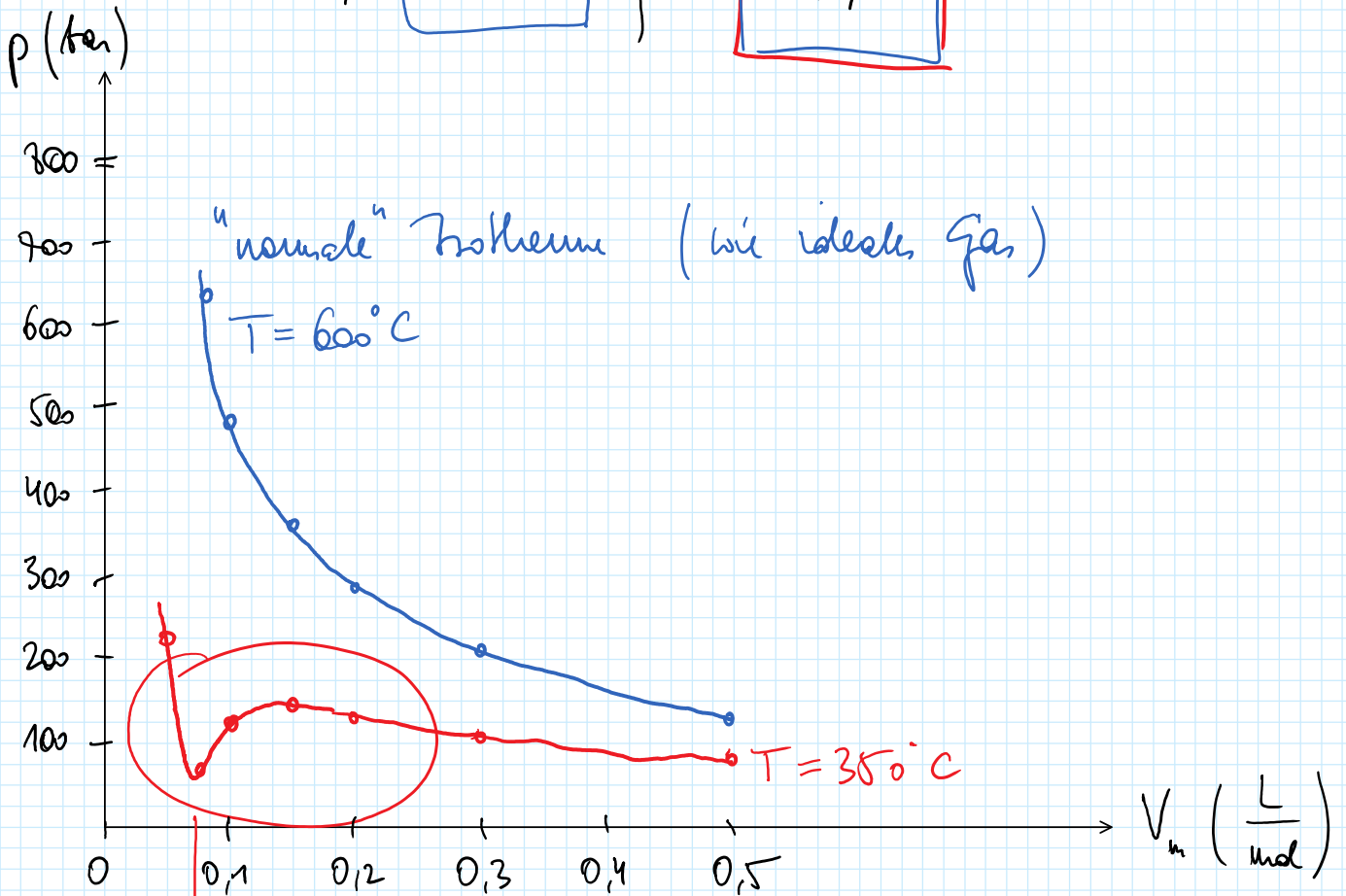
$$p(V) = \frac{nRT}{V-nb} - \left(\frac{n}{V}\right)^2 a = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{1}{V_m^2} a$$

$$V = \frac{nV}{n} = nV_m$$

$V_m \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)$	$p \text{ (bar)}$ bei 600°C	$p \text{ (bar)}$ bei $350^\circ\text{C} = 623 \text{ K}$
0,05	1540	227
0,075	636	69
0,1	482	120
0,15	357	147
0,2	287	139

$T < T_R$

$v, \text{ m}^3$	$v, \text{ l}$	$v, \text{ m}^3$
0,2	287	144
0,3	206	139
0,5	132	114
		79



"van der Waals Schleifen"

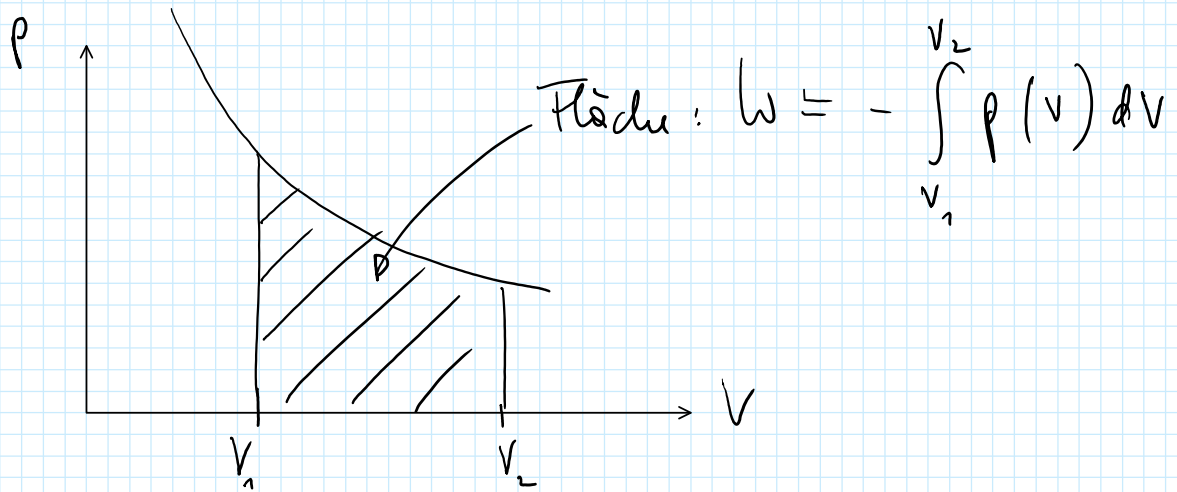
Verständnis

Volumenarbeit

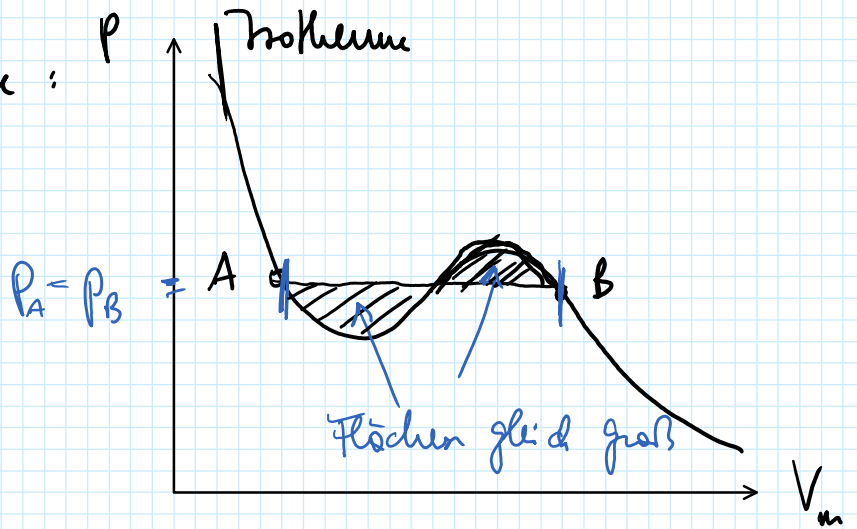
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Kompression: $V_2 < V_1 \Rightarrow W > 0$

Expansion: $V_2 > V_1 \Rightarrow W < 0$



von der Walschleife:



A → B: $T = \text{const}$
 $P_A = P_B$

es kann keine Arbeit geleistet werden

die beiden Schleifen (nach oben bzw. unten)
 müssen sich kompensieren!

→ Maxwell Konstruktion

