

Die Van-der-Waals-Gleichung

Lie.

Nach dem niederländ. Physiker Johannes Diderik van der Waals (VdW), 1837-1923. Die VdW-Gleichung ist die bekannteste Anpassung der Zustandsgleichung des idealen Gases ($pV = nRT$) an das Verhalten realer Gase:

$$(p + p_B) \cdot (V - V_B) = nRT \quad \text{wobei} \quad p_B = \frac{an^2}{V^2} \quad \text{und} \quad V_B = bn$$

a und b sind die VdW-Konstanten des jeweiligen Gases. Der "Binnendruck" p_B entsteht durch kurzreichweitige Anziehungskräfte zwischen den Teilchen. Wegen der Grösse der Teilchen wird der Raum um das "Kovolumen" V_B vermindert. Das Volumen eines einzelnen Teilchens wäre $b/(4N_A)$ mit $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

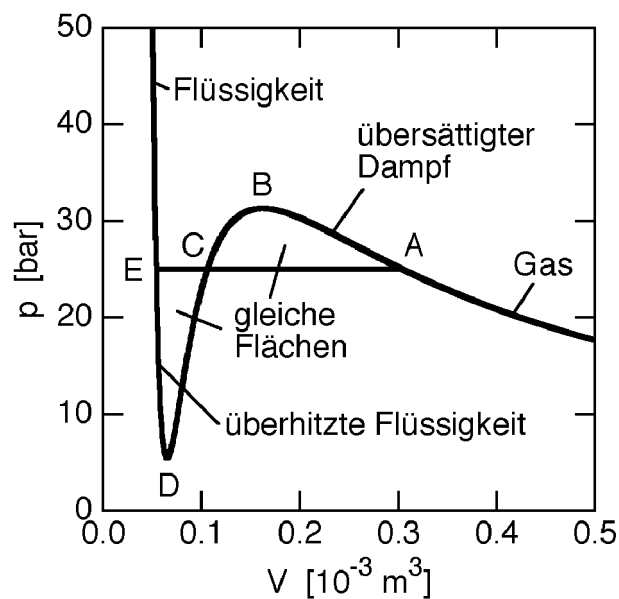


Abb. 1: p(V)-Diagramm von Argon

berechnet mit der VdW-Gleichung und den Werten $n = 1.00 \text{ mol}$, $T = 130 \text{ K}$, $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $a = 0.136 \text{ N m}^4 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 3.20 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Der Graph hätte bei $V = nb$ eine Singularität, er ist deshalb an dieser Stelle und darunter nicht gezeichnet worden.

In der Literatur findet man für den Dampfdruck über flüssigem Argon bei 130 K den Wert 20.27 bar .

Die VdW-Gleichung ordnet einigen Drücken drei verschiedene Volumina zu (Abb. 1). Das ist unsinnig für thermodynamische Gleichgewichtszustände. Komprimiert man ein Gas unterhalb der kritischen Temperatur, so ist der Verlauf AE (Abb. 1) und nicht ABCDE. Im isobaren Bereich AE wird Gas verflüssigt. Der Druck bei Punkt E, der Dampfdruck bei der entsprechenden Temperatur, ist aber durch den Graphen vollständig bestimmt. Oberhalb der kritischen Temperatur tritt dieses Problem nicht mehr auf. Die VdW-Theorie erklärt das Verhalten von Gasen qualitativ richtig. Für quantitativ korrekte Resultate muss die Theorie weiter verbessert werden.

Die Zustandsgleichung des idealen Gases stimmt also gut, falls

- a) die Temperatur oder der mittlere Teilchenabstand so gross ist, dass Kräfte zwischen den Gasteilchen vernachlässigt werden können.
- b) die Teilchendichte respektive der Druck so klein ist, dass die Teilchen durch ihre Grösse das zur Verfügung stehende Volumen nicht merklich vermindern.
- c) überall im betrachteten Volumen die gleiche Temperatur und der gleiche Druck herrschen (thermodynamisches Gleichgewicht).