

"Jan Keuper" <JKeuper@addcom.de>

Verfasser : Jan Keuper

eMail : JKeuper@addcom.de

Roswitha-Gymnasium

Bad Gandersheim

Mathematikkurs MaL11

Schuljahr 1998/99

# Das Verhalten realer Gase – Modellbildung , Grenzen und Kurvendiskussion

Facharbeit

Verfasser : Jan Keuper

Betreuer : StR Jörg Wimmel

Ausgabetermin : 18.02.1999

Abgabetermin : 22.04.1999

Bewertung : \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Unterschrift Schüler

Unterschrift Fachlehrer

## 1. Einleitung

Für die Behandlung des Verhaltens realer Gase ist es hilfreich, sich zunächst mit den Grundlagen der Theorie der sogenannten idealen Gase vertraut zu machen. Dadurch, daß kein Gas exakt den Gesetzen der idealen Gase folgt, ergibt sich erst die Notwendigkeit, sich mit realen Gasen genauer zu beschäftigen und eigene Gesetzmäßigkeiten für sie zu entwickeln. Bei der Betrachtung eines idealen Gases wird außer Acht gelassen, daß die Gasmoleküle ein Eigenvolumen besitzen, welches das Gesamtvolumen des Gases, wenn zunächst auch nur geringfügig, beeinflusst. Ebenso wird z.B. nicht berücksichtigt, daß im Gas intermolekulare Wechselwirkungen (Anziehungskräfte) herrschen, die das Verhalten des Gases im geschlossenen Raum beeinflussen. Da Meßergebnisse durch diese Faktoren unter normalen Bedingungen nicht sehr stark beeinflusst werden, genügt es häufig, das Verhalten realer Gase über die Gleichungen der idealen Gase zu bestimmen und die entstehenden Fehler nicht zu berücksichtigen. Die Fehler, die hierbei auftreten, werden zudem mit kleiner werdendem Druck und steigender Temperatur, also mit zunehmender Verdünnung des Gases, zunehmend kleiner. Für genauere Ergebnisse, die reale Gase betreffen, bedarf es aber einiger verbesserter Zustandsgleichungen, die die oben genannten Faktoren (Eigenvolumen etc.) berücksichtigen. Im nächsten Kapitel soll zunächst aber nur das Verhalten der idealen Gase (eigentlich „das ideale Gas“, da es nur das eine, theoretische Modell gibt) beschrieben werden.

Im dritten Kapitel werden dann die realen Gase mit ihren Zustandsgleichungen beschrieben. Sollte hier nichts anderes erwähnt sein, gelten alle Gleichungen und Aussagen für jeweils ein mol des Gases, da dies die zur Berechnung am häufigsten benutzte Gasmenge ist.

## 2. Ideale Gase

Geht man , laut dem Gesetz von GAY-LUSSAC , von einer bestimmten Gasmenge aus , die bei einem bestimmten Druck  $p_0$  und einer Temperatur  $T_0$  das Volumen  $V_0$  hat und erwärmt diese Gasmenge bei gleichbleibendem Druck auf eine beliebige Temperatur  $T$  , so gilt für das neue Volumen  $V_1$  des Gases die Gleichung :

$$V_1 = \frac{V_0 \cdot T}{T_0} \quad (a)$$

Nun kann man nach dem BOYLE-MARIOTTESchen Gesetz die Volumenänderung von  $V_1$  auf  $V$  bei konstant gehaltener Temperatur durch Änderung des Druckes von  $p_0$  auf den Druck  $p$  berechnen . Hier gilt für das neue Volumen  $V$  :

$$V = \frac{p_0 V_1}{p}$$

oder :

$$p_0 V_1 = pV \quad (b)$$

Nun setzt man in Gleichung (b)  $V_1$  aus Gleichung (a) ein und erhält so folgende Gleichung :

$$\frac{p_0 V_0 T}{T_0} = pV \quad (c)$$

Eine Division durch  $T$  ergibt dann :

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} \quad (d)$$

Diese Gleichung (d) sagt aus , daß der Term  $\frac{pV}{T}$  für ein ideales Gas immer konstant ist , sich also auch berechnen läßt , da der Wert bei den Ausgangsbedingungen der gleiche ist wie bei beliebigen Endwerten . Diese Konstante hat , je nachdem , welche Einheiten man für Druck , Temperatur und Volumen verwendet , verschiedene Werte .

Diese Konstante wächst, bei gleichem Druck, Volumen und Temperatur, proportional mit der Teilchenzahl.

- 2 -

Bei 1 atm Druck, 0°C und dem daraus resultierenden Molvolumen von 22,414

$\frac{l}{mol}$  ergibt sich dann als **universelle Gaskonstante  $R$**  folgender Wert:

$$R = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,414 \frac{l}{mol}}{273,14^\circ K} = 0,08206 \frac{\text{atm} \cdot l}{^\circ K \cdot mol}$$

(siehe auch: BRDIČKA: Grundlagen der physikal. Chemie, S.196)

Also ergibt sich aus der Gleichung  $\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}$ , daß  $\frac{pV}{T} = R$  sein muß.

Aus dieser Gleichung ergibt sich dann die absolut zentrale ideale Zustandsgleichung (für ein mol Gas):

$$pV = RT$$

Für n mole Gas wäre entsprechend:

$$pV = nRT$$

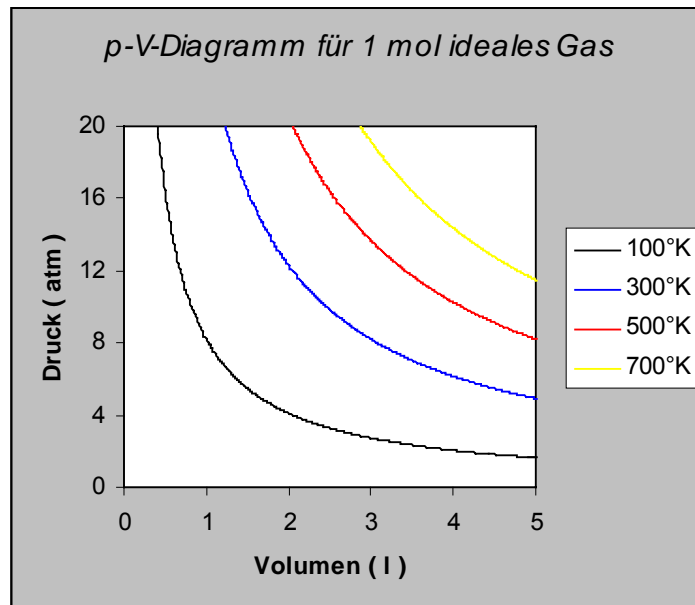
In den allermeisten Fällen gehen alle anderen Gleichung von dieser Tatsache, daß der Druck multipliziert mit dem Volumen gleich der Temperatur multipliziert mit einer Konstanten (und gegebenenfalls mal die Anzahl der mole) ist, aus, oder werden von ihr abgeleitet – auch die meisten Gleichungen der realen Gase, wie wir noch sehen werden.

## 2.1. Das Verhalten idealer Gase

Die Gleichung  $pV = RT$  , nach p aufgelöst , ergibt nun die Funktion

$$f(V) = \frac{0,08205 \cdot T}{V} , \quad (e)$$

die bei jeweils konstanter Temperatur und für ein mol ideales Gas , ein p-V-Diagramm mit folgenden Graphen ergibt :



Die Graphen dieser Funktion haben alle einen zweiten Arm , der genau symmetrisch zur y-Achse verläuft . Dieser läßt sich hier jedoch vernachlässigen , da diese Funktionswerte ein negatives Volumen voraussetzen würden , was physikalisch unmöglich ist .

Deutlich zu sehen ist hier , daß sämtliche Graphen streng monoton fallend sind , was auch die Ableitung zeigt . Sie lautet :

$$f'(V) = \frac{-R \cdot T}{V^2} \quad (f)$$

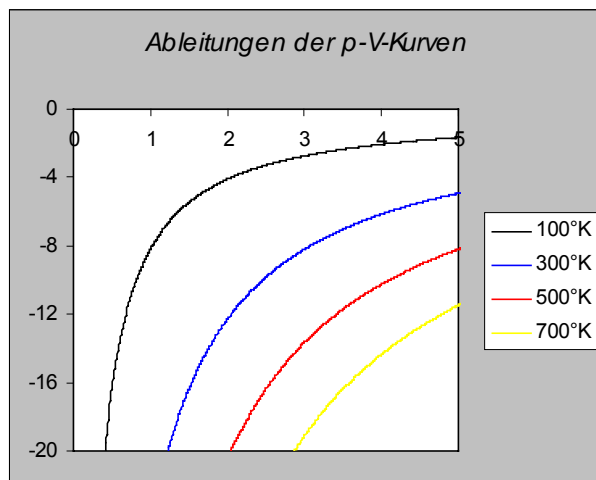
Sie ist im gesamten Bereich  $V \geq 0$  negativ, da der Zähler hier immer negativ und der Nenner immer positiv ist. Diese Graphen sind auch anschaulich logisch zu erklären, da sich mit steigendem Druck von außen das Volumen stetig verkleinern muß.

- 4 -

Diese Graphen zeigen auch, daß sich ein ideales Gas nicht verflüssigen läßt, bei keinem beliebig hohen Druck und keiner beliebig niedrigen Temperatur! Eine Verflüssigung würde nämlich bedeuten, daß der Graph bei einem bestimmten Druck waagrecht zur x-Achse laufen müßte, das Volumen also bei gleichbleibendem Druck stark verringert würde, was in der Realität Meßergebnisse zeigen würden. Wenn die Ableitung (f) jedoch keine Nullstelle hat, ist die Ausgangsfunktion streng monoton fallend:

$$0 = \frac{-0,08205 \cdot T}{V^2} \quad (g)$$

Gleichung (g) hat nur eine Lösung für  $T=0$ , hier wäre der Druck aber 0 für alle



Volumina, was physikalisch unmöglich ist. Für alle Temperaturen über  $0^\circ\text{K}$  ergibt sich jedoch keine Lösung für diese Gleichung (g). Sie zeigt für Temperaturen über  $0^\circ\text{K}$  obige Kurvenschar, deren Kurven keine Nullstelle haben, was heißt, daß die Ausgangskurven tatsächlich streng monoton fallend sind, da hier für alle Temperaturen (ausgenommen  $0^\circ\text{K}$ ) der Monotoniesatz gilt, der besagt, daß eine Funktion  $f(x)$  streng monoton fallend ist, wenn für alle  $x$  gilt:  $f'(x) < 0$ , was hier zutrifft.

Eine Verflüssigung kommt durch die Anziehungskräfte der Moleküle untereinander zustande. Da diese, wie schon in der Einleitung erwähnt, bei idealen Gasen jedoch nicht berücksichtigt werden, ließe sich ein ideales Gas also nicht verflüssigen - es wäre, da die Moleküle eines idealen Gases kein Eigenvolumen besitzen, unendlich weit kompressibel, bis zu einem Volumen von 0. Da sich aber jedes Gas, nötigenfalls bei sehr hohen Drücken und / oder sehr tiefen Temperaturen, verflüssigen läßt, und auch kein Gas das Volumen 0 einnehmen kann, tritt bei den Gleichungen der idealen Gase zur Beschreibung der realen Gase offensichtlich ein Fehler auf, der besonders schwerwiegend ist, wenn man nun den Vorgang des Verflüssigens von Gasen berechnen möchte. Um das Eigenvolumen, die Wechselwirkungen u.s.w. zu berücksichtigen, bedürfen die Zustandsgleichungen der idealen Gase anscheinend einiger Korrekturen.

### 3. Reale Gase

Im 19. Jahrhundert haben sich viele Wissenschaftler mit dem Verhalten von Gasen und besonders mit dem Vorgang des Verflüssigens beschäftigt . Hierbei haben sie festgestellt , daß die experimentell ermittelten Kurven nicht ganz den Kurven der idealen Gase folgen , sondern von ihnen abweichen . Dies ist besonders stark in dem Bereich der Kurve zu sehen , in dem sich das Gas verflüssigt . Da die Zustandsgleichungen der idealen Gase keine Verflüssigung vorsehen , mußten sie korrigiert werden . In den Gleichungen mußten das Eigenvolumen der Gasmoleküle sowie die intermolekularen Wechselwirkungen berücksichtigt werden , um reale Gase besser zu beschreiben . **J. van der Waals** hat die wohl bekannteste Gleichung , die wohl auch am häufigsten benutzt wird , aufgestellt . Er hat die ideale Zustandsgleichung  $pV = RT$  ( für 1 mol Gas ) folgendermaßen korrigiert :

Er subtrahierte vom Volumen  $V$  einen Teil  $b$  , der inkompressibel ist , also das Eigenvolumen der Gasmoleküle darstellt . Zusätzlich addierte er zum Druck  $p$  den sogenannten Binnendruck , der im Gas herrscht . Dieser Teil stellt die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen dar . Prallen Moleküle an eine Wand , so überwiegen die Anziehungskräfte der Moleküle , die nach innen wirken . *Diese Kraft ist proportional der Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit des Gases bzw. seiner Dichte . Die Anzahl der Moleküle in der Grenzfläche ist ihrerseits jedoch auch der Dichte des Gases proportional , so daß der resultierende innere Druck proportional dem Quadrat der Dichte oder umgekehrt proportional dem Quadrat des Molvolumens ist<sup>(1)</sup> .* So ergibt



sich die zentrale Zustandsgleichung der realen Gase , die **van-der-Waalsche Gleichung** ( hier für 1 mol ) :

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT \quad (h)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $a$  , der für die Anziehungskräfte steht , und der Wert  $b$  sind für jedes Gas unterschiedliche Werte , wobei  $b$  nach van der Waals gleich dem vierfachen des Eigenvolumens der Moleküle ist .

- 7 -

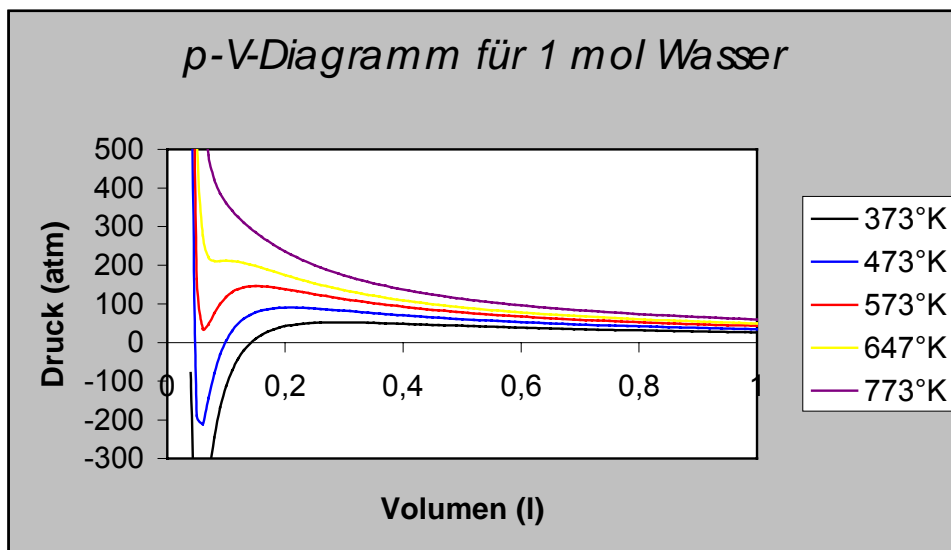
### 3.1. Das Verhalten realer Gase

Diese Zustandsgleichung (h) nach  $p$  aufgelöst ergibt die Gleichung

$$p = \frac{R \cdot T \cdot V^2 - a \cdot (V - b)}{V^2 \cdot (V - b)} \quad (i)$$

die als Funktion  $f(V) = \frac{R \cdot T \cdot V^2 - a \cdot (V - b)}{V^2 \cdot (V - b)}$  folgende Kurven ergibt , bei denen

die Temperatur jeweils konstant gehalten wurde und für  $a$  und  $b$  die idealen Werte für Wasser , nämlich  $a=5,58$  und  $b=0,031$  und  $R=0,08206$  eingesetzt wurden , die in entsprechenden Einheiten angegeben werden müssen , damit sie in der Gleichung angewandt werden können .



In folgender Tabelle sind die Parameter für einige Stoffe angegeben :

Stoff	a ( $\frac{\text{atm} \cdot \text{l}^2}{\text{mol}^2}$ )	b ( $\frac{\text{l}}{\text{mol}}$ )
$H_2$	0,192	0,022
$H_2O$	5,58	0,031
$N_2$	1,37	0,039
$O_2$	1,38	0,032
$CO_2$	3,67	0,043

( aus : Greiner,Neise,Stöcker : Thermodyn. und Statist. Mathem. ; S.20 )

- 8 -

Deutlich zu sehen ist bei Kurven unter  $647^\circ\text{K}$  , daß sie ein lokales Minimum sowie ein lokales Maximum und zwei Wendepunkte haben . Hier erhält man für einen Druck drei Werte für das Molvolumen . Oberhalb dieser Temperatur erhält man nur einen reellen Wert ( hyperbelartiger Verlauf ) . Unterhalb von  $647^\circ\text{K}$  sind es jedoch Kurven 3. Ordnung . Hier lassen sich auch , sofern vorhanden , die Nullstellen der Funktion berechnen . Der Bereich zwischen den Nullstellen ist physikalisch gesehen völlig unreal , da hier der Druck negativ wäre . Das bedeutet , hier wäre der Binnendruck  $a$  zu groß . Das gilt z.B. für Wasser bei der Temperatur  $473^\circ\text{K}$  im Intervall  $]0,04522;0,09855[$  , da die Nullstellen der Funktion hier liegen :

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

nach  $p$  aufgelöst mit  $a=5,58$  ,  $b=0,031$  ,  $R=0,08205$  und  $T=473^\circ\text{K}$  und gleich null gesetzt :

$$0 = \frac{38,809 \cdot (V^2 - 0,143 \cdot V + 0,0045)}{V^2 \cdot (V - 0,031)} \quad (j)$$

Nullstellen :  $V_{n1} = 0,04522$   $V_{n2} = 0,09855$

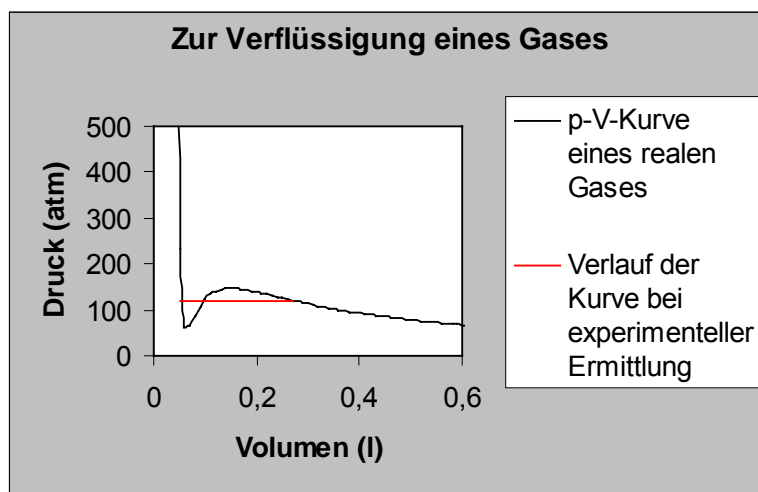
Außerdem haben die Kurven unterhalb von  $647^\circ\text{K}$  einen Abschnitt zwischen den lokalen Extrema , in dem der Graph steigt . Das bedeutet , daß hier mit abnehmendem Druck auch das Volumen kleiner wird , das Gas verdichtet

sich selbständig , was zunächst unmöglich erscheint . In diesem Bereich findet jedoch die Verflüssigung des Gases statt , die Anziehungskräfte der Moleküle ziehen das Gas sozusagen zusammen .

Oberhalb der  $647^{\circ}\text{K}$  gibt es diese Extrema nicht mehr , das heißt , das Gas kann nicht verflüssigt werden , auch nicht bei dem größten Druck oder dem kleinsten Volumen . Die Temperatur , oberhalb der es nicht mehr möglich ist , ein Gas zu verflüssigen , nennt man **Boyle -Temperatur** oder auch , seltener , kritische Temperatur . Sie beträgt z.B. bei Wasser  $647^{\circ}\text{K}$  oder  $374^{\circ}\text{C}$  .

- 9 -

Um nun den Bereich auf dem Graphen zu bestimmen , in dem die Verflüssigung stattfindet , muß durch einen Punkt auf dem Graphen , der zwischen dem Minimum und dem Maximum liegt , eine Gerade , die parallel zur x-Achse läuft , gezogen werden . Die beiden Flächen zwischen der Geraden und dem Graphen , die über dem Minimum bzw. unter dem



Maximum liegen , müssen zusätzlich exakt gleich groß sein .

Diese Gerade schneidet den Graphen dreimal , nämlich einmal links des Minimums , zwischen den Extrema und rechts des Maximums . Die Schnittpunkte der Geraden mit dem Graphen links und rechts der lokalen Extrema zeigen nun die Grenzen des Phasenüberganges an . Erhöht man den

Druck , beginnt das Gas beim Schnittpunkt rechts des Maximums , sich zu verflüssigen und ist beim Schnittpunkt links des Minimums vollständig verflüssigt . Ab hier ist die Steigung der Kurve viel stärker negativ , was bedeutet , daß auch große Druckerhöhungen nur kleine Volumenverkleinerungen bewirken , was auch anschaulich logisch ist , da sich eine Flüssigkeit schwieriger komprimieren läßt als ein Gas .

Die Gerade zeigt auch den Verlauf der Kurve an , die experimentell ermittelt werden würde , da hier das Volumen bei einem bestimmten Druck plötzlich kleiner wird ohne , daß der Druck weiter erhöht wird .

Im Experiment kann es auch den Bereich , in dem mit steigendem Druck das Volumen größer wird ( zwischen den Extrema ) , nicht geben .

- 10 -

### 3.2. Berechnung der Konstanten

*Der Druck , der bei der kritischen Temperatur  $T_k$  ( Boyle-Temperatur ) aufgewendet werden muß , um das Gas zu verflüssigen , wird der kritische Druck  $p_k$  genannt . Das Volumen des Gases bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck ist das kritische Volumen  $V_k$  <sup>(2)</sup> . Sie können experimentell bestimmt werden oder auch rechnerisch , wie im folgenden gezeigt wird . Die kritischen Werte eines Gases hängen nämlich mit den Konstanten a und b der van-der-Waals – Gleichung zusammen . Um sie zu berechnen , benötigt man die van-der-Waalsche Gleichung für den kritischen Zustand eines Gases , die lautet :*

$$V^3 - V^2 \left( b + \frac{R \cdot T_k}{p_k} \right) + V \cdot \frac{a}{p_k} - \frac{a \cdot b}{p_k} = 0 \quad (k)$$

*Aus der Tatsache , daß im kritischen Punkt alle drei Wurzeln der kubischen Gleichung für V gleich dem kritischen Volumen  $V_k$  sind , folgt :*

$$(V - V_k)^3 = 0 \quad (3) \quad (l)$$

Diese Gleichung (l) ausmultipliziert ergibt nun :

$$V^3 - 3V^2V_k + 3VV_k^2 - V_k^3 = 0 \quad (m)$$

Jetzt können die Koeffizienten der Gleichungen (k) und (m) miteinander verglichen werden, und man erhält :

$$3V_k = b + \frac{R \cdot T_k}{p_k} \quad ; \quad 3V_k^2 = \frac{a}{p_k} \quad ; \quad V_k^3 = \frac{a \cdot b}{p_k} \quad (n)$$

Hieraus ergibt sich :

$$V_k = 3b \quad (o)$$

Jetzt kann man in (n) einsetzen :

$$V_k^3 = \frac{ab}{p_k} \quad \Rightarrow \quad 27 \cdot b^3 = \frac{ab}{p_k} \quad (p)$$

Multipliziert mit  $p_k$  und dann dividiert durch  $27b^3$ :

$$27b^3 \cdot p_k = ab \quad \Rightarrow \quad p_k = \frac{ab}{27b^3}$$

- 11 -

Gekürzt ergibt sich dann für  $p_k$  :

$$p_k = \frac{a}{27b^2} \quad (q)$$

Jetzt setzt man die Gleichungen (o) und (r) in

$$3V_k = b + \frac{R \cdot T_k}{p_k} \quad \text{ein}$$

und kann so  $T_k$  folgendermaßen bestimmen :

$$9b = b + \frac{R \cdot T_k \cdot 27b^2}{a} \quad (r)$$

Division durch  $T_k$  :

$$\frac{9b}{T_k} = \frac{R \cdot 27b^2}{a} + \frac{b}{T_k} \quad (s)$$

Division durch  $9b$  :

$$\frac{1}{T_k} = \frac{27b \cdot R \cdot T_k + a}{9a \cdot T_k} \quad (t)$$

Durch Kürzen erhalten wir jetzt :

$$\frac{1}{T_k} = \frac{27b \cdot R}{8a} \quad \text{oder} \quad T_k = \frac{8a}{27b \cdot R} \quad (\text{u})$$

Also erhalten wir zusammengefaßt folgende Definitionen der kritischen Werte eines realen Gases mit Hilfe der van-der-Waalsschen Konstanten  $a$  und  $b$  :

$$V_k = 3b \quad ; \quad p_k = \frac{a}{27b^2} \quad ; \quad T_k = \frac{8a}{27b \cdot R}$$

Man kann umgekehrt auch die van-der-Waalsschen Konstanten über die kritischen Konstanten bestimmen , die experimentell bestimmt werden können . Folglich können die Konstanten  $a$  und  $b$  , sowie die universelle Gaskonstante  $R$  auch auf experimentellem Wege bestimmt werden :

Durch Umformung von  $V_k^3 = \frac{ab}{p_k}$  ergibt sich :

$$a = 3p_k \cdot V_k^2$$

- 12 -

Ebenso durch Umformung ergibt sich aus  $V_k = 3b$  :

$$b = \frac{V_k}{3}$$

Die Gaskonstante  $R$  ergibt sich wie folgt :

In  $T_k = \frac{8a}{27b \cdot R}$  setzen wir für  $a$  und  $b$  die oben ermittelten Werte ein :

$$T_k = \frac{8 \cdot (3p_k \cdot V_k^2)}{27 \cdot \left(\frac{V_k}{3}\right) \cdot R} \quad (\text{v})$$

Die Klammern aufgelöst ergibt und mit  $R$  multipliziert ergibt :

$$T_k \cdot R = \frac{24p_k \cdot V_k^2}{9 \cdot V_k} \quad (\text{w})$$

Durch  $T_k$  geteilt und gekürzt ergibt schließlich :

$$R = \frac{8 \cdot p_k \cdot V_k}{3 \cdot T_k} \quad (\text{x})$$

### 3.3. Weitere Zustandsgleichungen

Eine weitere häufig benutzte Zustandsgleichung zur Beschreibung des Verhaltens realer Gase ist die CLAUSIUSsche Virialgleichung . Sie ist im Prinzip ebenfalls eine erweiterte Zustandsgleichung der idealen Gase . Sie lautet :

$$pV = RT + B(T)p + C(T)p^2 + D(T)p^3 \dots$$

Die Koeffizienten B,C,D ... nennt man Virialkoeffizienten , die für jedes Gas unterschiedlich sind . Sie sind von der Temperatur abhängig . Zur Vereinfachung wird häufig beim linearen Term abgebrochen :

$$pV = RT + B(T)p$$

- 13 -

Wird die Zustandsgleichung nicht nach dem Druck , sondern nach der Dichte entwickelt , sieht die Virialentwicklung folgendermaßen aus :

$$pV = RT + B'(T)\frac{N}{V} + C'(T)\frac{N}{V} \dots$$

(aus : Greiner , Neise , Stöcker : Thermodynamik und statistische Mechanik , S.18)

Natürlich können alle Gleichungen auch für eine beliebige Teilchenzahl und nicht unbedingt für ein mol Gas aufgestellt werden , am häufigsten wird jedoch diese Menge betrachtet . Die ideale Zustandsgleichung lautet dann z.B. für N Teilchen :

$$pV = N \cdot k \cdot T \tag{y}$$

Die Konstante k ist die BOLTZMANNsche Proportionalitätskonstante , deren Wert  $1,38066 \pm 0,00010 \cdot 10^{-23} \frac{J}{^\circ K}$  beträgt<sup>(4)</sup> . Bei  $N = 6 \cdot 10^{23}$  Teilchen , also gerade einem mol Teilchen , ergibt sich für  $N \cdot k$  die Gaskonstante **R** , womit die Gleichung wieder  $pV = RT$  lautet . Ebenso läßt sich auch die van-der-Waalssche Gleichung für N mol anwenden :

$$\left( p + \left( \frac{N}{V} \right)^2 \cdot a \right) \cdot (V - Nb) = N \cdot k \cdot T \quad (Z)$$

(siehe hierzu auch : Greiner,Neise,Stöcker:Thermodyn. Und statist. Mechanik ,S.8,18,19)

Es gibt auch eine vereinfachte Form der van-der-Waals-Gleichung , bei der nach Auflösen der Klammern das Glied  $\frac{ab}{V^2}$  vernachlässigt wird , da es in vielen Fällen , wenn man für  $V = \frac{RT}{p}$  setzt , um den Wert 1 liegt , und bei  $\frac{a}{V}$  ebenfalls für  $V$  nach der idealen Zustandsgleichung  $\frac{RT}{p}$  eingesetzt wird .

Dann erhält man :

$$pV = RT + p \left( b - \frac{a}{RT} \right) \quad (A)$$

(siehe : BRDIČKA : Grundlagen der physikal. Chemie , S. 247 )

- 14 -

Vergleicht man diese Gleichung mit der CLAUSIUSschen Virialentwicklung , die beim linearen Term abgebrochen wurde , so sieht man , daß

$B = \left( b - \frac{a}{RT} \right)$  sein muß . *Diese Gleichung (A) zeigt auch , wie stark der Term  $p \cdot V$  bei realen Gasen vom Wert  $RT$  bei idealen Gasen abweicht . Bei niedrigen Temperaturen ist der Term  $\frac{a}{RT} > b$  , so daß  $p \cdot V$  mit steigendem Druck abnimmt , bei hohen Temperaturen ist  $b > \frac{a}{RT}$  ,  $p \cdot V$  vergrößert sich also mit steigendem Druck . Die Temperatur , bei der  $b = \frac{a}{RT}$  ist , ist die kritische Temperatur , oder auch Boyle-Temperatur .*

(vgl. hierzu : BRDIČKA , Grundlagen der physikal. Chemie , S.247)



Abschließend hier noch einmal alle wichtigen Gleichungen und Beziehungen  
:

Die ideale Zustandsgleichung für ein mol :

$$pV = RT$$

und für n mol :

$$pV = nRT$$

wobei  $R = \frac{pV}{T}$  , je nach verwendeten Einheiten , z.B.

$$0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{°K} \cdot \text{mol}} \text{ ist .}$$

Die van-der-Waalssche Zustandsgleichung der realen Gase lautet für ein mol  
:

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

oder für N Teilchen :

$$\left( p + \left( \frac{N}{V} \right)^2 a \right) (V - Nb) = NkT$$

- 15 -

Die van-der-Waals-Gleichung nach p aufgelöst , ergibt die Funktion

$$f(V) = \frac{R \cdot T \cdot V^2 - a \cdot (V - b)}{V^2 \cdot (V - b)} ,$$

deren Graphen das p-V-Diagramm der realen Gase zeigen .

Die Konstanten a , b und **R** stehen folgendermaßen mit den kritischen Werten  $V_k, T_k$  und  $p_k$  in Zusammenhang :

$$a = 3p_k V_k^2 \quad ; \quad b = \frac{V_k}{3} \quad ; \quad R = \frac{8 \cdot p_k V_k}{3 \cdot T_k}$$

und

$$V_k = 3b \quad ; \quad p_k = \frac{a}{27b^2} \quad ; \quad T_k = \frac{8 \cdot a}{27b \cdot R}$$

Die Clausiussche Virialgleichung lautet , wenn sie nach Drücken entwickelt wird :

$$pV = RT + B(T)p + C(T)p^2 + D(T)p^3 \dots$$

Sie wird der Einfachheit halber jedoch häufig beim linearen Glied abgebrochen . Im Vergleich mit der vereinfachten van-der-Waalsschen Gleichung  $pV = RT + p\left(b - \frac{a}{RT}\right)$  sieht man , daß der Koeffizient B gleich

$\left(b - \frac{a}{RT}\right)$  sein muß .

### Literaturverzeichnis

- 1.) BRDIČKA : Grundlagen der physikalischen Chemie  
Berlin 1977
  
- 2.) Greiner , Neise , Stöcker : Thermodynamik und  
statistische Mechanik  
Frankfurt a.M. 1987

### 3.) Schülerduden : Die Chemie

Kurzverweise :

- (1) : BRDIČKA : Grundlagen der physikalischen Chemie  
S. 246
- (2) : BRDIČKA : Grundlagen der physikalischen Chemie  
S. 250
- (3) : BRDIČKA : Grundlagen der physikalischen Chemie  
S. 253
- (4) : Greiner , Neise , Stöcker : Thermodynamik und  
statistische Mechanik , S.9