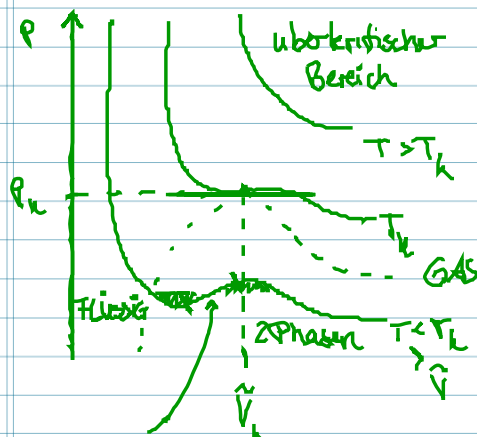


v.d. Waals - Isotherme



$T > T_k$: annäherung ideales Verhalten
 → ideales Gasgesetz

T_k : kritische Temp
 → Phasenlinie nicht vorhanden
 zw. gasförmig & flüssig

$T < T_k$: im S-Form Verlauf 2 Phasen
 → GG zw. flüssig und gasf. Phase

Problem in
 der v.d.W. Gleichung

→ Korrektur der Abweichung

v.d.W.-Parameter ↔ kritische Größen

Isotherme T_k : kritischer Punkt (T_k, p_k, \tilde{V}_k) , Verhalten am krit. Punkt?

$$\Rightarrow p = \frac{RT}{(\tilde{V}-b)} - \frac{a}{\tilde{V}^2}$$

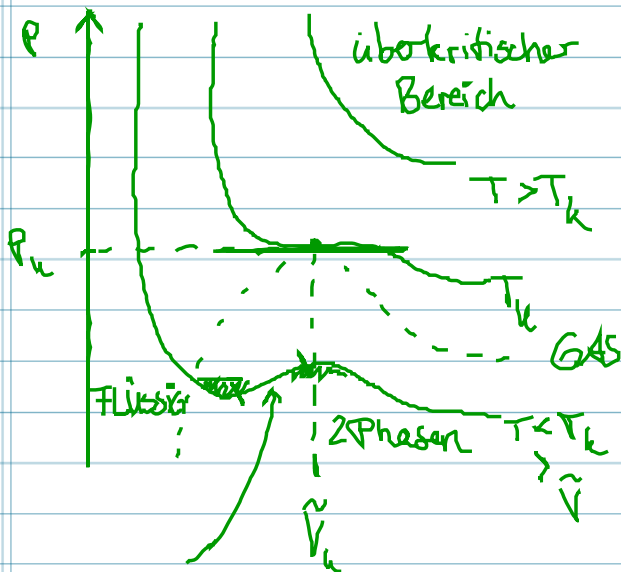
$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial \tilde{V}} \right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \tilde{V}^2} \right)_T &= 0 \end{aligned} \right\}$$

$$b = \frac{1}{3} \tilde{V}_k, \quad a = \frac{8}{9} T \tilde{V}_k R$$

↳ in v.d.W. Gleichung

$$z_k = \frac{p \tilde{V}_k}{RT_k} = 0,375$$

v.d. Waals - Isotherme



$T > T_k$ annähernd ideales Verhalten
 \rightarrow ideales Gasgesetz

T_k : kritische Temp
 \rightarrow Phasenlinie nicht vorhanden
 zw. gasförmig & flüssig

$T < T_k$: im S-Form Verlauf 2 Phasen
 \rightarrow GG zw. flüssig und gasf. Phase

Problem in
 der Van der Waals Gleichung

\rightarrow Korrektur der Abweichung

v.d. W-Parameter \leftrightarrow kritische Größen

Isotherme T_k : kritischer Punkt (T_k, p_k, \tilde{v}_k) , Verhalten am krit. Punkt?

$$\Rightarrow p = \frac{RT}{(\tilde{v}-b)} - \frac{a}{\tilde{v}^2}$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial \tilde{v}} \right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \tilde{v}^2} \right)_T &= 0 \end{aligned} \right\}$$

$$b = \frac{1}{3} \tilde{v}_k, \quad a = \frac{8}{9} T \tilde{v}_k R$$

\hookrightarrow in v.d. W-Gleichung
 \hookrightarrow

$$z_k = \frac{p \tilde{v}_k}{RT_k} = 0,375$$

Bsp.	H_2	$z_k = 0,314$	} Unterschiede zur Vorhersage nach v.d.W
	CO_2	0,273	
	NH_3	0,242	

Zusammenfassung v.d Waals - Gleichung

Vorteile: + einfach (nur 2 Parameter a, b)
 + qualitativ richtig (außer 2-Phasen-Gebiet)

Nachteile - keine quantitative Beschreibung
 - 2-Phasen-Gebiet

b) Quantitative Beschreibung realer Gase

Virial-Gleichung (Potenzreihe)

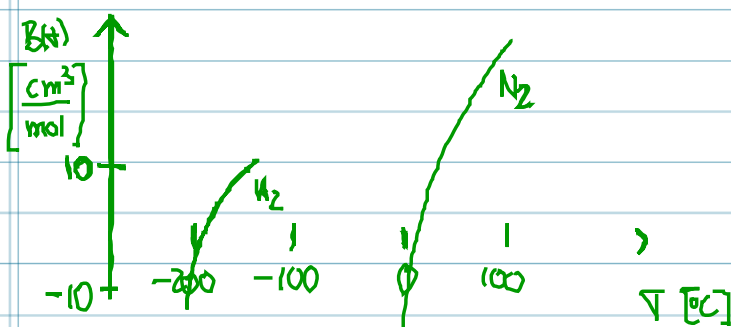
$$p\tilde{V} = R \cdot T + B(T) \cdot p + C(T) \cdot p^2 + \dots$$

B: Zweiter Virialkoeffizient
 C: dritter " "
 $B \gg C$

↳ exakte Beschreibung möglich

$$\left(\frac{\partial (p\tilde{V})}{\partial p} \right)_T = B(T) + C(T) \cdot 2p + \dots$$

bei T_B : $B(T) = 0$ für $p \rightarrow 0$



Wie wirkt sich höhere Temp. auf NW aus? (relativ zur \sqrt{a})

hohe $T_B \rightarrow$ mehr C um cm^3 ?
 ↳ NW ↑ NW zu überwinden

c) Theorem über einstimmender Zustände

allgemeingültige Zustandsgl.

↳ stoffspez. Einheiten, z. B. p_k, T_k, \tilde{V}_k

↳ reduzierte Variable: $p_r = \frac{p}{p_k} \quad T_r = \frac{T}{T_k} \quad \tilde{V}_r = \frac{\tilde{V}}{\tilde{V}_k}$

▷ teilweise quantitative Beschreibung mögl. ?

d) Flüssigkeiten (Festk.)

↳ zwischenmolekulare WW.

↳ keine allg. gültige Zustandsgl.

aber spezifische Zustandsänderungen → 3 Koeffizienten

- thermischer Ausdehnungskoeffizient α

$$\alpha \equiv \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

(\equiv → Def.)

- (isochore) Spannungskoeffizient β

$$\beta \equiv \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

- (isotherme) Kompressibilität K

$$K \equiv \overset{\text{minus}}{\downarrow} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Bsp K. Gase $K \approx 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$

Flüssig. $\approx 10^{-9}$

Festk. $\approx 10^{-11}$

? Beziehung zw. Koeffizienten?

Beziehung zw. V coeff.

$$V = f(p, T)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \rightarrow \text{totales Differential}$$

$$V = \text{konst.} : dV = 0 = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$0 = -k \cdot V \cdot \beta \cdot p_0 + \alpha \cdot V_0$$

$$\cancel{V \cdot V} \quad k \cdot V \cdot \beta \cdot p_0 = \alpha \cdot V_0$$

$$\Rightarrow \boxed{\beta = \frac{\alpha V_0}{k \cdot V p_0}}$$

allgemeingültige
thermodynamische Beziehung
(Gase, Flüssigkeiten, Festk.) ▽

PINGO:

Das p - v Diagramm nach v.d.W. \rightarrow weist einen überkritischen Bereich auf
 \rightarrow weist Bereiche auf, in denen Gase und Flüssigkeiten koexistieren

Die quantitative Beschreibung realer Gase \rightarrow ist mittels der Virialgleichung mögl.
 \rightarrow ist mit Einschränkung durch die Verwendung reduzierter Variablen mögl.

Die isotherme Kompressibilität eines idealen Gases ist $\rightarrow \frac{1}{p}$

$$p \cdot V = R n T$$

$$v = \frac{R n T}{p} \rightarrow \text{Ableiten \& Einsetzen bei Def für } k$$