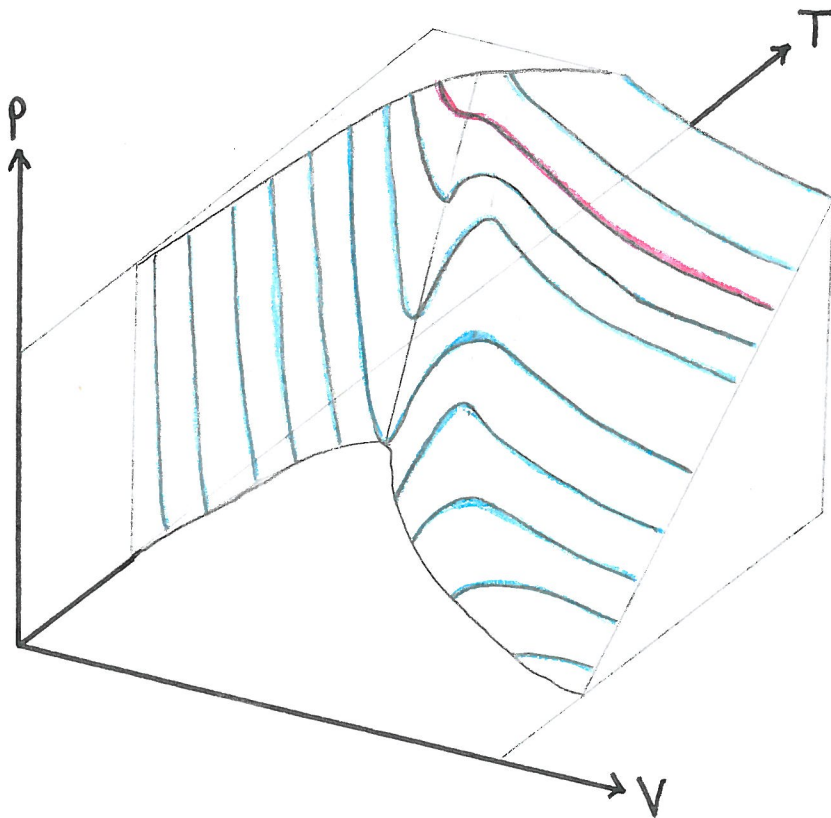


Das van-der-Waals-Gas

Eine etwas realistischere Beschreibung der Natur als das Modell des idealen Gases liefert die van-der-Waals'sche Zustandsgleichung,

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

Zustandsfläche im Phasenraum:

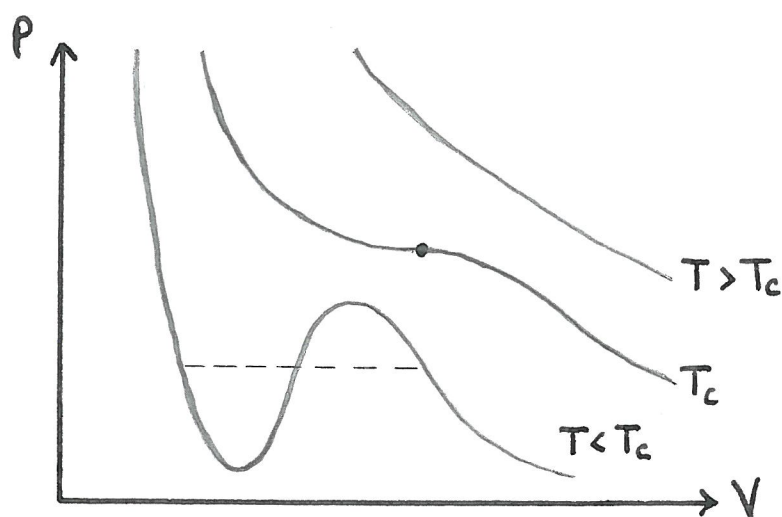


blau : Isothermen

rot : kritische Isotherme

Die Zustandsgleichung beschreibt nur einzelne homogene Phasen; Phasen, in denen Flüssigkeit und Gas im Gleichgewicht koexistieren, erfordern die Konstruktion einer Maxwell-Geraden.

Für Temperaturen unterhalb einer kritischen Temperatur T_c weisen die Isothermen Extrema auf:



Offenbar stellt der kritische Punkt einen Sattelpunkt der Funktion $p(V)$ dar; dort gilt:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0.$$

Daraus folgen unmittelbar die kritischen Größen T_c , V_c , p_c .

Aus dem Minimierungsprinzip für die Freie Energie folgt, dass der tatsächliche physikalische Verlauf entlang der Maxwell-Geraden führt; „die Physik“ steckt in der konvexen Hülle.

Bem.: Eine Reihenentwicklung für große Volumina führt auf

$$pV = RT \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V} + b^2 \frac{1}{V^2} + b^3 \frac{1}{V^3} + O\left(\frac{1}{V^4}\right) \right].$$

Diese sogenannte Virialentwicklung ist für alle thermischen Zustandsgleichungen möglich, die Wechselwirkungen berücksichtigen.