

Kinetische Deutung der van-der-Waals-Gleichung

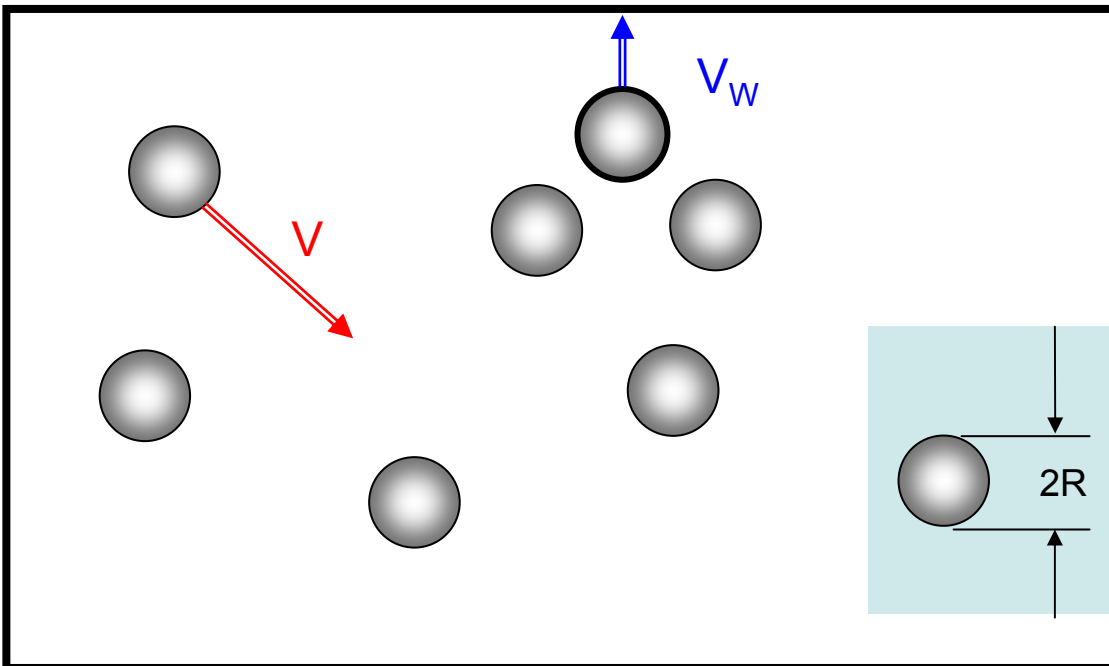
Modellannahme: Gasmoleküle sind harte Kugeln mit Radius R und mittlerer Geschwindigkeit v

Es wirken Kohäsionskräfte zwischen ihnen

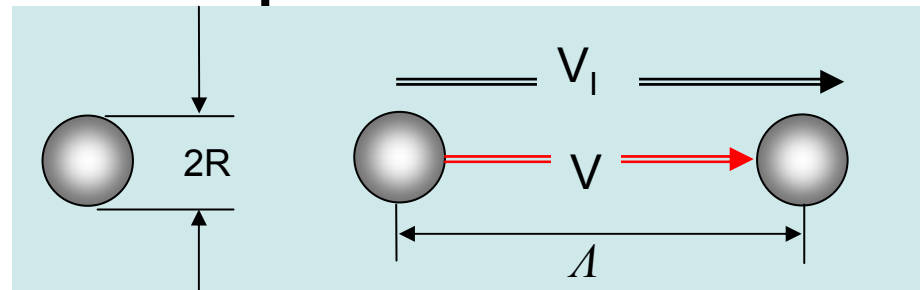
Wir haben zu unterscheiden zwischen: v Molekülgeschwindigkeit

v_w Aufprallgeschwindigkeit auf Wand

v_l Impulsfortpflanzungsgeschwindigkeit



$$v_l = v \cdot \left(1 + \frac{2R}{\Lambda} \right)$$



1. Molekülvolumen vergrößert die Impulsfortpflanzungsgeschwindigkeit

N Anzahldichte

V_m Molekülvolumen

Λ mittlere freie Weglänge: $\Lambda = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot N}$

$$v_I = v \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot R}{\Lambda} \right) = v \cdot (1 + 4 \cdot N \cdot V_m)$$

2. Kohäsionskräfte bremsen Moleküle vor der Wand ab

F - Kohäsionskraft soll proportional N sein! F führt zur **Impulsreduzierung** Δp beim Stoß mit der Wand.

D – Molekülabstand zur Wand,

T - Flugzeit zur Wand mit $T = d/v$

$$F = \alpha \cdot N$$

$$\Delta p = F \cdot T = m \cdot (v - v_w) = F \cdot \frac{d}{v}$$

$$v_w = v - \frac{\alpha \cdot d \cdot N}{v \cdot m}$$

Berechnung des Drucks auf die Wand

Druck $P =$ Anzahl der auftreffenden Moleküle (pro Zeit und Fläche) $\times 2 \times$ Einzelimpuls

Anzahl der auftreffenden Moleküle pro Zeit und Fläche: $\frac{1}{6} \cdot N \cdot v_I$

Einzelimpuls: $m \cdot v_W$

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{6} \cdot N \cdot v_I \cdot 2 \cdot m \cdot v_W \\ &= \frac{1}{6} \cdot N \cdot v \cdot (1 + 4 \cdot N \cdot V_m) \cdot 2 \cdot m \cdot \left(v - \frac{\alpha \cdot d \cdot N}{v \cdot m} \right) \\ &= \frac{1}{3} \cdot N \cdot m \cdot v^2 \cdot (1 + 4 \cdot N \cdot V_m) - \frac{1}{3} \cdot \alpha \cdot d \cdot N^2 \end{aligned}$$

Betrachtung für 1 Mol Gas

mit $N=N_A / V$ (Avogadrozahl N_A , Gefäßvolumen V) folgt:

$$P + \frac{1}{3} \cdot \frac{N_A^2 \cdot \alpha \cdot d}{V} = \frac{1}{3} \cdot N \cdot m \cdot v^2 \cdot (1 + 4N \cdot V_m)$$

Gleichverteilungssatz: $\frac{1}{3} \cdot N \cdot m \cdot v^2 = \frac{R \cdot T}{V}$

Also schließlich unter Verwendung von $(1+\varepsilon) \approx 1 / (1-\varepsilon)$ und Molvolumen V_{Mol}

$$\left(p + \frac{a}{V_{Mol}^2} \right) \cdot (V_{Mol} - b) = R \cdot T$$

mit dem **Binnendruck** $\frac{a}{V^2} = \frac{1}{3} \cdot \alpha \cdot d \cdot N^2$
und dem **Kovolumen** $b = 4 \cdot N_A \cdot V_m$