

Die Anpassung der *van der Waals*-Gleichung*

Von

E. Schwarz-Bergkampf

Montanistische Hochschule Leoben

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 7. April 1959)

Durch verschiedene einfache Ergänzungen kann die *van der Waals*-Gleichung dem jeweiligen Verhalten der Stoffe angepaßt werden, wobei die Werte der Ergänzungen von der Art und der Anzahl der Bestandteile der Gasmolekel beeinflußt werden. Damit kann über das Korrespondenzgesetz hinausgehend eine stoffliche Zuordnung der Zustandsgleichungen nach den charakteristischen Werten für die kritische Konstante und das kritisch bezogene Eigenvolumen getroffen werden. Diese Betrachtungsweise ermöglicht einen guten Überblick über das Verhalten der Gase im verdichteten Zustand und auch die Erfassung von Gasgemischen.

Noch immer bietet die *van der Waals*-Gleichung die einfachste Beschreibung des Verhaltens der realen Gase bis zur Kondensation und sie bringt auch alle Ableitungen im wesentlichen richtig zum Ausdruck, was in vielen ausführlichen Arbeiten dargelegt wurde¹. Einige ablehnende Kritiken betreffen vereinfachte Abwandlungen der *van der Waals*-Gleichung und sind daher nicht stichhältig.

Um die Zahlenwerte in den untersuchten Meßbereichen besser wiederzugeben, wobei besonders das Produkt der kritischen Größen — der kritische Koeffizient — beachtet wurde, sind viele neue Formeln angegeben worden, die meist in ihrer Grundform der *van der Waals*-Gleichung direkt oder näherungsweise entsprechen^{1, 2}. Dagegen sind die zur genauen

* Herrn Prof. Dr. *Alois Musil* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *J. D. van der Waals* jun., Handbuch d. Physik, Bd. X, Berlin 1926; *J. Otto* im Handb. d. Experimentalphysik, Bd. VIII/2, Leipzig 1929.

² *R. Plank*, Thermodyn. Grundlagen der Kältetechnik. Springer-Verlag 1953; *I. R. Partington*, Physic. Chem. I. Vol., Longmans 1949.

Wiedergabe der Meßwerte entwickelten vielgliedrigen Ausdrücke von sehr verschiedenem Aufbau und lassen nicht immer das Bestreben erkennen, die Lösung in direkter Anpassung an die *van der Waals*-Gleichung mit der geringsten Zahl von Korrekturgliedern darzustellen^{2, 3}.

Auf jeden Fall stellt die Form der *van der Waals*-Gleichung eine sichere Basis für alle weiteren Betrachtungen dar. Davon ausgehend sollen hier zwei einfache Anpassungen der *van der Waals*-Gleichung aufgezeigt werden, die genügen, um das Verhalten jedes realen Gases grundsätzlich richtig darzustellen. Danach können alle gebräuchlichen Diagramme berechnet und gezeichnet werden und die dann bemerkbaren Differenzen gegen die Meßwerte bei extremen Zuständen können zweckmäßigerweise zusätzlich erfaßt und in ihrem Verlauf weiter verfolgt werden.

Van der Waals fügte in die ideale Gasgleichung eine positive Druck- und nur eine negative Volumsberichtigung ein, womit schon eine charakteristische Wiedergabe des volumetrischen Verhaltens der realen Gase erreicht wurde. Aus theoretischen Überlegungen war die Druckkorrektur reziprok dem Quadrat des unkorrigierten Volumens gesetzt worden. Dadurch ergibt die Gleichung mit den drei verschiedenen Potenzen des Volumens den bekannten charakteristischen Verlauf der Isothermen im Druck-Volumen-Diagramm, wobei besonders der kritische Punkt hervor gehoben erscheint.

Aber gerade die Zustandswerte des kritischen Punktes werden von der *van der Waals*-Gleichung durch einen Koeffizienten wiedergegeben, der etwas unterhalb der bekannt gewordenen Meßwerte liegt; auch die Volumsberichtigung erscheint im Hinblick auf das kritische Volumen und die bei hohen Drucken gemessenen Volumen als zu hoch.

Aus diesen Gründen haben viele Forscher versucht, die *van der Waals*-Gleichung abzuändern, aber viele Änderungen betrafen nicht die Form der Gleichung, sondern nur die Formulierung der Berichtigungen auch dann, wenn diese durch Änderung des quadratischen Exponenten oder in längeren Reihenentwicklungen bzw. in Form von näherungsweise umrechenbaren Exponentialausdrücken erfolgte. Alle diese Änderungen waren als besondere Einzelfälle aufgefaßt worden, obwohl sie nur verschiedene Fälle der Anpassung der *van der Waals*-Gleichung waren, und es erscheint nun reizvoll, den einfachsten Weg einer prinzipiell richtigen allgemeinen Anpassung der *van der Waals*-Gleichung an die Meßwerte zu suchen, wobei jeweils der kritische Koeffizient und die hauptsächlich Volumberichtigung zutreffen müssen. Weiters kann man nach einer schon lange gemachten Erfahrung in die Druckkorrektur noch die Tem-

³ H. Benzler und A. v. Koch, Äthylen, Chem. Ing. Techn. **27**, 71 (1955); F. Cramer, Kohlendioxyd, Chem. Ing. Techn. **27**, 484 (1955); E. R. Grahl, Ammoniak, Petrol. Process. **1953**, 562.

peratur als Faktor in den Nenner einsetzen; eine Maßnahme, die schon auf *Clausius* zurückgeht und seither besonders von *Berthelot* angewendet wurde², weil sich dadurch sofort eine Druckabhängigkeit der Spezifischen Wärme ergibt.

Man erkennt aus den vorliegenden Gleichungen, daß die Anpassung der kritischen Koeffizienten am leichtesten erfolgt, wenn man nach dem ersten Vorschlag von *Dieterici* den Exponenten des Volumens in der Druckberichtigung etwas unter zwei erniedrigt⁴. Dadurch ändert sich der mathematische Charakter der Gleichung nicht, weil immer noch drei Volumswerte oder nur einer einem jeden Druckwert entsprechen. Zusätzlich kann die weiters noch genauer notwendige Volumberichtigung am einfachsten so erreicht werden, daß auch das Volumen in der Druckberichtigung eine dann im allgemeinen nur in ganz geringem Maße nötige Berichtigung erfährt. Die Anpassung der *van der Waals*-Gleichung erfolgt also durch den geänderten Exponenten $n < 2$ und den Bruchteil x der hauptsächlichlichen Volumsberichtigung b für die Korrektur des Volumens in der Druckberichtigung.

An der physikalischen Bedeutung dieser Berichtigungen in der *van der Waals*-Gleichung wird durch diese Anpassung keine Änderung herbeigeführt, da die Auswirkung der Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen Molekeln nicht durch den genauen Exponenten von 2 des Volumens in der Druckberichtigung angegeben werden muß. Eine zusätzliche Ergänzung, die schon bei einigen Formeln gemacht wurde, weil sie die Druckberichtigung wesentlich verbessert und den Hauptnachteil der Ableitungen der *van der Waals*-Gleichung beseitigt, ist die Einsetzung der Temperatur in den Nenner der Druckberichtigung. Somit erhält man folgende einfachste Form der angepaßten *van der Waals*-Gleichung

$$\left(P + \frac{a}{T(V-xb)^n} \right) (V-b) = RT$$

mit den Ableitungen, die mit den Werten für den kritischen Punkt gleich Null werden.

$$\frac{dP}{dV} = \frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{na}{T(V-xb)^{n+1}}$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{n(n+1)a}{T(V-xb)^{n+2}}$$

Für die kritischen Werte erhält man:

$$V_k(n-1) = b(1+n-2x)$$

⁴ *C. Dieterici*, Ann. Phys. [N. F.] **69**, 685 (1899); [4] **5**, 51 (1901); *F. H. MacDougall*, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 528 (1916); **39**, 1229 (1917); *K. Jelínek*, Lehrb. phys. Chem., I. Bd., 911, Stuttgart 1928.

$$a(n-1)^{n+1} = P_k \cdot T_k \cdot b^n (n+1)^{n+1} (1-x)^n$$

$$\sigma = \frac{R \cdot T_k}{P_k \cdot V_k} = \frac{4n(1-x)}{(n-1)(n+1-2x)}$$

und daraus die reduzierte Gleichung:

$$\sigma\tau = \left\{ \pi + \frac{(n+1)^{n+1}(1-x)^n(n-1)^{-1}}{\tau[(n+1-2x)\varphi - x(n-1)]^n} \right\} \left\{ \varphi - \frac{n-1}{n+1-2x} \right\}$$

Aus den dargelegten Beziehungen ersieht man, daß alle Verhältnisse von b/V_k und alle σ -Werte durch entsprechende Werte von n und x er-

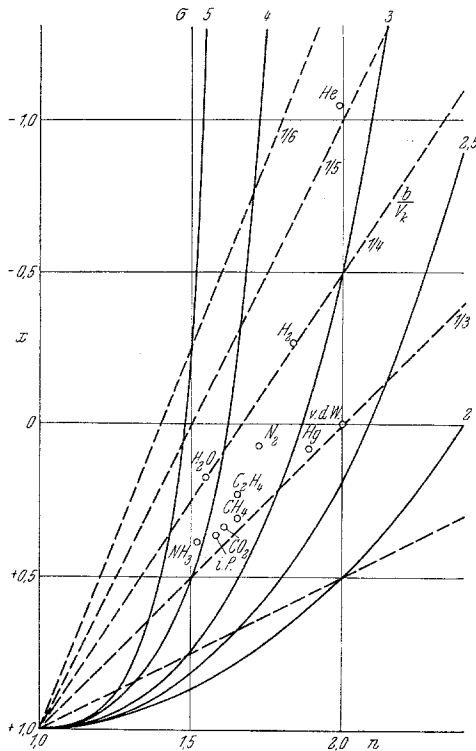


Abb. 1. Zusammenhang der Beiwerte der molaren Gas-Zustandsgleichung

$$\left(P + \frac{a}{T(V-xb)^n} \right) (V-b) = RT \text{ mit dem kritischen Koeffizienten } \sigma \text{ (} V_k \text{ ist das kritische Molvolumen)}$$

zielbar sind. Am deutlichsten wird das durch eine graphische Darstellung dieser Zusammenhänge, die auch als Hilfe bei allen derartigen Berechnungen sehr nützlich ist (Abb. 1).

Die Einordnung der realen Gase durch Punkte in dieses Diagramm erfolgt für den kritischen Punkt nach dem σ -Wert und durch einfache

stufenweise genäherte Berechnung eines Wertes für einen Gaszustand bei hohem Druck. So erhält man z. B. für die von *Himpan*⁵ angeführten Stoffe und andere:

	σ	n	x	b	a
N ₂	3,42	1,725	0,07	25,3	3,58 · 10 ⁷
H ₂ O	4,22	1,55	0,175	14,4	3,32 · 10 ⁸
CO ₂	3,64	1,61	0,33	29,3	1,17 · 10 ⁸
C ₂ H ₄	3,55	1,655	0,23	39,0	1,64 · 10 ⁸
i-C ₅ H ₁₂	3,74	1,575	0,38	97,0	4,57 · 10 ⁸
				cm ³	°K Mol ⁿ
				Mol	cm ^{3 n}

Einen anderen Weg schlug *Himpan* ein, durch Einführung von un-abhängigen Korrekturen für jeden Volumswert der *van der Waals*-Gleichung⁵, ein Weg, der im Prinzip wieder von *Clausius* begonnen wurde²; ebenso wird die Temperatur in dem Nenner der Druckkorrektur berücksichtigt. Hier soll an den ersten einfachen und schon umfassenden Vorschlag von *Himpan* angeknüpft werden, allerdings in einer anderen Reihenfolge der Bezeichnung der Korrekturen, um sie besser mit den b -Werten der anderen Formeln vergleichen zu können.

$$\left(P + \frac{a}{T(V-c)(V+d)} \right) (V-b) = RT$$

Aus den Ableitungen für die Bedingungen am kritischen Punkt erhält man entsprechend *Himpan* für a ; f_b , f_c , f_d und darüber hinausgehend mit

$$\bar{b} = 1 - \frac{b}{V_k} = 1 - f_a; \quad \bar{c} = 1 - \frac{c}{V_k} = 1 - f_b; \quad \bar{d} = 1 + \frac{V_k}{d} = 1 - f_c$$

$$\text{für } \bar{b} = \frac{\bar{c} + \bar{d}}{1 + \frac{\bar{c}}{d} + \frac{\bar{d}}{c}} \quad \text{und} \quad \sigma = \frac{(\bar{c} + \bar{d})^3}{(\bar{c} + \bar{d})^2 - c\bar{d}}$$

bzw. noch die bemerkenswerte Zusammenhänge

$$\sigma = \bar{b} + \bar{c} + \bar{d}$$

$$a = [(\bar{c} + \bar{d})^2 - c\bar{d}] P_k \cdot T_k \cdot V_k^2 = \frac{(\sigma - \bar{b})^3}{\sigma} P_k T_k V_k^2$$

Sie alle zeigen, daß eine strenge Verknüpfung zwischen den angeführten Werten besteht und somit für jeden Wert des kritischen Koeffizienten und der hauptsächlichsten Volumkorrektur b sich ebenso eindeutige Werte von c und d bzw. des Faktors a ergeben (wenn die Bedingungen für den

⁵ *J. Himpan*, Mh. Chem. **84**, 787 (1953); **85**, 936 (1954); **86**, 259, 491 (1955).

kritischen Punkt erfüllt werden), was wieder am besten in einer graphischen Darstellung zusammengestellt und überblickt werden kann (Abb. 2). Diese Zusammenhänge zwischen den voneinander in Abhängigkeit stehenden Korrekturen entsprechen der Tatsache, daß sie nur aus zwei verschiedenen Meßwerten erhalten werden, sie ändern sich nicht durch die weitere Abwandlung der Formel durch *Himpan* und gelten ebenfalls für diese.

Man kann erkennen, daß auch hier die jeweiligen Abweichungen von der *van der Waals*-Formulierung nur gering sind und damit läßt sich nun auch das Zustandsverhalten eines Gases bis weit über den kritischen Punkt hinaus recht gut wiedergeben.

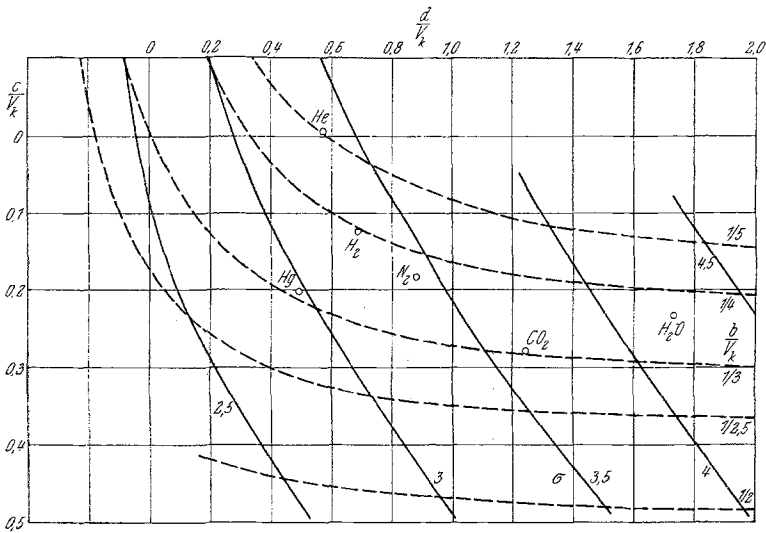


Abb. 2. Zusammenhang der Beiwerte der molaren Gas-Zustandsgleichung

$$\left(P - \frac{a}{T(V-c)(V+d)}\right)(V-b) = RT \text{ mit dem kritischen Koeffizienten } \sigma \text{ (} V_k \text{ ist das kritische Molvolumen)}$$

Am besten kann dieses Verhalten eines realen Gases in einem $\lg \pi / \lg \tau$ -Diagramm aufgezeigt werden, in das die Isochoren eingetragen werden. Hier fällt das Mischungsgebiet des flüssigen und gasförmigen Zustandes heraus und wird durch die vom kritischen Punkt ausgehende reduzierte Siedelinie gekennzeichnet. Diese Linie ist nur sehr schwach gekrümmt und verläuft für verschiedene Stoffe knapp nebeneinander zu deren reduzierten Werten der Siedepunkte. Für allgemeine Betrachtungen über reale Gase ist ein derartiges Diagramm, das aus mittleren Werten berechnet wird, von großer Bedeutung. Man kann in ihm z. B. die auf einem schmalen Band der φ -Werte liegenden reduzierten Werte der Normalzustände und der in gleicher Höhe der $\lg \pi$ -Werte liegenden Siedepunkte eintragen. Damit erleichtert man sich zweifellos die Bezugnahme auf dieses allgemeine Diagramm. In den betreffenden Einzelfällen kann

in dem umfassenden Rahmen dieses logarithmischen Diagrammes auch noch die bei hohen Temperaturen auftretende Dissoziation der Gase durch die dabei auftretende Volumenvermehrung berücksichtigt werden. Ebenso können alle kalorischen Eigenschaftswerte von den Normalzuständen ausgehend berechnet und eingetragen werden, auch die charakteristischen Grenzlinien für das kalorische Zustandsverhalten der Gase. Wenngleich die Ableitungen der Zustandsgrößen sehr kritisch in ihren Werten sind, so zeigt sich doch in allen Ausrechnungen, daß eine recht gute Wiedergabe aller kalorischen Eigenschaften, die die realen Gase kennzeichnen, auf diesen Wegen zu erreichen ist.

Obwohl *Himpan* eine einmalige große positive Korrektur für das Volumen einführen mußte, die auf physikalischem Wege nicht erklärbar ist, so bringt sie doch rechnermäßig den Vorteil, den einfachen Exponenten von Zwei der *van der Waals*-Gleichung beibehalten zu können. Auch scheint der Übergang zum idealen Gaszustand bei den entsprechenden Zustandsbedingungen zahlenmäßig schneller zu erfolgen, als bei der hier vorher dargelegten Ableitung aus der ersten *Dieterici*-Gleichung; was den wirklichen Verhältnissen besser entspricht. *Himpan* konnte schon mit der ersten, hier wiedergegebenen Formulierung zeigen, daß alle damit abgeleiteten Beziehungen recht gut zutreffend erhalten werden können. Die weitere Abwandlung seiner Formulierung soll hier nicht behandelt werden, nur ist dabei zu bemerken, daß durch die neue Bezugnahme auf den Siedepunkt neben dem kritischen Punkt die Werte der Korrekturen etwas von den mit dem Hochdruckpunkt bei der kritischen Temperatur erhaltenem abweichen. Wenn auch diese Abweichung gering ist, zeigt sie doch noch eine spezielle Abhängigkeit an, die nach den Meßergebnissen nicht durch eine zusätzliche Abhängigkeit der eingeführten Volumkorrekturen berücksichtigt werden soll, wie dies schon *van Laar*⁶ für die *van der Waals*-Gleichung ausführte, sondern unter absichtlicher Konstanthaltung dieser Volumkorrekturen und so vielleicht am einfachsten durch die Einführung eines von Eins abweichenden Exponenten für die Temperatur in der Druckberichtigung, nach der einfachen Formulierung

$$\left(P + \frac{a^*}{\tau^m (V-c)(V+d)} \right) (V-b) = RT$$

jedoch $a^* = \frac{a}{T_k}$

In etwa gleicher Weise erhält man aus beiden hier angeführten Anpassungen für die Exponenten der Temperatur in den Druckberichtigungen für eine gute Wiedergabe die Werte für den kritischen Punkt, einen höheren Druckwert bei der kritischen Temperatur und dem Siedepunkt einen

⁶ *J. van Laar*, Die Zustandsgleichung, Leipzig, Verlag Voss, 1924.

Wert von etwa $+0,2$ für diesen Temperaturexponenten. Während man aus der Druckabhängigkeit der Spezifischen Wärme C_v entsprechend Angaben nach *Himpan* für Stickstoff bessere Werte mit einem Temperaturexponenten $0,6$ erhält. Mit einem Exponenten von $0,5$ hat auch schon *Redlich* gearbeitet⁷.

Aus dem Vorgebrachten kann man erkennen, daß durch einfache Maßnahmen die *van der Waals*-Gleichung an die wirklichen Gegebenheiten gut angepaßt werden kann; man erkennt auch, daß das lange verfolgte Korrespondenzprinzip nur eine ungefähre Näherung sein kann und man nun unter Bezugnahme auf ähnliche Molekeln sehr nahe an die richtigen Ergänzungen für eine genaue Anpassung der *van der Waals*-Gleichung herankommen kann.

Auch für Mischungen kann der manchmal sehr charakteristische, sogar Extremwerte erreichende Verlauf⁸ ganz genau in den hier gezeigten graphischen Darstellungen mit den Gehaltsangaben eingetragen werden. So sieht man, daß die Größen in den Zustandsgleichungen nicht nur die Art und Anzahl der Molekelbausteine berücksichtigen, sondern auch die Wechselwirkung der verschiedenen Molekelarten in Mischungen.

⁷ *O. Fuchs*, Physik. Chem. als Einführung in d. chem. Technik, Sauerländer 1957; *O. Redlich* und *J. N. S. Kwong*, Chem. Rev. **44**, 233 (1949).

⁸ *J. Himpan*, Mh. Chem. **87**, 646 (1956).