Nietrost Bernhard, bernhard.nietrost@htl-steyr.ac.at

Van der Waalsgleichung

- Mathematische / Fachliche Inhalte in Stichworten:

  Van der Waalsgleichung, Hyperbel, Differenzieren (Sattelpunkt), Integrieren

- Kurzzusammenfassung

  Math. Untersuchung der Van der Waalsgleichung ausgehend vom Gasgesetz

- Didaktische Überlegungen

  Anwendungsbeispiel, Fächerübergreifend (Wärmelehre), vertiefend

- Lehrplanbezug (bzw. Gegenstand / Abteilung / Jahrgang):

  Angewandte Mathematik, 3/4 Jahrgang, vor allem für Maschinenbau

- Mathcad-Version:

  Mathcad 2001

- Literaturangaben:

  Kuchling: Taschenbuch der Physik, Physikbuch der HTL (Schweitzer)

- Anmerkungen bzw. Sonstiges:

  eher seltenes Kapitel der Naturwissenschaften

1. Das Gasgesetz

In der Physik stellt man sich das Gas in der einfachsten Form als punktförmige Objekte vor (= Massenpunkt), die sich entsprechend der Temperatur bewegen.

Folgende Eigenschaften eines Gases sind einfach meßbar:

- Druck p [Pa]
- Volumen V [m^3] (oder Dichte)
- Masse m [kg]
- Temperatur T [K]

Diese Meßgrößen hängen über das sogenannte **Gasgesetz** zusammen: $p \cdot V = m \cdot R \cdot T$,
wobei R die sogenannte Gaskonstante des jeweiligen Gases ist (= Tabellenwert)

Aufgabe 1

Stellen Sie das Gasgesetz in einem p-V Diagramm dar indem Sie:

- Die Gleichung auf p = ... umformen
- Für $m = 1$ kg und für $R = 189$ J/kg.K verwenden. (Vergleichen Sie mit Tabellen um welchen Stoff es sich handelt ?
- Temperatur von 300 K und 500 K --> 2 Kurven.
- V soll im Bereich von $V := 0.0015, 0.0016 .. 0.03$ m³ gewählt werden.
- Achtung: y-Achse begrenzen. (< 5 . 10^7 pa)

Welche (mathematischen) Kurven entstehen ?
(In der Physik heißen diese Kurven **Isothermen**.)

Aufgabe 2

Bestimmen Sie die Fläche unter jener Kurve für $T_2 := 500$ K zwischen den Volumina $V_1 := 0.02$ m³ und $V_2 := 0.03$ m³.

Welche Einheit hat die entstehende Fläche ? (Anm: $1\text{Pa} = 1\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$)

2.Verbesserung d. Gasgesetzes. (Van der Waals)

Die Annahme von Massenpunkten, die keine faktische Ausdehnung haben, erweist sich in manchen Fällen als nicht richtig. Für eine genauere Beschreibung eines Gases muss man die Größe eines Atoms auch noch berücksichtigen. --> **Van der Waalsgleichung**

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

Zusätzlich zu den bereits bekannten Größen treten hier noch sogenannte **Geometriefaktoren a und b** auf, welche von der Art des Atoms/Moleküls abhängen.

$a := 186$ $b := 0.98 \cdot 10^{-3}$

Aufgabe 3

Zeichnen Sie das p-V Diagramm für das Van der Waalsgesetz analog zu Aufgabe 1.

Aufgabe 4

Bestimmen Sie die Fläche unter der Kurve für $T_2 = 500$ K zwischen den Volumina $V_1 = 0.02$ m³ und $V_2 = 0.03$ m³.
Vergleichen Sie das Ergebnis mit Aufgabe 2.

Aufgabe 5

Zeichnen Sie die Gasgleichung und die Van der Waalsgleichung in ein p-V Diagramm, wobei der Parameter T variiert werden kann. (250 - 500 K) (y-Achse nach unten begrenzen: > 0)
Vergleichen Sie die beiden Kurven miteinander. (Bei welchen Temperaturen sind die Kurvenformen ident bzw treten starke Abweichungen auf?) (V-Achse : siehe Aufgabe 1)
Zusatz: Erstellen sie eine Animation.

Aufgabe 6

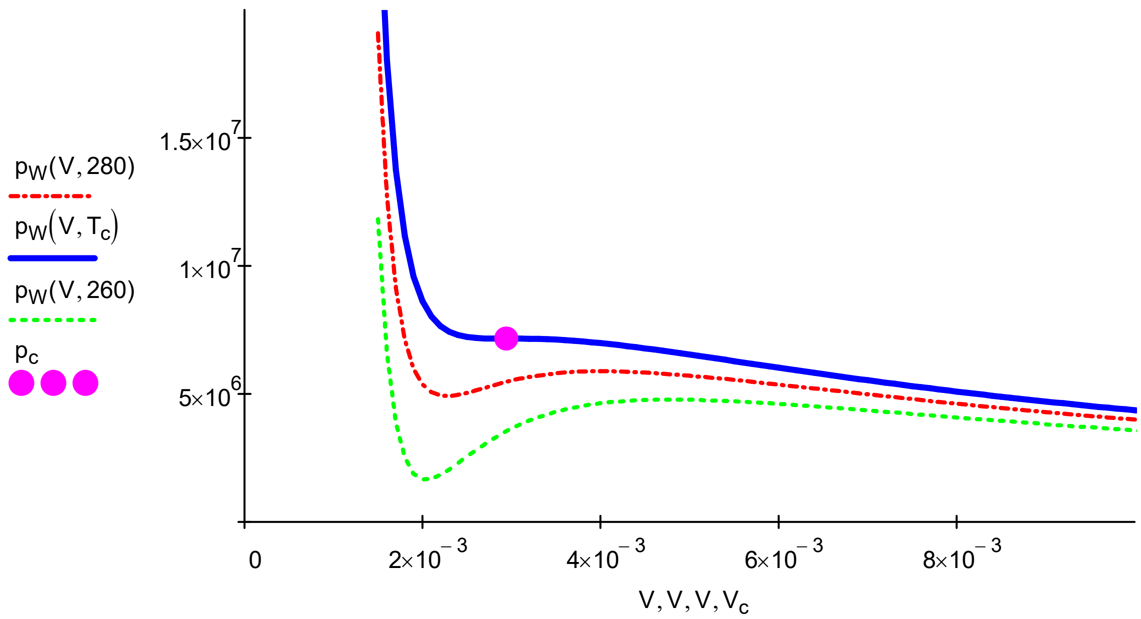
Versuchen Sie Werte für a,b,R für verschiedene Gase zu finden (Internet, Bücher, ...)
für: CO_2, H_2, N_2, O_2, ...

Zusammenfassung:

Das Gasgesetz und die Van der Waalsgleichung stimmen für hohe Temperaturen überein, daher ist in diesem Bereich die Verwendung des einfacheren Gasgesetzes zulässig.
Bei geringeren Werten von T treten die Unterschiede sehr deutlich hervor. Hier muss die Van der Waalsgleichung verwendet werden, die allerdings noch ein Problem hat.

3. Weitere Betrachtung d. Van d. Waalsgl.

Ab einer gewissen Temperatur T_C hat die Kurve einen Hoch- bzw Tief- und dazwischen einen Wendepunkt. Dieser Teil ist aus Sicht der Physik nicht sinnvoll, da hier der Druck beim Komprimieren wieder abnehmen würde !!!



Aufgabe 7

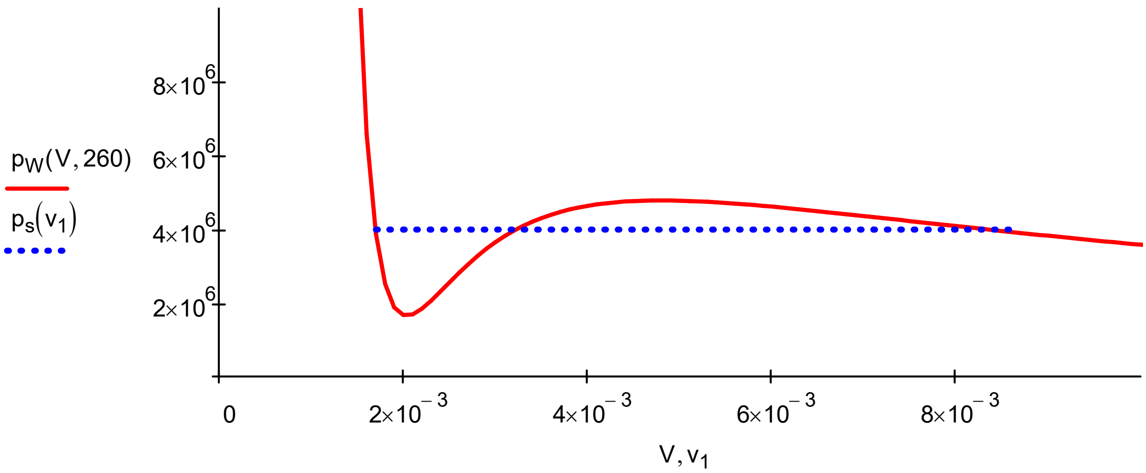
Suchen Sie graphisch ca jenen Punkt (p_C,V_C,T_C), bei dem dieses Verhalten beginnt. (Durchgezogene Kurve oben)
Dazu stellt man sich vor, die Temperatur würde langsam gesteigert. Dann rücken Hoch- Tief und Wendepunkt immer näher zusammen. Wenn alle drei zusammenfallen ist man am Ziel.
(--> Sattelpunkt)

Aufgabe 8

Versuchen Sie diesen Punkt mittels Rechnung zu bestimmen.
(Händisch oder mit MATHCAD);
(wenn möglich allgemeine Lösung)
Vergleichen Sie die Lösung mit Hilfe eines Physikbuches.
(zB: Kuchling: TB der Physik)

4. Konstruktion der Maxwellgerade

Wenn $T < T_C$, dann ist der Verlauf der Kurve physikalisch nicht sinnvoll. Aus Beobachtungen ist bekannt, dass das Gas in diesem Bereich seinen Aggregatzustand teilweise ändert. Es treten zwei Phasen gleichzeitig auf (gasförmig und flüssig --> Nebel) wobei der Druck gleich bleibt. Daher wird in diesem Bereich eine waagrechte Gerade in der Höhe p_S verwendet.(= Maxwellgerade)



Maxwellgerade: ist jene Gerade, welche die Kurve so schneidet, dass die Fläche ober- und unterhalb der Gerade gleich groß ist.

Suchen der Maxwellgeraden:

Der Wert für p_S ist nicht analytisch bestimmbar. Man könnte folgendes Verfahren zur näherungsweisen Lösung verwenden.
(Anm: p_S ist der zum Verflüssigen erforderliche Druck)

1. $T < T_s$ wählen (zB 260 K)
2. Man wählt einen sinnvollen Wert für p_s aus der Graphik.
3. Die Van der Waalgleichung wird um p_s nach unten verschoben. (Erleichtert die Flächenberechnung)
4. V_1, V_2 und V_3 werden mit Hilfe numerischer Verfahren berechnet. (= Nullstellen der verschobenen Fktn)
5. Integration von V_1 bis V_2 und V_2 bis V_3.
6. $\left| \int_{V_1}^{V_2} p_W(v, T)\, dv \right| = \left| \int_{V_2}^{V_3} p_W(v, T)\, dv \right|$ überprüfen.
7. p_s neu wählen.

Man kann abbrechen, wenn p_S genügend genau (3 Stellen) ist.

Aufgabe 9

Führen Sie das obige Schema in einem MATHCAD Arbeitsblatt aus.

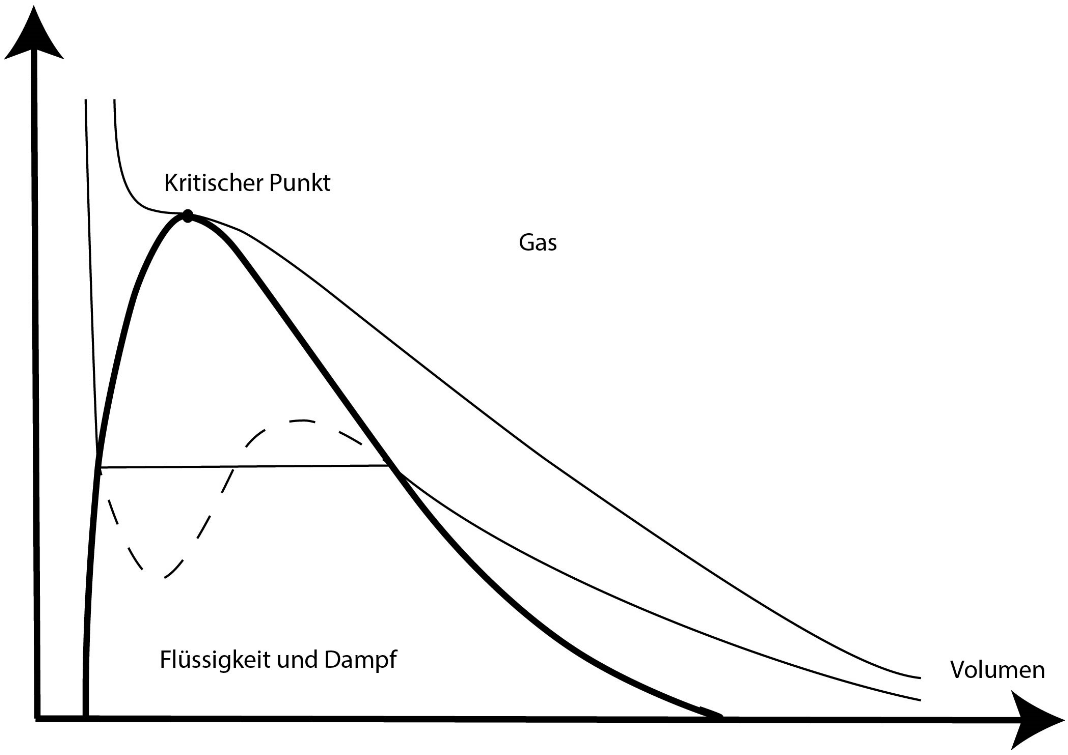
Aufgabe 10

Zeichnen Sie die Van der Waalgleichung mit der Maxwellgeraden

- Der rechte Teil der Linie stellt die gasförmige Phase dar.
- der waagrechte Teil die Mischphase, wobei das Verhältnis g : fl sich ändert.
- der linke Teil ist nur noch flüssig --> Steil --> Inkompressibel

5. Physikalische Bedeutung

- Gase lassen sich nur bei $T<T_C$ durch Steigerung des Druckes verflüssigen.
- p_S ist jener Druck, bei dem eine Koexistenz der beiden Phasen (gasförmig und flüssig) möglich ist.



Van-der-Waals-Zustandsgleichung
Dieses Schaubild zeigt die graphische Darstellung der Van-der-Waals-Zustandsgleichung. Anhand dieser Gleichung lassen sich die Zustände realer Gase beschreiben. Die beiden dünn eingezeichneten Kurven geben die jeweiligen Zustände bei jeweils konstanter Temperatur wieder und werden Isothermen genannt. Der Bereich links steht für die flüssige Phase. In diesem Bereich ist die Steigung der Isotherme sehr groß, daher sind die Stoffe hier praktisch nicht kompressibel (flüssig), im Fett umrandeten Bereich existieren die flüssige und die dampfförmige Phase (Zweiphasengebiet). Der rechte Bereich ist die Gasphase. Am so genannten kritischen Punkt sind flüssige und gasförmige Phase nicht mehr voneinander unterscheidbar, d. h. der Aggregatzustand ist hier physikalisch nicht definiert.

Aufgabe 11:

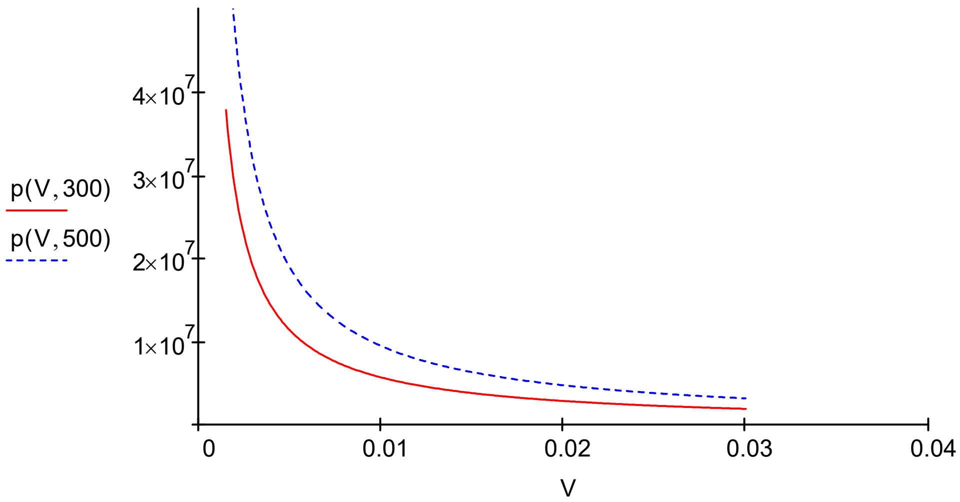
Kann Luft bei Raumtemperatur in flüssiger Form gelagert werden ?
Wie sieht es bei Flüssiggas (Propan, Buthan) beziehungsweise Wasserstoff aus ?
Welcher dieser Stoffe ist wirtschaftlich transportierbar angesichts der Tatsache, das die Dichte von Gas und Flüssigkeit sich um einen Faktor 1000 unterscheidet ?

Lösung zu Aufgabe 1:

$m := 1$ $R := 189$

$$p(V,T) := \frac{m \cdot R \cdot T}{V}$$

$V := 0.0015, 0.0016 .. 0.03$



Es entstehen Hyperbeln.

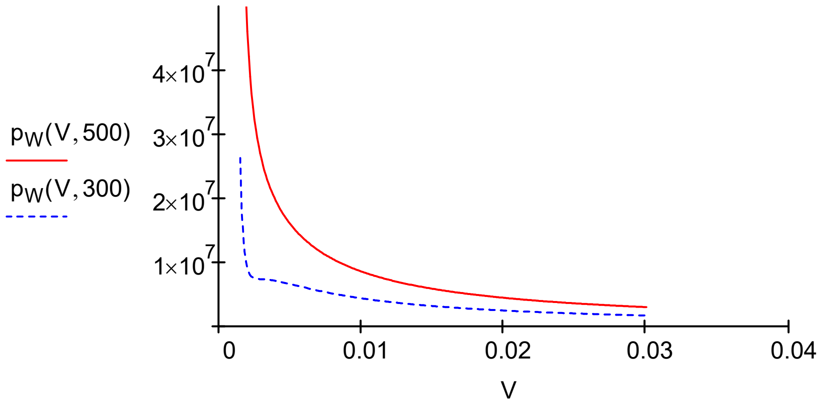
Lösung zu Aufgabe 2

$$\int_{V_1}^{V_2} p(v, T_2)\, dv = 3.832 \times 10^4$$

Einheit: [N/m³] . [m²] = [Nm] = [J]

Lösung zu Aufgabe 3

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



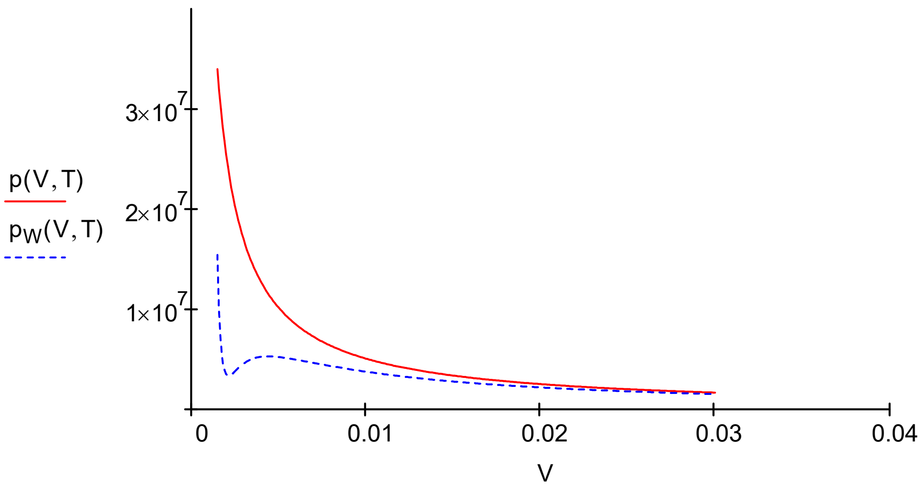
Lösung zu Aufgabe 4:

$$\int_{V_1}^{V_2} p_W(v,T_2)\,dv = 3.683\times 10^4$$

$$\frac{\int_{V_1}^{V_2} p_W(v,T_2)\,dv}{\int_{V_1}^{V_2} p(v,T_2)\,dv} = 0.961$$

Lösung zu Aufgabe 5

$T := 270$



Aufgabe 6: Siehe zB: Trieb: Physik 1/ S 284, 285

$V_c := 3 \cdot m \cdot b$ $p_c := \frac{a}{27 \cdot b^2}$ $p_c = 7.173 \times 10^6$

$V_c = 2.94 \times 10^{-3}$ $T_c := \frac{8 \cdot a}{27 \cdot b \cdot R}$ $T_c = 297.544$

Lösung zu Aufgabe 7:

$V_c = 2.94 \times 10^{-3}$

$p_c = 7172937.2021$

$T_c = 297.544$

Lösung zu Aufgabe 8

Es muss für die Van der Waalsgleichung gelten: (Sattelpunkt, ohne Überprüfung))

- $\frac{d}{dV} p(V) = 0$
- $\frac{d^2}{dV^2} p(V) = 0$

Aus den 2 Gleichungen kann man T_c und V_c bestimmen. (Anmerkung: In Mathcad mit Lösungsblock (Vorgabe, Gleichungen, Suchen) lösbar.)
Durch Einsetzen erhält man dann p_c.

$V_c = 3 \cdot m \cdot b$

$T_c = \frac{8 \cdot a}{27 \cdot b \cdot R}$

$p_c = \frac{a}{27 \cdot b^2}$

$v_1 := 0.0017, 0.002 .. 0.0086$ $\qquad p_s(v_1) := 4 \cdot 10^6$

Lösung zu Aufgabe 9

$p_S := 4.09 \cdot 10^6 \qquad T := 260 \qquad T < T_c = 293$

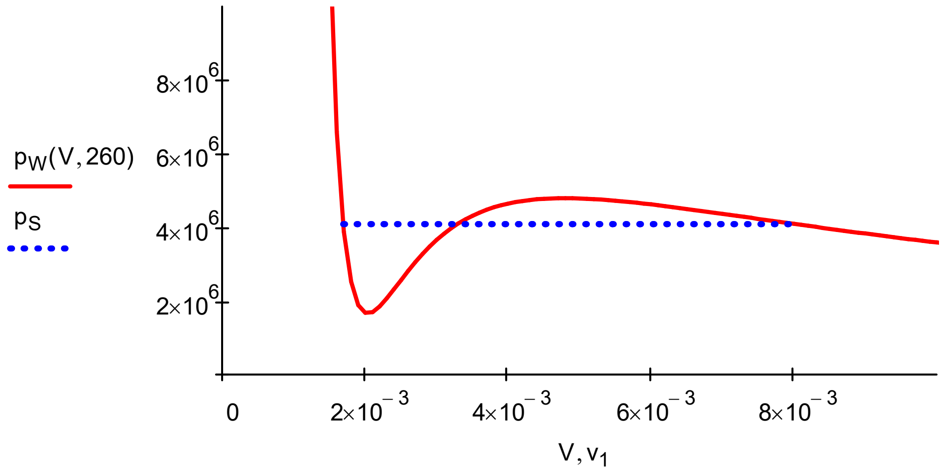
$$p_W(v,T) - p_S = 0 \;\Big|\; \begin{array}{l}\text{auflösen}, v\\ \text{Gleitkommazahl}, 4\end{array} \rightarrow \begin{pmatrix}0.003291\\0.00169\\0.008014\end{pmatrix}$$

$$\left|\int_{1.69\cdot10^{-3}}^{3.291\cdot10^{-3}} p_W(v,T) - p_S\, dv\right| = 2.096\times10^3$$

$$\left|\int_{8.014\cdot10^{-3}}^{3.291\cdot10^{-3}} p_W(v,T) - p_S\, dv\right| = 2.071\times10^3$$

Lösung zu Aufgabe 10

$v_1 := 1.69 \cdot 10^{-3}, 1.70 \cdot 10^{-3} .. 8.01 \cdot 10^{-3}$



Lösung zu Aufgabe 11

- Luft hat ca T_C = -140 C und daher gibt es bei Raumtemperatur keine flüssige Luft.
- Flüssiggas (Propan (97 C),Buthan (152C)) kann bei Raumtemperatur sehr wohl flüssig sein. --> wirtschaftlicher Transport möglich.
- Wasserstoff kann bei Raumtemperatur nur gasförmig transportiert werden --> Wasserstoffauto !!!!!
  Wasserstoff müsste auf -240 C gekühlt werden für flüssigen Transport in Tank.