Reale Gase: Die van-der-Waals-Gleichung

Ein ideales Gas (Gasteilchen punktförmig, keine Wechselwirkungen) wird bekanntlich durch die Gleichung PV = nRT beschrieben (P: Druck; V: Volumen; n: Stoffmenge; R: ideale Gaskonstante; T: absolute Temperatur). Die Isothermen im p-V-Diagramm sind also Hyperbeln, da $p \sim 1/V$ ist. Ein reales Gas dagegen wird besser durch die van-der-Waals-Gleichung beschrieben:

$$\left(P + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)(V - n\,b) = nRT \quad \left(\text{für } V > n\,b,\ T > \frac{a}{4Rb}\right).$$

Dabei ist a ein Maß für die Wechselwirkungen zwischen den Gasteilchen und b für ihr Eigenvolumen. Für eine Begründung, wie man auf diese Gleichung kommt, kann man sich z. B. dieses Video anschauen:
https://www.youtube.com/watch?v=o6Dovt1MjxE

Um die Gleichung zu vereinfachen, führt man die Abkürzungen $p = \frac{b^2 P}{a}$, $v = \frac{V}{nb}$ und $t = \frac{bRT}{a}$ ein (dies sind einheitenlose Größen); dann bleibt

$$\left(p + \frac{1}{v^2}\right) \cdot (v - 1) = t \quad (\text{für } v > 1 \text{ und } t > 0{,}25).$$

a) Zeigen Sie, dass sich für den Druck in Abhängigkeit vom Volumen daraus ergibt:

$$p(v) = \frac{t \cdot v^2 - v + 1}{v^2 \cdot (v - 1)} = \frac{t \cdot v^2 - v + 1}{v^3 - v^2}.$$

b) Stellen Sie die Isothermen des realen Gases (also jeweils den Graph von p(v)) für $t = 0{,}26$, $t = \frac{8}{27}$ und $t = 0{,}4$ in einem gemeinsamen Koordinatensystem grafisch dar ($0 \le v \le 10$, $0 \le p \le 0{,}1$).

Man könnte nun versuchen, die Stellen mit waagrechter Tangente wie üblich zu finden: Die Gleichung $p'(v) = 0$ nach v auflösen. Das ist aber (selbst mit CAS!) sehr umständlich; stattdessen wird hier etwas anders weiter gerechnet.

c) Zeigen Sie, dass bei den Stellen mit waagrechter Tangente von p gelten muss:

$$2\frac{(v-1)^2}{v^3} = t$$

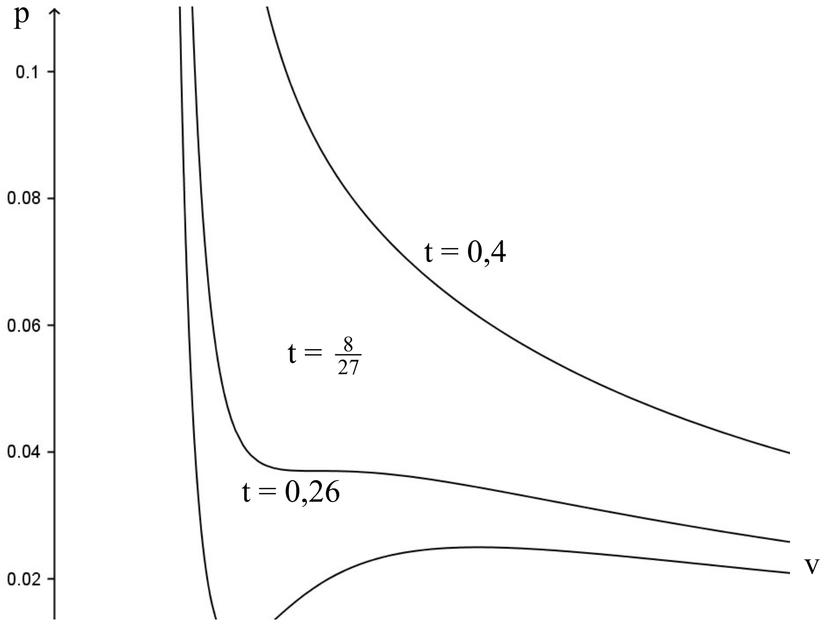
d) Finden Sie das absolute Maximum der Funktion f mit $f(v) = 2\frac{(v-1)^2}{v^3}$; $v > 1$. Begründen Sie damit, dass p in Abhängigkeit von v keine Extremstellen haben kann, wenn $t > \frac{8}{27}$ ist.

a) Klammern ausmultiplizieren: $pv + \frac{1}{v} - p - \frac{1}{v^2} = t$

alles ohne p nach rechts, links p ausklammern: $p\,(v-1) = t - \frac{1}{v} + \frac{1}{v^2} = \frac{t \cdot v^2 - v + 1}{v^2}$

durch (v – 1) teilen ➔ $p(v) = \frac{t \cdot v^2 - v + 1}{v^2 \cdot (v-1)}$; dann nur noch im Nenner die Klammer auflösen

b)



c) $p'(v) = \frac{dp}{dv} = \frac{(2tv-1)\cdot(v^3-v^2)-(tv^2-v+1)\cdot(3v^2-2v)}{(v^3-v^2)^2}$

$= \frac{(2tv^4 - v^3 - 2tv^3 + v^2) - (3tv^4 - 3v^3 + 3v^2 - 2tv^3 + 2v^2 - 2v)}{(v^3-v^2)^2} = \frac{-tv^4 + 2v^3 - 4v^2 + 2v}{(v^3-v^2)^2}$

Stellen mit waagrechter Tangente: $\frac{dp}{dv} = 0$ ➔ $-t\,v^4 + 2v^3 - 4v^2 + 2v = 0$

➔ $2v^3 - 4v^2 + 2v = t\,v^4 \mid : v \neq 0$ ➔ $2\,(v^2 - 2v + 1) = t\,v^3$ ➔ $2\frac{(v-1)^2}{v^3} = t$

d) $f'(v) = 2\frac{2(v-1)\cdot 1 \cdot v^3 - (v-1)^2 \cdot 3v^2}{v^6} = 2\frac{(2v^4 - 2v^3) - (3v^4 - 6v^3 + 3v^2)}{v^6}$

$= 2\frac{-v^4 + 4v^3 - 3v^2}{v^6} = 2\frac{v^2 \cdot \left(-v^4 + 4v^3 - 3v^2\right)}{v^6} = 2\frac{-v^2 + 4v - 3}{v^4}$

Stellen mit waagrechter Tangente: $f'(v) = 0$ ➔ $-v^2 + 4v - 3 = 0$

➔ $v_{1,2} = \frac{-4 \pm \sqrt{4^2 - 4\cdot(-1)\cdot(-3)}}{2\cdot(-1)} = \frac{-4 \pm 2}{-2}$ ➔ $v_1 = 1 \notin D_f$; $v_2 = 3$

Der Nenner von f '(v) ist immer positiv; der Zähler stellt eine nach unten geöffnete Parabel dar, wechselt also bei 1 das VZ von – nach + und bei 3 von + nach – ➔ bei 1 wäre ein Minimum, bei 3 ist ein Maximum. $f(3) = \frac{8}{27}$; außerdem gilt $f(v) \to 0$ für $v \to 1$ und $f(v) \to 0$ für $v \to \infty$ ➔ Der Term $f(v) = 2\frac{(v-1)^2}{v^3}$ nimmt für $v > 1$ höchstens den Wert $\frac{8}{27}$ an. ➔ Die Gleichung $2\frac{(v-1)^2}{v^3} = t$ (mit $v > 1$) hat für $t > \frac{8}{27}$ keine Lösungen; also hat dann p(v) keine Extremstellen.

(Man kann auch noch zeigen, dass sich für $t = \frac{8}{27}$ ein Terrassenpunkt ergibt, für $t < \frac{8}{27}$ jeweils erst ein Minimum, dann ein Maximum.)

$g(v) = t\,v^3 - 2\,v^2 + 4\,v - 2 = p'(v) \cdot (v^3 - v^2)^2 : (-v)$ ➔ VZW von g sind umgekehrt wie bei p';
p' hat zusätzlich einen von – nach + bei 0
$g(0) = -2 < 0$; $g(1) = t > 0{,}25 > 0$ ➔ g und damit auch p' hat zwischen 0 und 1 einen VZW

$g'(v) = 3\,t\,v^2 - 4\,v + 4$

$g'(v) = 0$ ➔ $v_{1,2} = \dfrac{4 \pm \sqrt{(-4)^2 - 4 \cdot 3t \cdot 4}}{2 \cdot 3t} = \dfrac{4 \pm 4\sqrt{1-3t}}{6t} = \dfrac{2 \pm 2\sqrt{1-3t}}{3t}$

1) $1 - 3t < 0$, also $t > \frac{1}{3}$: keine Lösung ➔ $g'(v) > 0$ für alle v ➔ g steigt streng monoton für alle v
➔ g hat nur eine einfache Nullstelle mit VZW von – nach + zwischen 0 und 1 (s.o.) ➔ $p'(v) = 0$ hat eine einfache Lösung mit $0 < v < 1$ mit VZW von + nach – und eine einfache Lösung bei 0 mit VZW von – nach + ➔ p hat bei $v > 1$ keine Punkte mit waagrechter Tangente

2) $1 - 3t = 0$, also $t = \frac{1}{3}$: eine doppelte Lösung bei $v = 2$ ➔ g(v) hat nur den TeP$(2|\frac{2}{3})$ ➔ g steigt streng monoton für alle v ➔ g hat nur eine einfache Nullstelle mit VZW von – nach + zwischen 0 und 1 (s.o.) ➔ $p'(v) = 0$ hat eine einfache Lösung mit $0 < v < 1$ mit VZW von + nach – und eine einfache Lösung bei 0 mit VZW von – nach + ➔ p hat bei $v > 1$ keine Punkte mit waagrechter Tangente

3) $1 - 3t > 0$, also $0{,}25 < t < \frac{1}{3}$: zwei einfache Lösungen bei $v_{1,2} = \dfrac{2 \pm 2\sqrt{1-3t}}{3t}$; g' beschreibt eine nach oben geöffnete Parabel ➔ bei $\dfrac{2 - 2\sqrt{1-3t}}{3t}$ VZW von g'(v) von + nach –, bei $\dfrac{2 + 2\sqrt{1-3t}}{3t}$ VZW von g' von – nach + ➔ g hat zuerst einen HoP bei $\dfrac{2 - 2\sqrt{1-3t}}{3t}$ und dann einen TiP bei $\dfrac{2 + 2\sqrt{1-3t}}{3t}$

$g(\dfrac{2 - 2\sqrt{1-3t}}{3t}) = \ldots\ldots..$ ➔ HoP$(\dfrac{2 - 2\sqrt{1-3t}}{3t} | \dfrac{16 \cdot (1-3t)^{3/2} - 54t^2 + 72t - 16}{27t^2})$

$g(\dfrac{2 + 2\sqrt{1-3t}}{3t}) = \ldots\ldots..$ ➔ TiP$(\dfrac{2 + 2\sqrt{1-3t}}{3t} | \dfrac{-16 \cdot (1-3t)^{3/2} - 54t^2 + 72t - 16}{27t^2})$

3a) HoP unter v-Achse, wenn $16 \cdot (1-3t)^{3/2} - 54t^2 + 72t - 16 < 0$ ➔ $t < 0$ ➔ nicht möglich
3b) HoP auf v-Achse, wenn $16 \cdot (1-3t)^{3/2} - 54t^2 + 72t - 16 = 0$ ➔ $t = 0$ ➔ nicht möglich
3c) HoP über v-Achse, TiP unter v-Achse, wenn $16 \cdot (1-3t)^{3/2} - 54t^2 + 72t - 16 > 0$
und $-16 \cdot (1-3t)^{3/2} - 54t^2 + 72t - 16 < 0$ ➔ $0 < t < \frac{8}{27}$ ➔ nur möglich: $0{,}25 < t < \frac{8}{27}$
dann: g hat drei einfache Nullstellen

wegen $0{,}25 < t < \frac{8}{27}$ ist $\frac{4}{3} < \dfrac{2 - 2\sqrt{1-3t}}{3t} < \frac{3}{2}$ und $3 < \dfrac{2 + 2\sqrt{1-3t}}{3t} < 4$

da HoP über v-Achse ➔ bei $\frac{4}{3} < \dfrac{2 - 2\sqrt{1-3t}}{3t} < \frac{3}{2}$ ist $g(v) > 0$; da aber $g(0) = -2 < 0$ ➔ die erste Nullstelle muss zwischen 0 und $\frac{4}{3} < \dfrac{2 - 2\sqrt{1-3t}}{3t} < \frac{3}{2}$ liegen, und dort ist ein VZW von g von – nach +

da TiP unter v-Achse ➔ die zweite Nst. muss zwischen $\frac{4}{3} < \dfrac{2 - 2\sqrt{1-3t}}{3t} < \frac{3}{2}$ und $3 < \dfrac{2 + 2\sqrt{1-3t}}{3t} < 4$ liegen, und dort ist ein VZW von g von + nach –; die dritte muss bei $v > \dfrac{2 + 2\sqrt{1-3t}}{3t} > 3$ liegen, und dort ist ein VZW von g von – nach +

➔ p'(v) hat vier Nullstellen: bei $0 \notin D$ ist ein VZW von – nach +, zwischen 0 und $\frac{4}{3} < \frac{2-2\sqrt{1-3t}}{3t} < \frac{3}{2}$ ein VZW von + nach –, zwischen $\frac{4}{3} < \frac{2-2\sqrt{1-3t}}{3t} < \frac{3}{2}$ und $3 < \frac{2+2\sqrt{1-3t}}{3t} < 4$ ein VZW von – nach + und bei der letzten mit $v > \frac{2+2\sqrt{1-3t}}{3t} > 3$ ein VZW von + nach –

➔ p(v) hat (einen TiP bei 0,) einen HoP zwischen 0 und $\frac{4}{3} < \frac{2-2\sqrt{1-3t}}{3t} < \frac{3}{2}$, einen TiP zwischen $\frac{4}{3} < \frac{2-2\sqrt{1-3t}}{3t} < \frac{3}{2}$ und $3 < \frac{2+2\sqrt{1-3t}}{3t} < 4$ und einen HoP bei $v > \frac{2+2\sqrt{1-3t}}{3t} > 3$

3d) TiP auf v-Achse, wenn $-16 \cdot (1-3t)^{3/2} - 54t^2 + 72t - 16 = 0$ ➔ $t = \frac{8}{27}$

dann: g hat eine einfache Nullstelle mit VZW von – nach + zwischen 0 und $\frac{2-2\sqrt{1-3\cdot\frac{8}{27}}}{3\cdot\frac{8}{27}} = \frac{3}{2}$ (siehe 3c), eine doppelte Nullstelle bei $\frac{2+2\sqrt{1-3\cdot\frac{8}{27}}}{3\cdot\frac{8}{27}} = 3$

➔ p'(v) hat eine einfache Nullstelle mit VZW von – nach + bei $0 \notin D$, eine einfache Nullstelle mit VZW von + nach – zwischen 0 und $\frac{3}{2}$ und eine doppelte Nullstelle bei 3

➔ p(v) hat (einen TiP bei 0,) einen HoP zwischen 0 und $\frac{3}{2}$ und einen TeP bei 3

3e) TiP über v-Achse, wenn $-16 \cdot (1-3t)^{3/2} - 54t^2 + 72t - 16 > 0$ ➔ $\frac{8}{27} < t \leq \frac{1}{3}$

dann: g hat eine einfache Nst. mit VZW von – nach + zwischen 0 und $\frac{2-2\sqrt{1-3t}}{3t} > \frac{3}{2}$ (siehe 3c)

➔ p'(v) hat eine einfache Nullstelle mit VZW von – nach + bei 0 und eine einfache Nullstelle mit VZW von + nach – zwischen 0 und $\frac{2-2\sqrt{1-3t}}{3t} > \frac{3}{2}$

➔ p(v) hat (einen TiP bei 0 und) einen HoP zwischen 0 und $\frac{2-2\sqrt{1-3t}}{3t} > \frac{3}{2}$