

Dokumentation zum e-Modul
Zustandsdiagramm des Van-der-Waals Gases

Christian Freier

7. Februar 2008



Technische Universität Berlin
Institut für Theoretische Physik

Zusammenfassung

Diese Dokumentation beschreibt die Bedienung und Funktion eines Mathematica Demonstration Notebooks, das das Zustandsdiagramm des Van-der-Waals Gases darstellt. Außerdem kann graphisch mit Hilfe der Maxwell-Konstruktion der Phasenkoexistenzdruck ermittelt werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Bedienung des Demonstration Notebooks	3
2.1	Herunterladen und Installieren des Mathematica Player	3
2.2	Bedienelemente	3
3	Theorie	4
3.1	reduzierte Van-der-Waals Gleichung	4
3.2	Maxwell Konstruktion	4
3.3	Binodale	5
3.4	Spinodale	6
4	Programm	6
4.1	Programmstruktur	6
4.2	Quelltext	7

Impressum

Institut für Theoretische Physik
Hardenbergstr. 36, Sekr. EW7-1
10623 Berlin

Projekt: *Offensive Wissen durch Lernen*
e-Module zur Veranschaulichung der Theoretischen Physik
Projektleitung: *Prof. Dr. Eckehard Schöll, PhD*
Kontakt: owl@itp.physik.tu-berlin.de

1 Einleitung

Dieses Mathematica Demonstration Notebook stellt ein p-V Zustandsdiagramm eines realen Gases dar. Als Grundlage wurde die reduzierte Van-der-Waals Gleichung benutzt, um unabhängig von materialabhängigen Parametern die zugrundeliegende Physik darzustellen.

2 Bedienung des Demonstration Notebooks

2.1 Herunterladen und Installieren des Mathematica Player

Bevor das *Demonstration Notebook* benutzt werden kann, muss der kostenlose Mathematica Player auf dem Computer installiert werden. Er kann unter folgendem link gefunden werden.

- Mathematica Player

(<http://www.wolfram.com/products/player/>)

Nach dem Installieren und Öffnen des Mathematica Players kann das *Demonstration Notebook isothermenvdw_deutsch.nbp* in dem Programm gestartet werden.

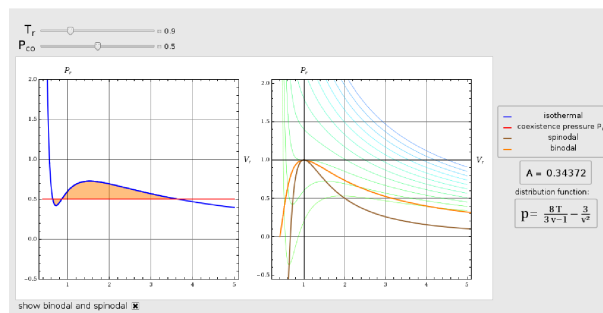


Abbildung 1: Hauptbedienfeld des Notebooks

2.2 Bedienelemente

Die Bedienung des *Demonstration Notebook* ist einfach aufgebaut und größtenteils selbsterklärend. Nach dem Öffnen im Mathematica Player sieht man unter der Überschrift das Hauptbedienfeld. Unter diesem ist ein Paragraph mit Informationen über den physikalischen Inhalt des Notebooks angefügt.

Im oberen Teil des Bedienfeldes befinden sich zwei Schieberegler mit den Bezeichnungen T_r und p_{co} . Mit T_r kann die Temperatur in Kelvin eingestellt werden, bei der die Isotherme geplottet wird. p_{co} verändert die vertikale Position der roten Gerade im Plotfenster. Rechts vom Plotfenster sieht man die Plotlegende und die Differenz A der Inhalte der orange hinterlegten Flächen oberhalb und unterhalb der roten Linie. Weiterhin ist die geplottete reduzierte Van-der-Waals Gleichung dargestellt.

Im Plotfenster selbst ist in blauer Farbe die Isotherme geplottet. Weiterhin sieht man die rote Maxwellgerade. Falls T_r kleiner als die kritische Temperatur ist und p_{co} zwischen Maximum und Minimum der Isotherme liegt, wird außerdem die von der Isotherme und p_{co} eingeschlossene Fläche orange hinterlegt. Durch Verschieben von p_{co} kann der Phasenkoexistenzdruck bestimmt werden. Nähere Informationen bezüglich dieser sogenannten Maxwell-Konstruktion sind direkt im Notebook unterhalb des Bedienfeldes oder im Theoriekapitel verfügbar.

Unterhalb des Plotfensters ist eine Checkbox, bei deren Aktivierung ein weiteres Plotfenster dargestellt wird. Es ist ebenfalls ein Zustandsdiagramm, in dem die Isothermen des reduzierten Van-der-Waals Gases für verschiedene Temperaturen dargestellt ist. Darüber hinaus ist dort in braun die Spinodale und in orange die Binodale dargestellt.

3 Theorie

In diesem Kapitel soll kurz die in dem e-Modul benutzte Theorie erläutert werden.

3.1 reduzierte Van-der-Waals Gleichung

Die reduzierte Van-der-Waals Gleichung lautet

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right) \left(\tilde{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tilde{T} \quad (1)$$

Man erhält sie aus der gewöhnlichen Van-der-Waals Gleichung $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$ durch die Transformationen:

$$\begin{aligned} \tilde{v} &= \frac{v}{3b} \\ \tilde{p} &= p \frac{27b^2}{a} \\ \tilde{T} &= T \frac{27bR}{8a} \end{aligned}$$

Wie man an der reduzierten Van-der-Waals Gleichung sieht, sind die materialabhängigen Parameter a und b in den dimensionslosen thermodynamischen Variablen absorbiert worden und tauchen in der Gleichung selbst nicht mehr auf. Weiterhin liegt der kritische Punkt nach der Transformation bei $\tilde{p} = \tilde{v} = \tilde{T} = 1$. Im folgenden werden wir die Tilden über p, v und T weglassen, da wir stets nur die reduzierten Zustandsgrößen betrachten.

3.2 Maxwell Konstruktion

Die Maxwell Konstruktion ist ein Verfahren, um den Phasenkoexistenzdruck bei einer bestimmten Temperatur T zu bestimmen. Sie folgt aus der Gleichgewichtsbedingung:

$$g'(T, p(T)) \stackrel{!}{=} g''(T, p(T)) \quad (2)$$

Hierbei ist g' die molare Gibbs'sche freie Energie der Flüssigkeit, g'' diejenige des Gases. Wir nutzen nun den Zusammenhang mit der molaren freien Energie f :

$$g = f + pv \quad (3)$$

$$\stackrel{(2)}{\Rightarrow} 0 = f'' - f' + (v'' - v')p_{co} \quad (4)$$

wobei p_{co} der Phasenkoexistenzdruck ist, den wir bestimmen wollen. Unter Ausnutzung der Relation $\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p$ folgt aus Gleichung(4):

$$0 = \int_{v'}^{v''} \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T dv + (v'' - v') p_{co} \quad (5)$$

$$\Leftrightarrow (v' - v'') p_{co} = \int_{v'}^{v''} p dv \quad (6)$$

Diese Gleichung bestimmt graphisch die Maxwell-Gerade p_{co} sowie v' und v'' . Zur Veranschaulichung siehe Abbildung 2.

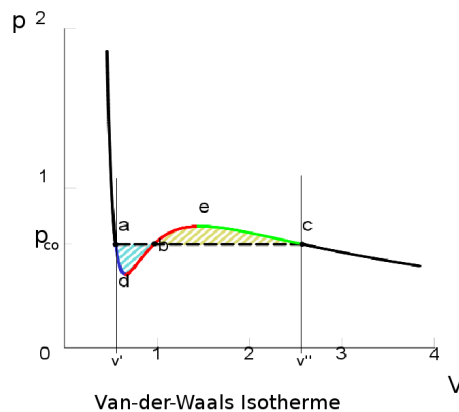


Abbildung 2: grafische Bestimmung von p_{co} mit Hilfe der Maxwell Konstruktion.[1]

3.3 Binodale

Die Binodale beschreibt die Randkurve des Koexistenzgebietes im p - v -Diagramm (Punkte a und c in Abb.(2)). Zur Bestimmung der Binodale muss der Phasenkoexistenzdruck für alle Temperaturen ermittelt werden. Genauer gesagt wird Gleichung (6) gelöst unter der Nebenbedingung, dass $p(v') \stackrel{!}{=} p(v'')$. Hierbei wird $p(v)$ durch einfaches Umstellen aus der reduzierten VdW-Gleichung gewonnen:

$$p(v) = \frac{8T}{3v - 1} - \frac{3}{v^2}$$

Das Lösen der Gleichungen erfolgt numerisch mit Mathematica.

3.4 Spinodale

Die Spinodale beschreibt die Randkurve des Instabilitätsgebietes im p-v-Diagramm (Punkte d und e in Abb.(2)). Da die Spinodale die Grenze zwischen metastabilem und instabilem Gebiet im Phasendiagramm darstellt, verbindet sie die Extrema der Isothermen bei verschiedenen Temperaturen T. Wir leiten also die reduzierte Van-der-Waals Gleichung ab und setzen das Ergebnis auf null:

$$p'(v) = \frac{-24T}{(3v-1)^2} + \frac{6}{v^3} \stackrel{!}{=} 0$$

Durch Lösen dieser Gleichung und einsetzen in die Van-der-Waals Gleichung folgt unmittelbar die Spinodale:

$$p_{spino}(v) = \frac{1}{v^2} \left(3 - \frac{2}{v} \right)$$

4 Programm

Das Demonstration Notebook wurde mit Mathematica 6 geschrieben. Das Demonstration Notebook selber wurden mit Hilfe des Wolfram Demonstration Project erstellt. Unter

(<http://demonstrations.wolfram.com/>)

findet man auch weitere Informationen und andere Beiträge zum Wolfram Demonstration Project.

Der Quelltext ist im Demonstration Notebook gespeichert und kann durch Aufklappen der Input-Zelle des Bedienfeldes sichtbar gemacht werden. Hierzu doppelklickt man auf die schwarze senkrechte Linie rechts neben dem Bedienfeld. Auf die gleiche Weise kann man den Quelltext wieder verbergen. Alternativ ist der Quelltext auch am Ende dieses Dokumentes angefügt.

4.1 Programmstruktur

Um den Quelltext zu verändern, benötigt man Mathematica ab Version 6.0, welches im PC-Pool der TU-Physik verfügbar ist. Das Demonstration Notebook besteht im wesentlichen aus einem "Manipulate" Befehl, in den eine Plot-Routine eingefügt ist. Wer mehr über "Manipulate" wissen möchte, informiert sich am besten im Hilfe-Manager von Mathematica.

4.2 Quelltext

Literatur

[1] Wikipedia *http://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals_equation*

[2] Prof. Dr. Eckehard Schöll *Skript zur Vorlesung Theoretische Physik IV: Thermodynamik und Statistik*

```

Manipulate[If[T < 1 && ρ > Re[p[T, v] /. spinodale[3]] /. λ → T && ρ < Re[p[T, v] /. spinodale[1]] /. λ → T],
  sol = Solve[p[T, v] == ρ, v], sol = {};
  area =
  If[Length[sol] == 3, Re[Quiet[NIntegrate[(p[T, v] - ρ), {v, Re[v /. sol[[1]]], Re[v /. sol[[3]]]}]]],
  "∞"];
  Grid[{{Show[
    Plot[{p[T, v], ρ}, {v, .4, 5}, PlotStyle → {{Blue, Thick}, {Red, Thick}},
      {AspectRatio → 1, PlotRange → {-0.5, 2}, Frame → True, GridLines → Automatic,
      ImageSize → size, AxesOrigin → {1, 1}, AxesLabel → {Style["Vr", 14], Style["Pr", 14]}},
    Plot[{p[T, v], ρ}, {v, .4, 5}, PlotStyle → {{Blue, Thick}, {Red, Thick}}, AspectRatio → 1,
      PlotRange → {-0.5, 2}, Frame → True,
      RegionFunction → If[Length[sol] == 3, (Re[v /. sol[[1]]] < # < Re[v /. sol[[3]]] &), (# < 0 &)],
      Filling → {1 → {2}}, FillingStyle → Directive[Opacity[0.5], Orange]}],

    If[u, Show[
      Plot[Table[p[T, v], {T, .8, 1.8, .1}] // Evaluate, {v, .4, 5},
        PlotStyle → Table[Hue[h], {h, .3, 1, .03}],
        binodalplot,
        Plot[ $\frac{1}{v^{\wedge}2} \left(3 - \frac{2}{v}\right)$ , {v, .4, 5}, PlotStyle → {{Thick, Brown}}],
        (*ParametricPlot[{v, p[λ, v]} /. spinodale[[3]], {v, p[λ, v]} /. spinodale[[1]], {λ, .35, 1},
          PlotStyle → {{Thick, Brown}}, *) AspectRatio → 1, Frame → True, PlotRange → {{0.3, 5}, {-0.5, 2}},
          ImageSize → size, AxesOrigin → {1, 1}, AxesLabel → {Style["Vr", 14], Style["Pr", 14]},
          GridLines → Automatic]]}],

    {{u, False, Style["show binodal and spinodal", 14]}, {True, False}},
    {{T, .9, Style["Tr", 20]}, 0.6, 1.8, Appearance → "Labeled"},
    {{ρ, .5, Style["P∞", 20]}, 0, 1, Appearance → "Labeled"}, ControlPlacement → {Bottom, Top, Top},

    FrameLabel → {"", "", "", Grid[{{Panel[
      Grid[{{Graphics[{Blue, Thick, Line[{{0, 0}, {1, 0}}]}, ImageSize → 15, AspectRatio → .1],
        "isothermal"}, {Graphics[{Red, Thick, Line[{{0, 0}, {1, 0}}]}, ImageSize → 15,
        AspectRatio → .1], "coexistence pressure P∞"},
      {Graphics[{Brown, Thick, Line[{{0, 0}, {1, 0}}]}, ImageSize → 15, AspectRatio → .1],
        "spinodal"}, {Graphics[{Orange, Thick, Line[{{0, 0}, {1, 0}}]}, ImageSize → 15,
        AspectRatio → .1], "binodal"}]}], {Panel[Style["A = " Dynamic[area], 16]}],
      {Panel[Text[Style["p =  $\frac{8T}{3v-1} - \frac{3}{v^2}$ ", Large]]], "distribution function: "}}]}],

    Initialization => {p[T_, v_] :=  $\frac{8T}{3v-1} - \frac{3}{v^2}$ ;
      (*spinodale=Solve[D[p[λ, v], v]==0, v]//Simplify//Flatten;*)
      spinodale[v_] :=  $\frac{1}{v^{\wedge}2} \left(3 - \frac{2}{v}\right)$ ;
      binodale[T_] :=
      FindRoot[{- $\frac{3}{v_1} + \frac{3}{v_r} + \frac{8}{3} T \text{Log}\left[\frac{1-3v_r}{1-3v_1}\right]$  == p[T, v1] (v_r - v1), p[T, v1] == p[T, v_r]},
        {{v1, 0.55}, {v_r, -14.68 T + 16}}] // Quiet;
      binodallist =
      Flatten[Append[Select[Table[{{v1, p[T, v1]}, {v_r, p[T, v_r]}] /. binodale[T], {T, 0.7, 1, 0.0008}],
        Im[#[[1, 1]]] < 10^-10 && Im[#[[2, 1]]] < 10^-10 && 1 < #[[2, 1]] < 1000 &, {{0.41, 0}}, 1] //
        Sort; size = 400;
      binodalplot = ListPlot[binodallist, Joined → True, PlotStyle → {{Thick, Orange}}];
    }

```