

## Uppgift 2. van der Waals tillståndsekvation (11 poäng)

I en välkänd modell för en ideal gas, vars tillstånd beskrivs av Clapeyron-Mendeleevs allmänna gaslag, negligeras följande viktiga fysikaliska effekter. För det första har molekyler ändlig storlek, och för det andra växelverkar de med varandra.

Notera att i alla delar av denna uppgift betraktas *en mol vatten*.

### Del A. Tillståndsekvation för icke-ideal gas. (2 poäng)

Tar man hänsyn till molekylernas ändliga storlek, får tillståndsekvationen för en gas formen

$$p(V - b) = RT, \quad (1)$$

där  $p, V, T$  står för respektive gasens tryck, volym per mol, och temperatur, medan  $R$  betecknar den allmänna gaskonstanten och  $b$  är en specifik konstant som representerar en volym.

**A1** Uppskatta  $b$  och uttryck ditt värde i molekylernas diameter  $d$ . (0,3 poäng)

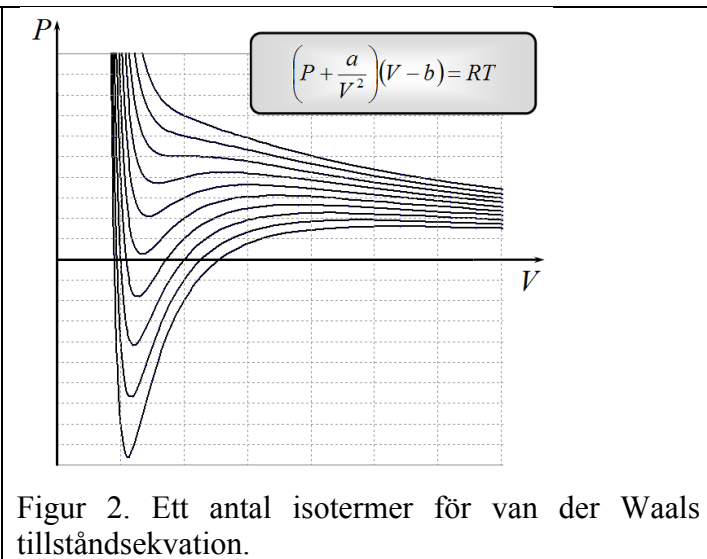
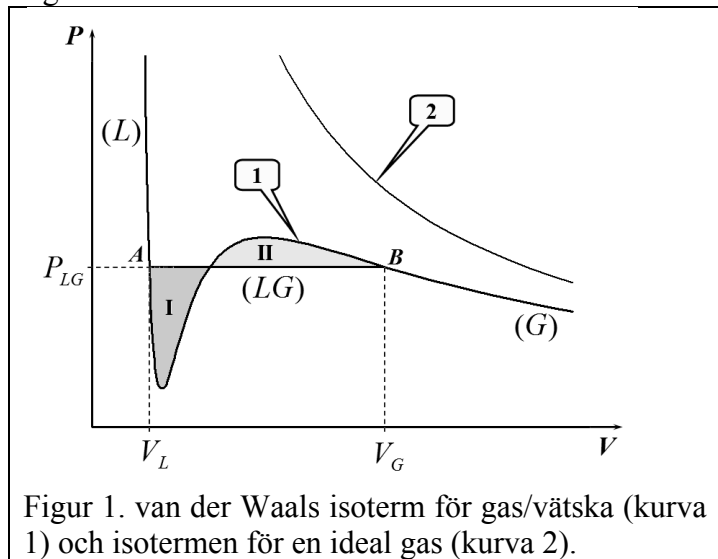
För att ta hänsyn till växelverkanskrafter mellan molekylerna, föreslog van der Waals följande tillståndsekvation, som effektivt beskriver både gas- och vätskefasen för ett ämne:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (2)$$

där  $a$  är en annan konstant.

Vid temperaturer  $T$  under ett visst kritiskt värde,  $T_c$ , får en isotherm för ekvation (2) formen av en icke-monoton kurva, kurva 1 i figur 1, som då kallas van der Waals isotherm. I samma figur visar kurva 2 en isotherm för en ideal gas vid samma temperatur.

Den verkliga isothermen skiljer sig från van der Waals isotherm genom att en del av kurvan ersatts av ett linjärt segment  $AB$  med konstant tryck  $p_{LG}$ . Detta linjära segment sträcker sig mellan volymerna  $V_L$  och  $V_G$ , och representerar övergången mellan vätskefasen (markerad med  $L$ ) och gasfasen (markerad med  $G$ ). Ur termodynamikens andra huvudsats kunde J. Maxwell visa att trycket  $p_{LG}$  måste väljas så att areorna  $I$  och  $II$  i figur 1 blir lika.



När temperaturen ökar, krymper isothermens linjära segment  $AB$  så småningom till en punkt, när temperaturen och trycket når vissa värden,  $T_c$  respektive  $p_{LG} = p_c$ . Värdena  $p_c$  och  $T_c$  kallas kritiska, och kan mätas experimentellt med hög precision.

|           |                                                                                                            |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A2</b> | Uttryck van der Waals konstanter $a$ och $b$ i $T_c$ och $p_c$ . (1,3 poäng)                               |
| <b>A3</b> | För vatten är $T_c = 647$ K och $p_c = 2,2 \cdot 10^7$ Pa. Beräkna $a_w$ och $b_w$ för vatten. (0,2 poäng) |
| <b>A4</b> | Uppskatta vattenmolekylernas diameter $d_w$ . (0,2 poäng)                                                  |

### Del B. Egenskaper hos gas och vätska (6 poäng)

Denna del av uppgiften handlar om vatten både som vätska och gas. Vattnet har temperaturen  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Den mättade vattenångans tryck vid  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  är  $p_{LG} = p_0 = 1,0 \cdot 10^5\text{ Pa}$ , och vattens molmassa är  $\mu = 1,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ .

#### Gasform

För vatten i gasform kan du anta att  $V_G \gg b$ .

|           |                                                                                            |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>B1</b> | Härled ett uttryck för volymen $V_G$ uttryckt i $R, T, p_0$ , och $a$ . <b>(0,8 poäng)</b> |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|

Nästan samma volym  $V_{G0}$  kan härledas med hjälp av allmänna gaslagen.

|           |                                                                                                                                                                                           |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>B2</b> | Beräkna i procent den relativa minskningen i gasens volym, som beror på växelverkan mellan molekylerna.<br>$\frac{\Delta V_G}{V_{G0}} = \frac{V_{G0} - V_G}{V_{G0}}$ . <b>(0,3 poäng)</b> |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Om systemets volym blir mindre än  $V_G$ , kondenserar gasen. Emellertid kan mycket ren gas istället förekomma i ett mekaniskt metatillstånd (överhettad ånga) till dess volymen minskat ända till  $V_{G\min}$ .

Villkoret för att överhettad ånga ska vara mekaniskt stabil vid en given temperatur är:  $\frac{dp}{dV} < 0$ .

|           |                                                                                                                                                                  |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>B3</b> | Härled ett uttryck för $V_G/V_{G\min}$ och beräkna med vilken faktor vattenångans volym kan minska innan den inte längre kan vara överhettad. <b>(0,7 poäng)</b> |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

#### Vätskeform

För van der Waals beskrivning av vatten i vätskeform kan man anta att  $p \ll a/V^2$ .

|           |                                                                                       |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>B4</b> | Uttryck volymen $V_L$ av vatten i vätskeform i $a, b, R$ , and $T$ . <b>(1 poäng)</b> |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------|

Anta att  $bRT \ll a$ , och beräkna följande egenskaper för vatten. *Bli inte förvånad om dina värden skiljer sig från gängse tabellvärden.*

|           |                                                                                                                                                               |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>B5</b> | Uttryck densiteten $\rho_L$ för vatten i vätskeform i $\mu, a, b, R$ och beräkna värdet. <b>(0,3 poäng)</b>                                                   |
| <b>B6</b> | Uttryck den termiska volymutvidningskoefficienten $\alpha = \frac{1}{V_L} n \frac{\Delta V_L}{\Delta T}$ i $a, b, R$ , och beräkna värdet. <b>(0,6 poäng)</b> |
| <b>B7</b> | Uttryck det specifika ångbildningsvärmets (ångbildningsentalpiteten) $L$ i $\mu, a, b, R$ och beräkna dess värde. <b>(1,1 poäng)</b>                          |
| <b>B8</b> | Uppskatta vattens ytspänning $\sigma$ genom att betrakta ett monolager av vattenmolekyler. <b>(1,2 poäng)</b>                                                 |

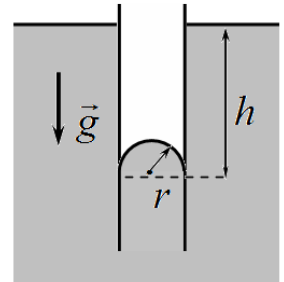
### Del C. Vätska/gas-systemet (3 poäng)

Från Maxwells regel (sätta areor lika med hjälp av integration) och van der Waals tillståndsekvation, tillsammans med approximationerna gjorda i Del B, kan man visa att mättnadsångtrycket  $p_{LG}$  beror på temperaturen  $T$  enligt

$$\ln p_{LG} = A + \frac{B}{T}, \quad (3)$$

där  $A$  och  $B$  är konstanter, som kan uttryckas i  $a$  och  $b$  enligt  $A = \ln\left(\frac{a}{b^2}\right) - 1$ ;  $B = -\frac{a}{bR}$ .

W. Thomson visade att mättnadsångtrycket beror på vätskeytans krökning. Betrakta en vätska som inte väter materialet i ett kapillärrör (kontaktvinkeln är  $180^\circ$ ). När kapillärröret sänks ner i vätskan, sjunker vätskenivån i röret till en viss nivå på grund av ytspänningen (se figur 3).



Figur 3. Kapillärrör nedsänkt i en vätska som inte väter materialet i röret.

- |           |                                                                                                                                                                                                                                                              |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>C1</b> | Härled ett uttryck för den lilla ändringen i tryck $\Delta p_T$ hos den mättade ångan över den krökta vätskeytan, uttryckt i ångans densitet $\rho_s$ , vätskans densitet $\rho_L$ , ytspänningen $\sigma$ och ytans krökningsradie $r$ . <b>(1,3 poäng)</b> |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Metastabila tillstånd, som behandlades i fråga B3, utnyttjas ofta i verkliga experiment, t.ex. vid detektion av elementarpartiklar i en dimkammare. De förekommer också i naturfenomen som när dagg bildas på morgonen. Underkyld ånga kondenserar då till små vätskedroppar. Mycket små droppar avdunstar snabbt, men droppar som är tillräckligt stora växer.

- |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>C2</b> | Anta att vattenånga i luften var mättad vid kvällstemperaturen $t_e = 20^\circ\text{C}$ , men att temperaturen har sjunkit med $\Delta t = 5,0^\circ\text{C}$ på morgonen. Anta också att ångtrycket är konstant, och uppskatta den minsta radien på vattendroppar som kan växa. Använd tabellvärdet för ytspänningen hos vatten, $\sigma = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$ . <b>(1,7 poäng)</b> |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|