

**Problem 2. Van der Waals tilstandsligning (11 point)**

Ved brug af idealgasligningen ses der bort fra vigtige fysiske effekter. For det første har rigtige gasatomer en endelig størrelse, og for det andet vekselvirker gasatomerne med hinanden.

I alle dele af dette problem betragtes *ét mol vand*.

**Part A. Ikke-ideal tilstandsligning (2 point)**

Når man tager hensyn til den endelige størrelse af gasmolekylerne, bliver tilstandsligningen

$$P(V - b) = RT$$

Hvor  $P, V$  og  $T$  står for henholdsvis gassens tryk, rumfang og temperatur, mens  $R$  er gaskonstanten, og  $b$  er det rumfang, som gasatomerne i alt fylder.

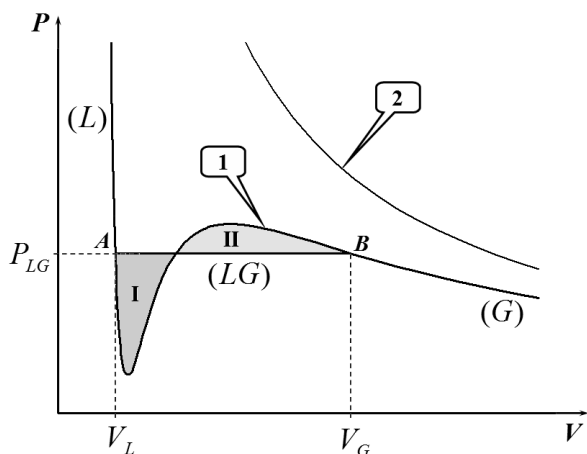
<b>A1</b>	Estimer $b$ udtrykt ved diameteren $d$ af et molekyle.	<b>(0.3 point)</b>
-----------	--	--------------------

Hvis man ud over gasmolekylernes endelige størrelse også tager hensyn til de tiltrækkende intermolekylære kræfter, bliver den såkaldte van der Waals tilstandsligning (som kan beskrive både gas- og væsketilstand)

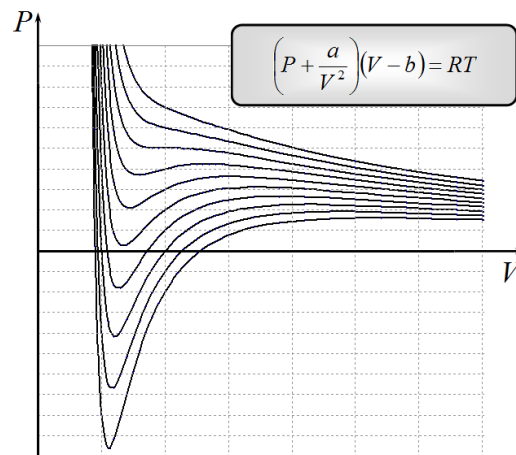
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \tag{2}$$

hvor  $a$  er en konstant.

Når temperaturen  $T$  er under en bestemt kritisk temperatur,  $T_c$ , vil isotermerne for ligning (2) være givet ved kurve 1 vist på Fig. 1 og kurverne på Fig. 2. En sådan kurve kaldes en van der Waals isotherm. På Fig. 1 er også vist kurve 2, som angiver en isotherm for en ideal gas ved samme temperatur. En virkelig isotherm afviger fra en van der Waals isotherm ved at være konstant på stykket AB, hvor trykket er  $P_{LG}$ . Det konstante stykke befinder sig mellem rumfangene  $V_L$  og  $V_G$ , og svarer til, at der er ligevægt mellem væskefase (betegnet med index  $L$ ) og gasfase (betegnet med index  $G$ ). Maxwell har ud fra termodynamikkens 2. hovedsætning vist, at trykket  $P_{LG}$  netop vil være sådan, at arealerne  $I$  og  $II$  er lige store (Maxwells arealregel).



**Figur 1.** Van der Waals isotherm for en gas eller væske (kurve 1) og isotherm for en ideal gas (kurve 2).



**Figur 2.** Adskillige isotermer for van der Waals tilstandsligning.

Når temperaturen øges, vil det rette linjestykke  $AB$  på isothermen skrumpe ind til et enkelt punkt, når temperaturen og trykket bliver nogle bestemte værdier  $T_c$  og  $P_{LG} = P_c$ . Parametrene  $P_c$  og  $T_c$  kaldes de kritiske parametre, og kan bestemmes eksperimentelt med stor præcision.

<b>A2</b>	Udtryk van der Waals konstanterne $a$ og $b$ ved de kritiske parametre $T_c$ og $P_c$ .	<b>(1.3 point)</b>
<b>A3</b>	For vand er $T_c = 647$ K og $P_c = 2,2 \cdot 10^7$ Pa. Beregn $a_w$ og $b_w$ for vand.	<b>(0.2 point)</b>
<b>A4</b>	Estimer diameteren $d_w$ af et vandmolekyle.	<b>(0.2 point)</b>

### Part B. Egenskaber af gas og væske (6 point)

Denne del af opgaven vedrører egenskaber for vand i gas- og væskefasen ved temperaturen  $T = 100$  °C. Mættet vanddamps tryk ved denne temperatur er  $p_{LG} = p_0 = 1,0 \cdot 10^5$  Pa, og molarmassen af vand er  $\mu = 1,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ .

#### Gastilstand

Det kan antages, at uligheden  $V_G \gg b$  gælder, når vandet er i gasfasen.

<b>B1</b>	Udled en formel for rumfanget $V_G$ udtrykt ved størrelserne $R, T, p_0$ og $a$ .	<b>(0.8 point)</b>
Næsten det samme rumfang, $V_{G0}$ , kan bestemmes ved i stedet at benytte idealgasligningen.		
<b>B2</b>	Beregn den procentvise ændring i gassens rumfang på grund af de intermolekulære kræfter, $\frac{\Delta V_G}{V_{G0}} = \frac{V_{G0} - V_G}{V_{G0}}$	<b>(0.3 point)</b>

Hvis rumfanget af systemet bliver mindre end  $V_G$ , vil gassen begynde at fortætte. Man kan imidlertid - hvis gassen er meget ren - undgå at den fortætter, indtil den har det mindre rumfang  $V_{Gmin}$ . Gassen vil da befinde sig i en såkaldt mekanisk metastabil tilstand (underafkølet vanddamp). Betingelsen for mekanisk stabilitet af den underafkølede gas ved konstant temperatur er:  $\frac{dp}{dV} < 0$ .

<b>B3</b>	Find og beregn hvor mange gange rumfanget af vanddampen kan formindskes for at vanddampen forbliver i den metastabile tilstand. Med andre ord hvad bliver $V_G/V_{Gmin}$ ?	<b>(0.7 point)</b>
-----------	--	--------------------

#### Væsketilstand

Når vandet befinder sig i væskefasen kan man i van der Waals' tilstandsligning regne med, at  $P \ll a/V^2$ .

<b>B4</b>	Udtryk rumfanget af vandet i væskefasen, $V_L$ , ved størrelserne $a, b, R$ og $T$ .	<b>(1 point)</b>
Antag i resten af dette delspørgsmål, at $bRT \ll a$ . Bestem nedenstående størrelser for vandet. <i>Bliv ikke overrasket, hvis nogle af de beregnede værdier ikke stemmer overens med kendte tabelværdier.</i>		
<b>B5</b>	Udtryk densiteten af vand på væskeform, $\rho_L$ , ved nogle af størrelserne $\mu, a, b$ og $R$ og beregn værdien.	<b>(0.5 point)</b>
<b>B6</b>	Udtryk den termiske ekspansionskoefficient for rumfanget, $\alpha = \frac{1}{V_L} \frac{\Delta V_L}{\Delta T}$ , ved størrelserne $\mu, a, b$ og $R$ og beregn værdien.	<b>(1.1 point)</b>
<b>B7</b>	Udtryk vands specifikke fordampningsvarme, $L$ , ved størrelserne $\mu, a, b$ og $R$ og beregn værdien.	<b>(1.1 point)</b>
<b>B8</b>	Betragt et en-atomigt lag vand. Estimer overfladespændingen af vandlaget.	<b>(1.2 point)</b>

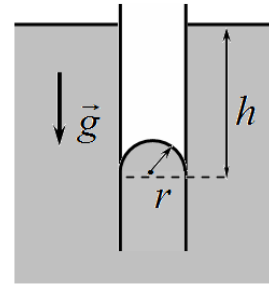
**Part C. Væske-gas system (3 point)**

Fra Maxwells arealregel, van der Waals tilstandsligning og de tilnærmelser, der blev benyttet i part B kan det vises, at mættet vanddamps tryk  $p_0$  afhænger af temperaturen  $T$  på følgende måde:

$$\ln P_{LG} = A + \frac{B}{T}, \tag{3}$$

hvor  $A$  and  $B$  er konstanter, som kan udtrykkes ved  $a$  og  $b$  som  $A = \ln\left(\frac{a}{b^2}\right) - 1$  og  $B = -\frac{a}{bR}$ .

W. Thomson viste, at mættede dampes tryk afhænger af væskefladens krumning. Betragt en væske, som ikke trænger op i et lille kapillarrør (kontaktvinkel  $180^\circ$ ). Når kapillarrøret placeres i væsken, falder væskenniveauet i røret til et lavere niveau på grund af overfladespændingen (se Fig. 3).



**Figur 3.** Kapillarrør placeret i væske, så væsken ikke trænger op i røret.

<b>C1</b>	Bestem den lille ændring i trykket af den mættede damp over den krumme overflade af væsken og udtryk ændringen ved damptrykket $\rho_s$ , væskens densitet $\rho_L$ , overfladespændingen $\sigma$ og krumningsradius for væskeoverfladen $r$ . <span style="float: right;"><b>(1.3 point)</b></span>
-----------	---

De metastabile tilstande som vi betragtede i part B3 benyttes ofte i eksperimenter som fx tågekamre til detektion af elementarpartikler. Metastabile tilstande optræder også ved dannelsen af morgendug: Underafkølet vanddamp kondenserer og danner dug i form af små vanddråber. Meget små dråber fordamper hurtigt, men hvis de dannede dråber er passende store kan de vokse sig endnu større.

<b>C2</b>	Antag, at temperaturen en aften er $t_e = 20^\circ\text{C}$ , og at vanddampen i luften er mættet. Om morgenen er temperaturen imidlertid faldet med $\Delta T = 5,0^\circ\text{C}$ . Antag, at damptrykket er forblevet uændret. Estimér den mindste radius som dugdråberne skal have for at kunne vokse sig større. Benyt følgende tabelværdi for vands overfladespænding: $\sigma = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$ . <span style="float: right;"><b>(1.3 point)</b></span>
-----------	---