

Πρόβλημα 2. Καταστατική Εξίσωση Van der Waals (11 μονάδες)

Σε ένα πολύ γνωστό μοντέλο του ιδανικού αερίου, του οποίου η καταστατική εξίσωση περιγράφεται από το νόμο Clapeyron-Mendeleev, τα ακόλουθα σημαντικά φυσικά φαινόμενα αγνοούνται. Κατά πρώτον, τα μόρια ενός πραγματικού αερίου έχουν μη αμελητέο μέγεθος και, κατά δεύτερον, η μεταξύ τους αλληλεπίδραση δεν ασκείται μόνο κατά τη διάρκεια των κρούσεών τους. Καθ' όλη τη διάρκεια του προβλήματος αυτού εργαζόμαστε με *ένα mole νερού*.

Μέρος Α. Καταστατική εξίσωση μη ιδανικού αερίου (2 μονάδες)

Λαμβάνοντας υπ' όψη το μη αμελητέο μέγεθος των μορίων, η καταστατική εξίσωση του αερίου παίρνει τη μορφή:

$$P(V - b) = RT \quad (1)$$

όπου P, V, T είναι η πίεση, ο όγκος του και η θερμοκρασία του αερίου αντίστοιχα, με R συμβολίζεται η παγκόσμια σταθερά των αερίων, ενώ b είναι μια σταθερά που αντιστοιχεί στη μείωση του διαθέσιμου όγκου του δοχείου.

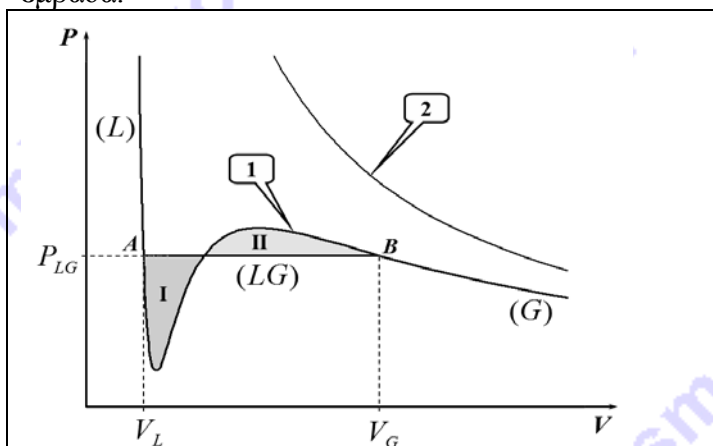
A1 Εκτιμήστε την τιμή του b και εκφράστε το σε συνάρτηση με τη διάμετρο των μορίων d . (0,3 μονάδες)

Λαμβάνοντας υπόψη τις δυνάμεις μεταξύ μορίων ο Van der Waals πρότεινε την επόμενη καταστατική εξίσωση που περιγράφει με απλό τρόπο τόσο την υγρή όσο και την αέρια φάση της ύλης.

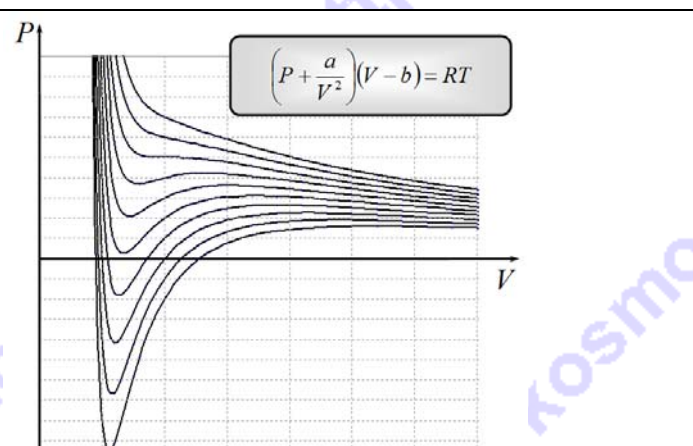
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (2)$$

όπου a είναι μια άλλη σταθερά.

Για θερμοκρασίες T μικρότερες από μια κρίσιμη τιμή T_c η ισόθερμη μεταβολή της εξίσωσης (2) παριστάνεται από τη μη μονότονη καμπύλη 1 που φαίνεται στο Σχήμα 1 η οποία ονομάζεται ισόθερμη Van der Waals. Στο ίδιο σχήμα η καμπύλη 2 δείχνει την ισόθερμη μεταβολή ενός ιδανικού αερίου για την ίδια θερμοκρασία. Η πραγματική ισόθερμη διαφέρει από την ισόθερμη Van der Waals κατά το ευθύγραμμο τμήμα AB που σχεδιάζεται για μια σταθερή πίεση P_{LG} . Αυτό το ευθύγραμμο τμήμα οριοθετείται από τους όγκους V_L και V_G , και αντιστοιχεί στην ισορροπία της υγρής φάσης (που δηλώνεται με το δείκτη L) με την αέρια (που δηλώνεται με το δείκτη G). Από το Δεύτερο Νόμο της Θερμοδυναμικής ο J. Maxwell έδειξε ότι η πίεση P_{LG} πρέπει να έχει τέτοια τιμή ώστε οι επιφάνειες I και II του σχήματος 1 πρέπει να έχουν ίσα εμβαδά.



Σχήμα 1. Ισόθερμη Van der Waals αερίου/υγρού (καμπύλη 1) και ισόθερμη ιδανικού αερίου (καμπύλη 2).



Σχήμα 2 Διάφορες ισόθερμες της καταστατικής εξίσωσης van der Waals.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας το ευθύγραμμο τμήμα AB της ισόθερμης συρρικνώνεται σε ένα σημείο όταν η θερμοκρασία και η πίεση πάρουν τις τιμές T_c και $P_{LG} = P_c$, αντίστοιχα. Οι παράμετροι P_c και T_c ονομάζονται κρίσιμες και είναι δυνατό να μετρηθούν πειραματικά με υψηλό βαθμό ακρίβειας.

A2	Εκφράστε τις van der Waals σταθερές a και b ως προς τα T_c και P_c . (1,3 μονάδες)
A3	Για το νερό έχουμε $T_c = 647 \text{ K}$ και $P_c = 2,2 \cdot 10^7 \text{ Pa}$. Υπολογίστε τις τιμές των παραμέτρων a_w και b_w του νερού. (0,2 μονάδες)
A4	Εκτιμήστε τη διάμετρο d_w των μορίων του νερού. (0,2 μονάδες)

Μέρος Β. Ιδιότητες αερίου και υγρού (6 μονάδες)

Αυτό το μέρος του προβλήματος σχετίζεται με τις ιδιότητες του νερού στην αέρια και στην υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία $T = 100^\circ \text{C}$. Η πίεση κορεσμένων ατμών στη θερμοκρασία αυτή δίνονται από

τη σχέση: $P_{LG} = P_G = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, και η μοριακή μάζα του νερού είναι $\mu = 1,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{mole}}$.

Αέρια κατάσταση

Είναι λογικό να υποθέσουμε ότι η ανισότητα $V_G \gg b$ ισχύει για την περιγραφή των ιδιοτήτων του νερού στην αέρια κατάσταση.

B1	Βρείτε μια σχέση του όγκου V_G εκφράζοντάς τον ως προς τα R, T, P_G , και a . (0,8 μονάδες)
----	---

Πρακτικά η ίδια τιμή όγκου V_{G0} είναι δυνατό να προσεγγιστεί με βάση το νόμο του ιδανικού αερίου.

B2	Υπολογίστε την ποσοστιαία σχετική μείωση του όγκου του αερίου λόγω των δυνάμεων μεταξύ των μορίων, $\frac{\Delta V_G}{V_{G0}} = \frac{V_{G0} - V_G}{V_{G0}}$. (0,3 μονάδες)
----	---

Αν ο όγκος του συστήματος μειωθεί κάτω από την τιμή V_G , το αέριο αρχίζει να συμπυκνώνεται. Παρ' όλ' αυτά, μια ποσότητα ομογενούς αερίου μπορεί να διατηρηθεί σε μηχανικά μετασταθή κατάσταση (που ονομάζεται υπέρψυχρος ατμός), μέχρις ότου ο όγκος του να φτάσει μια προκαθορισμένη τιμή V_{Gmin} .

Η συνθήκη της μηχανικής σταθερότητας του υπέρψυχρου αερίου υπό σταθερή θερμοκρασία γράφεται στη μορφή: $\frac{dP}{dV} < 0$.

B3	Βρείτε μια σχέση και υπολογίστε πόσες φορές ο όγκος των ατμών νερού μπορεί να μειωθεί, παραμένοντας σε μετασταθή κατάσταση. Με άλλα λόγια, με τι ισούται το πηλίκο $\frac{V_G}{V_{Gmin}}$; (0,7 μονάδες)
----	---

Υγρή κατάσταση

Για την κατά van der Waals περιγραφή του νερού σε υγρή κατάσταση είναι λογικό να υποθέσουμε ότι ισχύει η ανισότητα $P \ll \frac{a}{V^2}$.

B4	Εκφράστε τον όγκο V_L του υγρού νερού σε συνάρτηση των ποσοτήτων a, b, R , και T . (1 μονάδα)
----	---

Υποθέτοντας ότι ισχύει $bRT \ll a$, προσδιορίστε τα ακόλουθα χαρακτηριστικά του νερού. Μην εκπλαγείτε αν κάποιες από τις τιμές που υπολογίζετε δε συμπίπτουν με τις γνωστές τιμές της βιβλιογραφίας!

B5	Εκφράστε την πυκνότητα ρ_L του νερού σε υγρή κατάσταση σε σχέση με τις ποσότητες μ, a, b, R και υπολογίστε την. (0,3 μονάδες)
----	--

B6	Εκφράστε το συντελεστή θερμικής εντόνωσης όγκου $\alpha = \frac{1}{V_L} \frac{\Delta V_L}{\Delta T}$ σε συνάρτηση με τις ποσότητες a, b, R , και υπολογίστε την τιμή του. (0,6 μονάδες)
----	---

B7	Εκφράστε την Ειδική (ανά μόριο) Λανθάνουσα Θερμότητα εξάτμισης L σε συνάρτηση με τις ποσότητες μ, a, b, R και υπολογίστε την τιμή της. (1,1 μονάδες)
----	--

B8	Μελετώντας ένα επιφανειακό στρώμα πάχους ενός μορίου, εκτιμήστε την επιφανειακή τάση σ του νερού. (1,2 μονάδες)
-----------	--

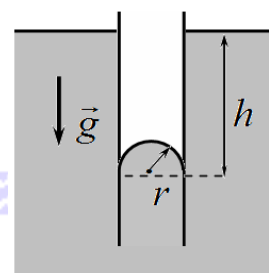
Μέρος C Σύστημα υγρού αερίου (3 μονάδες)

Από τον κανόνα του Maxwell (ισότητα εμβαδών, υπολογίζοντας τετριμένα ολοκληρώματα), την καταστατική εξίσωση Van der Waals και τις προσεγγίσεις σας στο μέρος B, μπορεί ναδειχθεί ότι η πίεση κορεσμένων ατμών P_{LG} εξαρτάται από τη θερμοκρασία T με βάση τη σχέση

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

όπου A και B είναι σταθερές που εκφράζονται συναρτήσει των a και b ως $A = \ln\left(\frac{a}{b^2}\right) - 1$, $B = -\frac{a}{bR}$

Ο W. Thomson έδειξε ότι η πίεση κορεσμένων ατμών εξαρτάται από την καμπύλωση της επιφάνειας του υγρού. Θεωρήστε κάποιο υγρό που δε διαβρέχει το υλικό ενός σωλήνα. (γωνία επαφής ίση προς 180°). Όταν ο σωλήνας βυθίζεται σε υγρό, η στάθμη του υγρού σε αυτόν κατεβαίνει σε συγκεκριμένο επίπεδο λόγω της επιφανειακής τάσης (βλ. σχ. 3).



Σχήμα 3. Σωλήνας βυθισμένος σε υγρό το οποίο δε διαβρέχει το υλικό του σωλήνα.

C1	Βρείτε μια μικρή αλλαγή στην πίεση Δp_T των κορεσμένων ατμών πάνω από την καμπυλωμένη επιφάνεια του υγρού σε συνάρτηση με τις ποσότητες: πυκνότητα ατμών ρ_s , πυκνότητα υγρού ρ_L , επιφανειακή τάση σ και ακτίνα καμπυλότητας r της επιφάνειας του υγρού. (1,3 μονάδες)
-----------	--

Οι μετασταθείς καταστάσεις, που μελετήσατε στο μέρος B3, χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε πραγματικές πειραματικές διατάξεις, όπως ο Θάλαμος Φυσσαλίδων, που έχει σχεδιαστεί για την καταγραφή στοιχειδών σωματιδίων. Συμβάνουν επίσης σε φυσικά φαινόμενα, όπως ο σχηματισμός της πρωινής πάχνης (υγρασίας). Ο υπέρψυχρος ατμός υπόκειται σε συμπύκνωση δημιουργώντας σταγόνες υγρού. Οι πολύ μικρές σταγόνες εξατμίζονται γρήγορα αλλά οι μεγάλες παραμένουν και συνεχίζουν να μεγαλώνουν.

C2	Υποθέστε ότι κατά το δειλινό και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος $t_g = 20^\circ \text{C}$ οι ατμοί νερού της ατμόσφαιρας είναι κορεσμένοι, αλλά το ξημέρωμα η θερμοκρασία περιβάλλοντος έχει μειωθεί κατά μια μικρή ποσότητα $\Delta t = 5,0^\circ \text{C}$. Υποθέτοντας ότι η πίεση ατμών έχει παραμείνει αμετάβλητη, εκτιμήστε την ελάχιστη ακτίνα που πρέπει να έχουν οι σταγόνες για να μπορέσουν να μεγαλώσουν. Χρησιμοποιήστε την τιμή της επιφανειακής τάσης $\sigma = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{N/m}$ όπως αυτή δίνεται στη βιβλιογραφία. (1,7 μονάδες)
-----------	---

Καταστατική Εξίσωση Van der Waals (11 μονάδες)

Μέρος	Απάντηση	Μονάδες
Μέρος Α. Καταστατική εξίσωση μη ιδανικού αερίου (2 μονάδες)		
A1. 0,3 μονάδες	$b =$	
A2. 1,3 μονάδες	$a =$ $b =$	
A3. 0,2 μονάδες	$a_w =$ $b_w =$	
A4. 0,2 μονάδες	$a_w =$	
Μέρος Β. Ιδιότητες αερίου και υγρού (6 μονάδες)		
B1. 0,8 μονάδες	$V_G \approx$	
B2. 0,3 μονάδες	$\left(\frac{\Delta V_G}{V_{G0}}\right) = \frac{V_{G0} - V_G}{V_{G0}}$	
B3. 0,7 μονάδες	$\frac{V_G}{V_{Gmin}}$	
B4. 1,0 μονάδες	V_L	

B5. 0,3 μονάδες	$\theta_L =$	
B6. 0,6 μονάδες	$\alpha = \frac{I \Delta V_L}{V_L \Delta T} =$	
B7. 1,1 μονάδες	$L =$	
B8. 1,2 μονάδες	$\sigma =$	
Μέρος C. Σύστημα υγρού αερίου (3 μονάδες)		
C1. 1,3 μονάδες	Δr_T	
C2. 1,7 μονάδες	<p>Η ελάχιστη τιμή της ακτίνας που πρέπει να έχει μια σταγόνα για να μπορεί να μεγαλώσει.</p> $r =$	

Θα ακολουθήσει, σύντομα, η ανάρτηση και των απαντήσεων / λύσεων