

Úloha 2. Van der Waalsova stavová rovnice (11 bodů)

V běžném modelu ideálního plynu, jehož stavová rovnice je známá, jsou zanedbány následující důležité fyzikální vlivy. Za prvé, molekuly reálného plynu mají konečnou velikost a za druhé, tyto molekuly na sebe navzájem silově působí. Ve všech částech této úlohy budeme uvažovat pouze *jeden mol vody*.

Část A. Stavová rovnice reálného plynu (2 body)

Vezmeme-li v úvahu konečnou velikost molekul, nabyde stavová rovnice pro plyn tvar

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

kde P, V, T značí tlak plynu, jeho objem připadající na jeden mol a teplotu, R značí molární plynovou konstantu a b je specifická konstanta, která užírá část objemu, vyjadřuje tak vlastně odpudivé síly mezi molekulami.

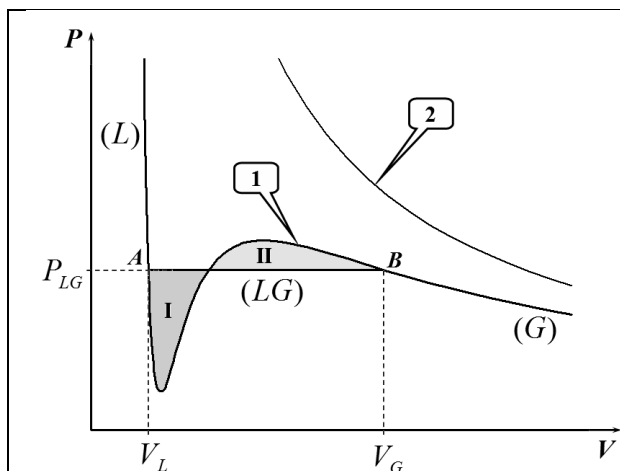
A1 Odhadněte b a vyjádřete ho pomocí průměru molekul d . (0,3 bodu)

Započítáním přitažlivých sil mezi molekulami van der Waals dospěl k následující stavové rovnici, která elegantně popisuje jak plynné, tak kapalně skupenství látek

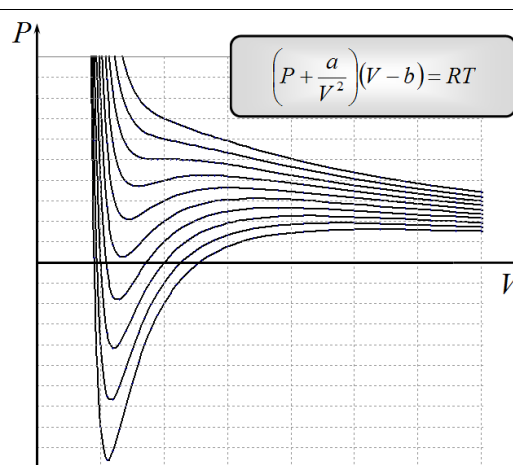
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (2)$$

kde a je další specifická konstanta.

Při teplotách T pod určitou kritickou hodnotou T_c lze izotermu rovnice (2) dobře popsat nemonotónní křivkou 1 nakreslenou na Obrázku 1, která se nazývá van der Waalsova izoterma. Na stejném obrázku ukazuje křivka 2 izotermu ideálního plynu při stejné teplotě. Reálná izoterma se liší od van der Waalsovy izotermu přímým úsekem AB pro určitý konstantní tlak P_{LG} . Tento rovný úsek se nachází mezi objemy V_L a V_G a odpovídá rovnováze mezi kapalným skupenstvím (označeném jako L) a plynným skupenstvím (označeném jako G). Z druhého termodynamického zákona J. Maxwell ukázal, že tlak P_{LG} musí být zvolen tak, aby plochy I a II vyznačené na Obrázku 1 měly stejnou velikost.



Obrázek 1. Van der Waalsova izoterma plynu/kapaliny (křivka 1) a izoterma ideálního plynu (křivka 2).



Obrázek 2. Několik izoterm van der Waalsovy stavové rovnice.

S rostoucí teplotou se úsek AB na izotermě smrskne do jediného bodu, v tomto momentě nabývá teplota hodnoty T_c a tlak hodnoty $P_{LG} = P_c$. Parametry P_c a T_c se nazývají kritické a mohou být experimentálně určeny s vysokou přesností.

A2 Vyjádřete van der Waalsovy konstanty a a b pomocí T_c a P_c . (1,3 bodu)

A3 Pro vodu platí, že $T_c = 647$ K a $P_c = 2,2 \cdot 10^7$ Pa. Vypočítejte a_w a b_w pro vodu. (0,2 bodu)

A4 Odhadněte průměr molekul vody d_w . (0,2 bodu)

Část B. Vlastnosti kapaliny a plynu (6 bodů)

Tato část úlohy se zabývá vlastnostmi vody v plynném a kapalném skupenství při teplotě $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tlak nasycené páry při této teplotě je známý a jeho hodnota je $p_{LG} = p_0 = 1,0 \cdot 10^5\text{ Pa}$, molární hmotnost vody je $\mu = 1,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$.

Plynné skupenství

Pro popis vody v plynném skupenství je rozumný předpoklad $V_G \gg b$.

B1	Odvoďte vztah pro objem V_G a vyjádřete ho pomocí R, T, p_0 , a a . (0,8 bodu)
-----------	---

Téměř stejný objem V_{G0} může být přibližně spočítán pomocí stavové rovnice ideálního plynu.

B2	Spočítejte procentuálně relativní pokles objemu plynu z důvodu existence mezimolekulárních sil, $\frac{\Delta V_G}{V_{G0}} = \frac{V_{G0} - V_G}{V_{G0}}$. (0,3 bodu)
-----------	---

Pokud objem systému poklesne pod V_G , začne plyn kondenzovat. Dostatečně čistý plyn však může zůstat v mechanicky metastabilním stavu (nazývaný podchlazená pára), dokud jeho objem neklesne pod určitou hodnotu $V_{G\min}$.

Podmínku mechanické stability podchlazeného plynu při konstantní teplotě lze zapsat jako: $\frac{dP}{dV} < 0$.

B3	Spočítejte, kolikrát může být objem nasycené vodní páry zmenšen, aby stále zůstal v metastabilním stavu. Jinými slovy, kolik je $V_G/V_{G\min}$? (0,7 bodu)
-----------	---

Kapalné skupenství

Pro van der Waalsův popis vody v kapalném skupenství je rozumný předpoklad $P \ll a/V^2$.

B4	Vyjádřete objem kapalné vody V_L pomocí a, b, R a T . (1 bod)
-----------	--

Nalezněte následující charakteristické parametry vody za předpokladu, že platí $bRT \ll a$. *Nebud'te překvapeni, pokud některé spočtené údaje nebudou přesně odpovídat dobře známým tabelovaným hodnotám!*

B5	Vyjádřete hustotu kapalné vody ρ_L pomocí (ne nutně všech) veličin μ, a, b, R a spočítejte ji číselně. (0,3 bodu)
B6	Vyjádřete součinitel teplotní objemové roztažnosti $\alpha = \frac{1}{V_L} \frac{\Delta V_L}{\Delta T}$ pomocí a, b, R a spočítejte ho číselně. (0,6 bodu)
B7	Vyjádřete měrné skupenské teplo L vypařování vody pomocí μ, a, b, R a spočítejte ho číselně. (1,1 bodu)
B8	Určete a číselně spočítejte povrchové napětí vody σ úvahou nad jednomolekulární vrstvou vody. (1,2 bodu)

Část C. Soustava kapalina-plyn (3 body)

Z Maxwellova pravidla (týkajícího se rovnosti ploch a po aplikaci triviální integrace) a z van der Waalsovy stavové rovnice společně s aproximacemi použitými v Části B lze ukázat, že tlak p_{LG} nasycené vodní páry závisí na teplotě T takto

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

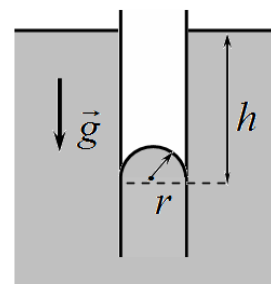
kde A a B jsou konstanty, vyjádřené pomocí a a b jako $A = \ln\left(\frac{a}{b^2}\right) - 1$; $B = -\frac{a}{bR}$.

W. Thomson ukázal, že tlak nasycené vodní páry závisí na zakřivení povrchu kapaliny. Uvažme kapalinu, která nesmáčí stěny kapiláry (kontaktní úhel je 180°). Když kapiláru ponoříme do kapaliny, klesne v ní kapalina vlivem povrchového napětí na určitou úroveň (viz Obrázek 3).

C1	Nalezněte malou změnu tlaku Δp_T nasycené páry nad povrchem zakřivené kapaliny a vyjádřete ji pomocí hustoty páry ρ_s , hustoty kapaliny ρ_L , povrchového napětí σ a poloměru křivosti r povrchu kapaliny. (1,3 bodu)
-----------	--

Metastabilní stavy uvažované v části B3 jsou často používány v různých přístrojích, např. v mlžné komoře, která slouží k detekci elementárních částic. Také se uplatňují v některých přírodních jevech, např. když se tvoří ranní rosa. Podchlazená pára začne kondenzovat a tvoří tedy kapek kapaliny. Velmi malé kapky se rychle odpaří, ale dostatečně velké kapky mohou dále narůstat.

C2	Předpokládejte, že při příjemné večerní teplotě $t_e = 20^\circ\text{C}$ je vodní pára ve vzduchu nasycená, ale ráno mírně klesne teplota prostředí o $\Delta t = 5,0^\circ\text{C}$. Za předpokladu, že tlak páry se nezměnil, určete a číselně spočítejte minimální poloměr kapek, které mohou dále narůstat. Použijte tabelovanou hodnotu povrchového napětí vody $\sigma = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$. (1,7 bodu)
-----------	--



Obrázek 3. Kapilára ponořená do kapaliny, která nesmáčí její stěny.