

van der Waals tilstandsligning

(7)

J.D. van der Waals ; nobelpriis 1910

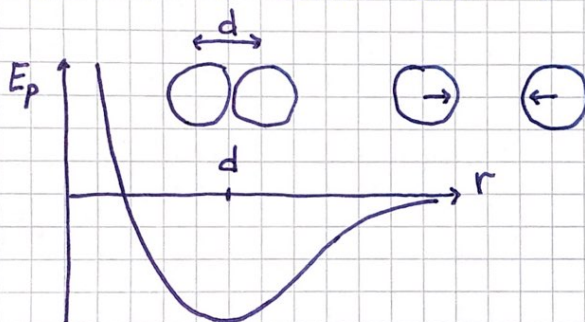
Gir kvalitativt riktig beskrivelse av gass-væske likevekter og faseoverganger.

Anta $n = 1$ mol, som okkuperer et volum b . Da er tilgjengelig volum for et gitt molekyl $V - b$ (og ikke totalt volum V), så vi justerer ideell gass tilst.lign:

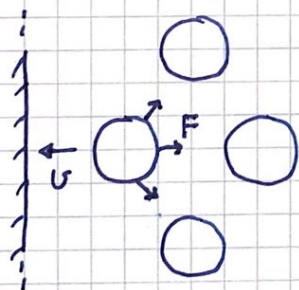
$$pV = RT \rightarrow p = RT/(V - b)$$

Videre :

Nøytrale molekyler tiltrekker hverandre (svakt) når innbyrdes avstand r er større enn ca molekylenees diameter d :



Dette reduserer trykket mot veggene i en beholder :



Trykkreduksjonen avhenger av antall molekyler nær vegg og av antall molekyler som disse tiltrekkes av, dvs proporsjonal med $g \cdot g$ (der $g = N/V$)
evt $g_m \cdot g_m$ (der $g_m = n/V$). Dermed:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

van der Waals tilst.lign.
for 1 mol

For n mol: $p = nRT/(V-nb) - an^2/V^2$

(8)

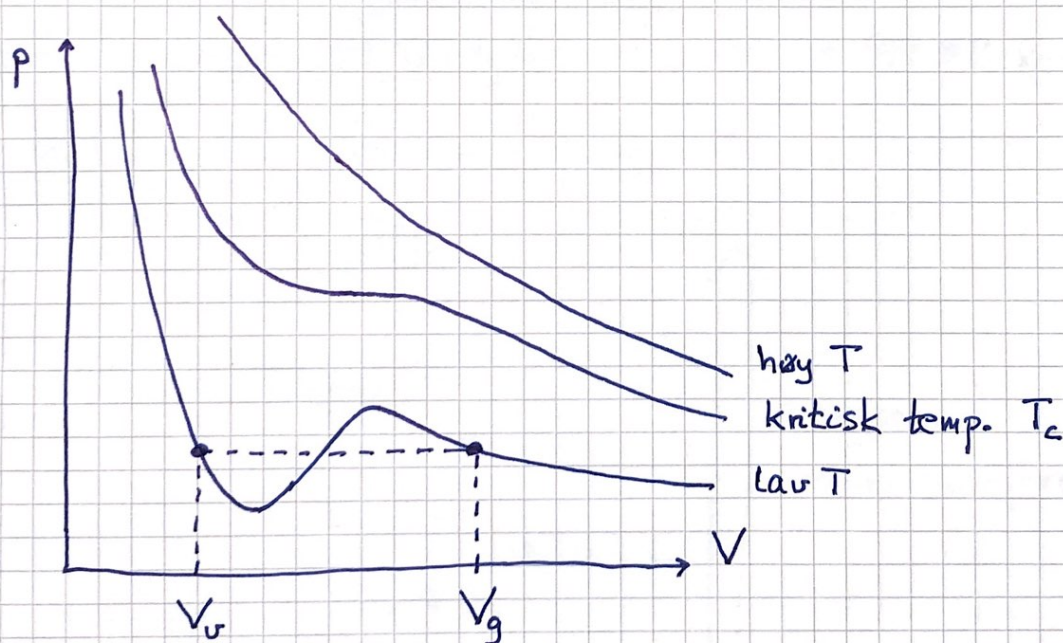
Enheter: $[b] = \text{m}^3/\text{mol}$; $[a] = \text{Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$

Eks:	a	b
He	0.00346	$0.0238 \cdot 10^{-3}$
H ₂ O	0.5536	$0.03049 \cdot 10^{-3}$
CO ₂	0.36	$0.04267 \cdot 10^{-3}$

Pr He-atom: $b/N_A = 39.52 \text{ \AA}^3 = (3.4 \text{ \AA})^3$; rimelig.

Mye større a for H₂O enn He; rimelig da H₂O er permanente dipoler, med mulighet for sterkere tiltrekning til andre H₂O-molekyler.

vdW isotermer:



Betydelig mer om dette senere!

1.5 Termodynamiske koeffisienter

9

- Beskriver sammenhenger mellom tilstandsvariable
- Danner dermed et empirisk grunnlag for tilstandsligninger

Volumutvidelseskoeffisient α_V :

Relativ volumendring pr enhet temp.økning, målt ved konstant trykk

$$\Rightarrow \alpha_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta V/V}{\Delta T} \right)_{p=\text{konst}} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Eks 1: Hvorfor stiger spritøylen i termometeret når T øker?

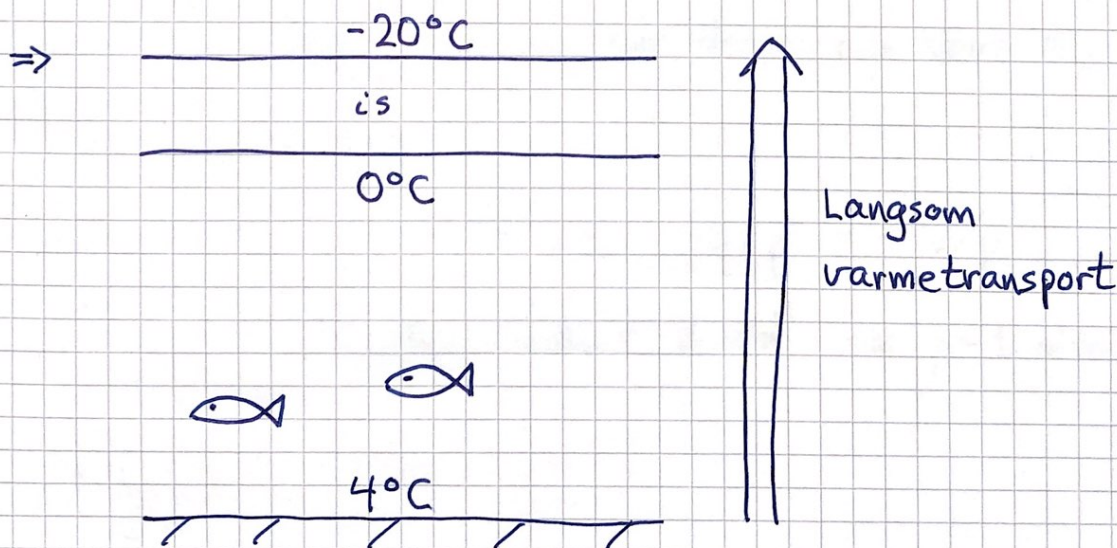
Løsn: Fordi $\alpha_V(\text{etanol}) \approx 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \gg \alpha_V(\text{glass}) \approx 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

Eks 2: Hvorfor har vi ikke bunnfrosne innsjøer om vinteren?

(og dermed fisketomme innsjøer)

Løsn: $\mu(4^\circ\text{C}) = 999.973 \text{ kg/m}^3 > \mu(0^\circ\text{C}) = 999.841 \text{ kg/m}^3$

$\Rightarrow \alpha_V(\text{H}_2\text{O}) < 0$ mellom 0°C og 4°C !



Lengdeutvidelseskoeffisient α_L :

(10)

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p ; \text{ for faste stoffer}$$

Kube: $V = L^3$; $L = V^{1/3}$

$$\Rightarrow \alpha_L = V^{-1/3} \cdot \frac{1}{3} V^{-2/3} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{3} \alpha_V$$

Gjelder også andre geometrier

Trykk-koeffisient α_p : $\alpha_p = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

Isoterm kompressibilitet β_T : $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

Minustegnet gir $\beta_T > 0$, da $\Delta p > 0$ gir $\Delta V < 0$

Bulkemodul: $B = 1/\beta_T$

Væsker og faste stoffer har liten β_T og er tilnærmet inkompressible. Eks: $\beta_T(\text{H}_2\text{O}) \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$

Gasser komprimeres lett og har derfor mye større β_T

Eks: Ideell gass

$$V = nRT/p \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -nRT/p^2 = -V/p$$

$$\Rightarrow \beta_T = 1/p = 1 \text{ atm}^{-1} \text{ når } p = 1 \text{ atm}$$