

## FYSA2041 kevät 2024

### Harjoitus 5

Palauta ratkaisu ke 14.2.2024 klo 8:15 mennessä, jos et osallistu demotilaisuuteen.  
Palautus joko Moodleen, Matin työhuoneelle, sähköpostilla Matille, tai suoraan Matille  
viikon ensimmäisen demotilaisuuden alussa.

### Demo 5

Return solutions by Wednesday 14.2.2024, if you are not attending the demo session.  
Returns to Moodle, Matti's office, email to Matti, or directly to Matti before the first demo  
session of the week.

Questions in English are in the end of this sheet.

1. (a) Van der Waals -tilayhtälö oli demossa 4 muodossa

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T . \quad (1)$$

Tämä kirjoitetaan usein moolien avulla,  $n = N/N_A$ , missä  $N_A$  on Avogadron luku, ja  $Nk_B = nR$ . Samalla on parasta määrittellä vakiot  $a$  ja  $b$  uudelleen, ja tilayhtälöksi saadaan

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT . \quad (2)$$

Lisäksi on kätevää käsitellä yhtä moolia ainetta, jolloin tilayhtälö on

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT . \quad (3)$$

Yhdelle moolille van der Waals -ainetta kriittinen piste on

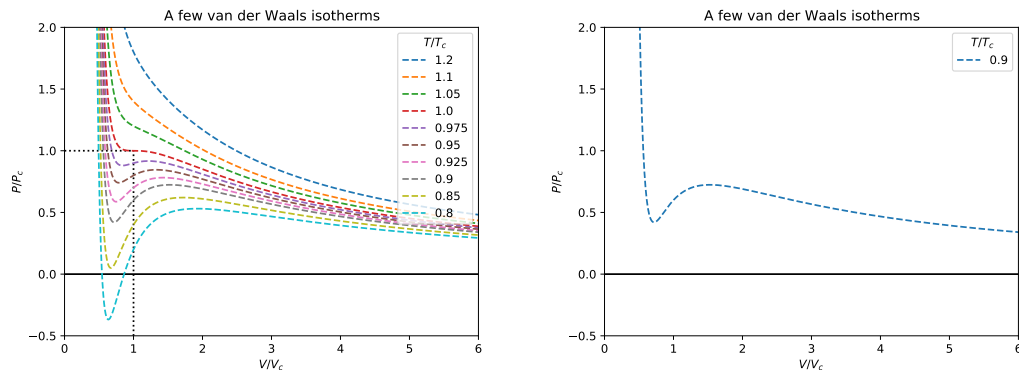
$$V_c = 3b \quad , \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad , \quad T_c = \frac{8a}{27bR} . \quad (4)$$

Mistä yhtälöistä em. kriittisen pisteen arvot saadaan ratkaisuna?

Totea myös, että ns. kokoonpuristuvuusuhde on  $\frac{P_c V_c}{T_c R} = \frac{3}{8}$ , jonka poikkeama arvosta 1 kertoo miten aine eroaa ideaalikaasusta.

Kirjoita yhden ainemoolin tilayhtälö redusoituun, dimensiottomaan muotoon käyttämällä tilavuuden, paineen ja lämpötilan yksikköinä kriittisen pisteen arvoja  $V_c$ ,  $P_c$  ja  $T_c$ .

- (b) Kuvassa on muutamia redusoidun tilayhtälön isotermejä.



Mitä tarkoittaa negatiivinen paine?

Oikealla on isotermi  $T = 0.9$ . Hahmottele Maxwellin konstruktioilla faasimuutospisteet ja metastabiilin aineen tilavuusalue.

2. Tarkastellaan pientä poikkeamaa kriittisestä pisteestä, redusoiduissa yksiköissä paine ja tilavuus ovat

$$P_R = 1 + \delta P \quad , \quad V_R = 1 + \delta V \quad . \quad (5)$$

Osoita, että van der Waals -aineen kriittinen eksponentti  $\delta = 3$ , missä  $\delta$ :n määrittelee riippuvuus

$$\delta V \propto (\delta P)^{\frac{1}{\delta}} \quad . \quad (6)$$

Koetulosten mukaan  $\delta = 4.0 - 5.0$ .

3. Osoita, että van der Waals -aineen Joule-Thomson -kerroin harvalle aineelle on (yksi mooli ainetta)

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \propto \frac{2a}{RT} - b \quad . \quad (7)$$

Harvalle aineelle  $V \gg b$  ja  $V \gg \frac{2a}{RT}$ .

Tulos osoittaa, että kerroin vaihtaa merkkiä lämpötilan laskiessa: matalassa lämpötilassa venttiilin tai huokoisen tulpan läpi puristettu kaasu jäähtyy, muutoin se lämpenee.

4. Tarkastellaan  $PVT$ -systeemissä *jatkuvaa* faasimuutosta faasien  $A$  ja  $B$  välillä, toisin sanoen faasien rajalla entropia on jatkuva ja sama molemmissa faaseissa,

$$S^A(T, P(T)) = S^B(T, P(T)) \quad , \quad (8)$$

missä  $P(T)$  on paine faasien rajalla (cx). Faaseilla on erisuuret molaarinen lämpökapasiteetti  $c_P$  ja lämpölaajenemiskerroin  $\alpha_P$ . Osoita, että faasien rajakäyrän derivaatta on

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{cx} = \frac{\Delta c_p}{T \Delta \alpha_p} \quad , \quad (9)$$

missä  $\Delta c_p = c_p^A - c_p^B$  ja  $\Delta \alpha_p = \alpha_p^A - \alpha_p^B$ .

Vihje: Derivoi entropiayhtälö lämpötilan suhteen ja ratkaise  $\left( \frac{dP}{dT} \right)_{cx}$ , loput osittaisderivaatat saa määritelmien ja Maxwellin relaatioiden avulla. Tärkeintä on ymmärtää, miksi faasien entropiat ovat samat jatkuvassa faasimuutoksessa, loppu on teknistä laskemista.

FYSA2041 spring 2024

1. (a) In demo 4, the van der Waals equation of state was use in the form

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T . \quad (10)$$

Often one uses moles,  $n = N/N_A$ , where  $N_A$  is Avogadro number, and  $Nk_B = nR$ . It's best to redefine constants  $a$  and  $b$ ,

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT . \quad (11)$$

Also, it's convenient to examine one mole of matter,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT . \quad (12)$$

For one mole of van der Waals matter, the critical point is

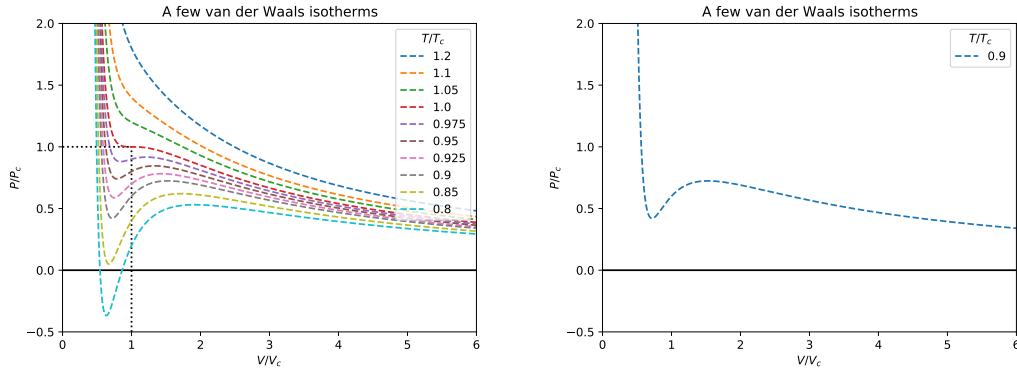
$$V_c = 3b \quad , \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad , \quad T_c = \frac{8a}{27bR} . \quad (13)$$

What equations give these as a solition?

Check also, that the so-called compressibility ratio is  $\frac{P_c V_c}{T_c R} = \frac{3}{8}$ , and the deviation from value 1 tells how much the matter deviates from ideal gas.

Write the one mole equation of state to a reduced, dimensionless form using as units the critical vaeus  $V_c$ ,  $P_c$ , and  $T_c$ .

- (b) The figure plots a few isotherms of the reduced cvan der Waals equation of state.



What does negative pressure signify?

On the right we have a single isotherm  $T = 0.9$ . Sketch the Maxwell construction and the points of phase transition, and the volume region of metastable matter.

2. Lets examine a small deviation from the critical point, in reduced units

$$P_R = 1 + \delta P \quad , \quad V_R = 1 + \delta V . \quad (14)$$

Show, that the van der Waals critical exponent  $\delta = 3$ , where  $\delta$  is defined by the relation

$$\delta V \propto (\delta P)^{\frac{1}{\delta}} . \quad (15)$$

According to experiments,  $\delta = 4.0 - 5.0$ .

3. Show, that van der Waals matter has a Joule-Thomson coefficient, that for low density matter reads (one mole of matter)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \propto \frac{2a}{RT} - b . \quad (16)$$

At low density one has  $V \gg b$  and  $V \gg \frac{2a}{RT}$ .

This proves, that the coefficient changes sign as temperature decreases: at a low temperature gas pressed though a valve or a porous plug cools down, otherwise it heats up.

4. Let's examine a *continuous* phase transition in a  $PVT$  system between phases  $A$  and  $B$ , in other words entropy is continuous at the phase boundary and same in both phases,

$$S^A(T, P(T)) = S^B(T, P(T)) , \quad (17)$$

where  $P(T)$  is pressure on the phase boundary (cx). The two phases have different molar heat capacity  $c_P$  and the thermal expansion coefficient  $\alpha_P$ . Show that the slope of the phase coexistence curve is

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{cx}} = \frac{\Delta c_p}{T \Delta \alpha_p} , \quad (18)$$

where  $\Delta c_p = c_p^A - c_p^B$  and  $\Delta \alpha_p = \alpha_p^A - \alpha_p^B$ .

Hint: Derive the entropy equation wrt. temperature and solve  $\left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{cx}}$ , the rest of the partial derivatives come from definitions, utilizing Maxwell's relations. The most important point is to understand why the entropies of the two phases are equal in a continuous phase transition, the rest is just calculus.