

Van der Waals en Wilson

N.G. Schultheiss

1 Inleiding

Deze module bespreekt de werking van nevel- en bellenkamers. Dat zijn detectoren waarmee kleine deeltjes, zoals stof of kosmische straling, kunnen worden gedetecteerd. Beide detectoren gebruiken de overgang van de vloeistof- naar de gasfase. Deze module wordt vervolgd met de module “Kosmische straling”.

Van der Waals deed onderzoek aan de overgang van de gas- en de vloeistoffase. Wilson was als meteoroloog geïnteresseerd in weer. Hij onderzocht of hij wolken in een afgesloten kamer na kon maken. Tijdens dit onderzoek ontdekte hij dat kosmische straling in deze “Wilsonkamer” gedetecteerd werd.

2 Van der Waals

Van der Waals promoveerde op een proefschrift ¹ genaamd: “Over de continuïteit van den gas- en vloeistoftoestand”. Dit proefschrift uit 1871 was in het Nederlands geschreven. In 1910 kreeg Van der Waals de Nobelprijs. In de tijd van Van der Waals was men het er niet over eens dat stoffen uit atomen en moleculen waren opgebouwd. De algemene gaswet $pV = nRT$ was wel bekend. Hierin geldt p is de druk van het gas in [$\frac{N}{m^2}$], V is het volume in [m^3], T is de temperatuur in [K], n is de hoeveelheid gas in [mol] en R is de algemene gasconstante.

Van der Waals breidde deze wet uit met twee ideeën: De deeltjes in een gas namen een ruimte in en de deeltjes in een gas oefenen krachten op elkaar uit. De algemene gaswet is nu te herschrijven als:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (2.1)$$

Dit is ook te schrijven als:

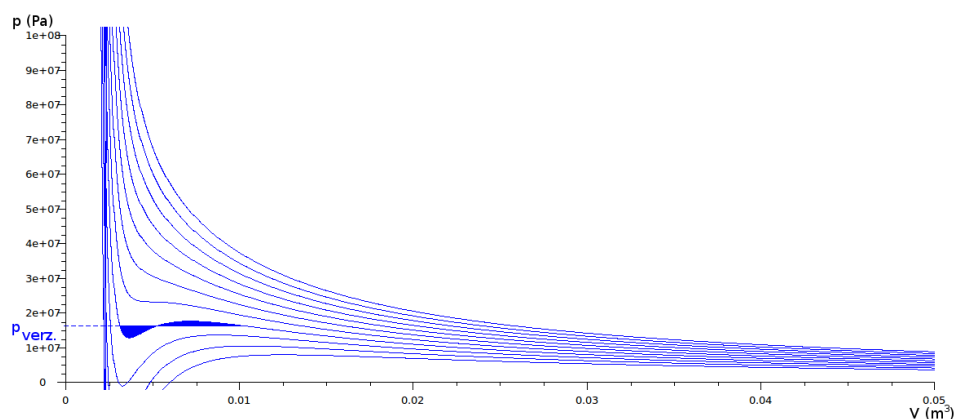
$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad (2.2)$$

Zoals te zien is, gaat Van der Waals uit van het idee dat de “plakkracht” tussen de gasmoleculen een extra druk in het gas genereert. De druk tussen de gasmoleculen wordt dus iets groter dan de druk

¹Het gasmodel van Van der Waals beschrijft de overgang van de vloeibare- naar de gasfase. De constanten geven de grootteorde waarin dit gebeurt. Ze zijn niet zo nauwkeurig bepaald als bijvoorbeeld de lichtsnelheid. Verder is er nog veel onderzoek mogelijk op het gebied van de overgang van vloeistof naar vaste stof.

p die we van buiten op het gas meten. Deze “plakkracht” is overigens de eigenlijke Van der Waals kracht. Later heeft deze term in de scheikunde een bredere lading gekregen. Verder moet het volume van de gasmoleculen van het samendrukbare volume van het gas worden afgetrokken.

Experimenteel is voor water te bepalen dat $a = 0.55[\frac{\text{Nm}^4}{\text{mol}^2}]$ en $b = 30,4 \cdot 10^{-6}[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}]$.



Figuur 2.1: De afhankelijkheid van druk en volume bij verschillende temperaturen

Zoals te zien is, wordt de functie voor een beperkte verzameling temperaturen niet meer monotoon dalend. De slingering in de grafiek heeft te maken met de faseverandering van vloeistof naar damp.

Boven een bepaalde temperatuur wordt de functie wel monotoon dalend. Hoe hoger de temperatuur boven de kritische temperatuur komt, hoe meer het gas op een ideaal gas gaat lijken ². Boven deze kritische temperatuur vindt dan ook geen faseverandering plaats. Over het algemeen spreekt men dan over een (niet ideaal) gas. Bij temperaturen onder de kritische temperatuur vindt een faseovergang plaats en spreekt men over een damp- of een vloeistoffase.

Deze faseverandering onder de kritische temperatuur is te vinden met de regel van Maxwell. Volgens deze regel is er een verzadigingsdruk. Deze is te vinden door een lijn met de verzadigingsdruk te nemen zodat het gesloten oppervlak boven de grafiek hetzelfde is als het gesloten oppervlak onder de grafiek (donker aangegeven). In dit gebied komen er dus naast elkaar een vloeistof- en een dampfase voor ³.

Bij expansie van een vloeistof dalen we uit de vloeistoffase (links in de grafiek) totdat de verzadigingsdruk is bereikt. Voor snelle expansies in een zuivere vloeistof kan men onder de verzadigingsdruk komen. We spreken dan van een oververhitte vloeistof. Als er dan een deeltje door de vloeistof vliegt, zal dit deeltje een spoor dampbelletjes maken. We hebben een bellenkamer. Is de vloeistof niet zuiver, dan ontstaan er belletjes op de verontreiniging (stofjes) ⁴.

Bij langzame compressie stijgt de druk tot de verzadigingsdruk. In een zuivere stofvrije omgeving kunnen we boven de verzadigingsdruk komen. We spreken van een onderkoelde damp. Als er in dit geval een deeltje door de damp vliegt, zal dit deeltje een spoor druppeltjes maken. We hebben een nevelkamer.

²Men spreekt van een ideaal gas als de toestanden te berekenen zijn met de algemene gaswet.

³Met de hefboomregel is de massa van de vloeistof te bepalen in de evenwichtstoestand. De lijn tussen de vloeistoffase en de dampfase scharniert als het ware om het punt (volume, verzadigingsdruk). De massa van de vloeistof maal de arm naar de vloeistoffase is gelijk aan de massa van de damp maal de arm naar de dampfase.

⁴Bij scheikunde voegt men daarom bij het verwarmen kooksteentjes (een soort verontreiniging) aan een oplossing in een reageerbuis toe. Het kookproces verloopt dan geleidelijker.

In de praktijk werkt een nevelkamer met een snelle expansie. Hierdoor daalt de temperatuur en komen we ook in het gebied van de onderkoelde damp.

Een nevelkamer kan ook met diffusie werken, dan is er een continue uitwisseling van de damp van een warmere naar een koudere omgeving. De damp zal gaan condenseren als deze in een koudere omgeving komt. Boven een nevelaag zijn spootjes te zien. Hier vindt het condenseren eerder plaats rond verstoringen zoals kosmische straling.

3 Nevelkamers

De nevelkamer volgens Wilson bestaat uit een messing cilinder met een diameter van ongeveer 15cm. Hierin zit een zuiger ongeveer 3cm onder een glazen deksel. In deze ruimte bevindt zich een verzadigde damp. De zuiger kan plotseling naar beneden getrokken worden door de ruimte onder de zuiger te verbinden met luchtledige bol met een inhoud van ongeveer 2dm^3 .

Opdracht 1: *In Engeland worden andere eenheden gebruikt dan op het continent. De Engelsen hebben ook eigen maten zoals , inch, foot, yard, mile, gallon en pound. Ze zijn dan ook niet door Napoleon bezet geweest en volgen ten dele het decimale stelsel. Er gaan bijvoorbeeld 12 inch in 1 foot. Beredeneer welke afmeting Wilson waarschijnlijk gebruikt heeft.*

Hij vond dat er geen nevel onstond als het volume minder dan 1,25 maal zo groot werd. Neemt het volume iets meer toe dan ontstaat er een fijne neerslag. Boven een toename van 1,38 ontstaat er een dichte mist.

In 1912 ontdekte Wilson dat geladen deeltjes sporen in de mist vormden bij een volumetoename met een factor 1,31.

Een verbeterde versie van de nevelkamer werd gemaakt door Takeo Shimizu ⁵ in 1921 op het Cavendish laboratorium. Shimizu bouwde een oscillerende nevelkamer met een diameter van ongeveer 6cm. De zuiger wordt hier mechanisch op en neer bewogen. Dit kan met frequenties in de buurt van 3Hz. Bij iedere expansie (volumetoename) is er nevel te zien. We kunnen met deze nevelkamer dus waarnemingen met een frequentie van 3Hz doen ⁶.

Opdracht 2: *Ontwerp een opstelling volgens het principe van Shimizu. We gaan uit van een 4takt scootermotor met een inhoud van 50cm^3 . Hoe groot wordt het totale volume waarin we de nevel proberen te maken?*

<http://jnm.snmjournals.org/cgi/content/full/44/8/1362>

4 Adiabatische expansie

In het geval van een isotherm proces (de temperatuur is dan constant) voldoen de toestanden van het gas aan $pV = \text{constant}$ of $pV = nRT$. Ieder molecule krijgt nu een hoeveelheid energie die afhangt van

⁵Shimizu is een veelvoorkomende Japanse naam en is toevallig te vertalen als 'zuiver water'.

⁶Het is wellicht mogelijk om een dergelijke nevelkamer uit aangepaste bromfietsonderdelen en een electromotor samen te stellen. Het bouwen van een dergelijke nevelkamer lijkt mij een goed onderwerp voor een profielwerkstuk.

$\frac{R}{N_A} = k$. Deze nieuwe constante k wordt de Boltzmann-constante genoemd, N_A is het getal van Avogadro en geeft het aantal moleculen in een mol.

Een adiabatisch proces is een proces waarbij geen warmte wordt af- of toegevoerd. Voor tweeatomige moleculen zoals lucht geldt dat $p^2 = cT^7$. Hierna wordt dit voor de volledigheid afgeleid.

Een warmtestroom is te beschouwen als een overdracht van energie van het ene naar het andere systeem. Als een gas door middel van een zuiger wordt geëxpandeerd, verricht de kracht van het gas arbeid op de zuiger. Omdat arbeid ook een verandering van energie is, neemt de inwendige energie en daarmee de temperatuur van het gas af.

De inwendige energie van een ideaal gas wordt gevormd door het verplaatsen, draaien en eventueel het trillen van de gasmoleculen.

Een éénatomig gasmolecuul kan vrij bewegen en heeft daarmee drie vrijheidsgraden.

- De plaats: x , y en z .

Lucht bestaat hoofdzakelijk uit tweeatomige gasmoleculen. Dergelijke moleculen hebben ook een richting, dit geeft twee nieuwe vrijheidsgraden.

- De hoek, deze geeft een hoek in het (x,y) -vlak en een hoek ten opzicht van de z -as.

Er zijn voor een tweeatomig gas dus een aantal mogelijke energien:

- Drie vrijheidsgraden voor de plaats, ieder met hun eigen bewegingsenergie.
- Twee vrijheidsgraden voor de hoek, ook met hun eigen bewegingsenergie.

Een tweeatomig gasmolecuul heeft dus 5 vrijheidsgraden. Iedere vrijheidsgraad krijgt een energie van $\frac{1}{2}kT$. Als er geen arbeid wordt verricht, moeten we $\frac{5}{2}k\Delta T$ aan het gas aan het gas toevoeren om het te verwarmen. Bij een constante druk wordt dit door de verrichte arbeid $\frac{7}{2}k\Delta T$.

Bij een adiabatisch proces wordt er geen warmte toegevoerd, de inwendige energie af neemt als er arbeid wordt verricht. We krijgen nu:

$$pV^{\frac{7}{5}} = c_1 \quad (4.1)$$

Voor iedere toestand geldt $\frac{pV}{T} = \text{constant}$. Dit is ook te schrijven als:

$$V = \frac{c_2 T}{p} \quad (4.2)$$

Substitutie geeft:

$$p \left(\frac{c_2 T}{p} \right)^{\frac{7}{5}} = c_1 \Rightarrow \frac{T^{\frac{7}{5}}}{p^{\frac{2}{5}}} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{1}{c} \Rightarrow p^2 = cT^7 \quad (4.3)$$

5 Nevelvorming

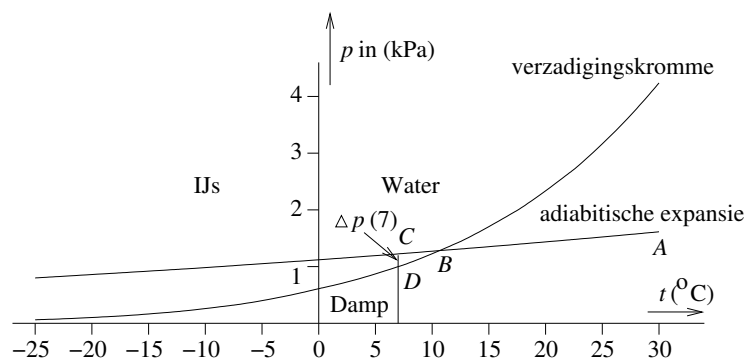
Een van der Waals gas heeft een fase verandering als we onder de kritische temperatuur blijven. De temperatuur waarbij deze faseverandering optreedt, wordt het dauwpunt genoemd. De druk waarbij deze faseverandering optreedt wordt de verzadigingsdruk genoemd. De verzadigingsdruk boven water is te benaderen met ⁷:

$$p_{verz.} = 610.78 e^{\frac{17.26t}{t+237.3}} \quad (5.1)$$

Boven ijs is dit:

$$p_{verz.} = 610.78 e^{\frac{21.87t}{t+265.5}} \quad (5.2)$$

Hierin wordt t in °C gegeven en $p_{verz.}$ in Pa of $\frac{N}{m^2}$.



Figuur 5.1: Dampdruk / temperatuur

In figuur 5.1 is de dampdruk van water tegen de temperatuur te zien. Daarnaast is een adiabatisch expansie-proces van punt A via B naar C te zien. De relatieve luchtvochtigheid is voor iedere toestand van dit proces te vinden door de druk van de adiabatische expansie te delen door de verzadigingsdruk. In punt B is de damp verzadigd. De relatieve vochtigheid is dan 100%. Onder deze temperatuur zal het gas in eerste instantie langs de lijn van de adiabatische expansie afkoelen. Helaas is de relatieve luchtvochtigheid dan meer dan 100% en is de damp oververzadigd. Op onregelmatigheden in de damp zal nu condensatie optreden. Met wat geluk zijn er sporen van geïoniseerde lucht te zien. De gecondenseerde massa gedeeld door de massa bij 7°C is te vinden door $\Delta p(7)$ (tussen C en D) te delen door $p(7)$ (de hoogte tot C).

Opdracht : Met formule 4.1 is nu te onderzoeken hoeveel een gas, dat voornamelijk uit tweeatomige moleculen bestaat, moet expanderen. Volgens Wilson is de expansiefactor 1,31 om deeltjes waar te nemen. Welk drukverschil ontstaat er dan?

⁷<http://home.kpn.nl/vanadovv/Meteo.html>