

8.1 Gibbs faseregulSystem med c komponenter har

$$q \leq c + 2$$

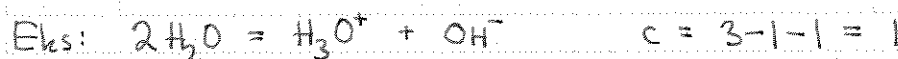
} Gibbs faseregul

ulike faser i samtidig likevekt.

komponenter = # kjemisk uavhengige ingredienser

= # ulike forbindelser - # kjemiske reaksjoner mellom disse

- # fanger (som fleks. ladningsnøytralitet på begge sider av en reaksjonsligning)



Fase: Homogent delsystem

Eks: Ren gass, væske eller fast stoff

Gasser i blanding [Luft = $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \dots$]Væsker — " — [Vann = $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \dots$]

Beniser Gibbs faseregul ved å kreve at antall frihetsgrader f , dvs antall variable som kan varieres uavhengig av hverandre, dvs antall variable minus antall ligninger mellom disse, må være større enn eller lik null: $f \geq 0$.

Samme kjemiske potensial overalt, dvs i alle q faser, (90)
 for gitt stoff j : $\mu_j^{(1)} = \mu_j^{(2)} = \dots = \mu_j^{(q)}$; $j=1, 2, \dots, c$

$\Rightarrow (q-1) \cdot c$ ligninger

Variable: p, T , og molbrøker $x_j^{(i)}$ for stoff j i fase i ,
 dvs $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_c^{(1)}$; \dots ; $x_1^{(q)}, x_2^{(q)}, \dots, x_c^{(q)}$

Normering: $\sum_{j=1}^c x_j^{(i)} = 1$; $i=1, 2, \dots, q$

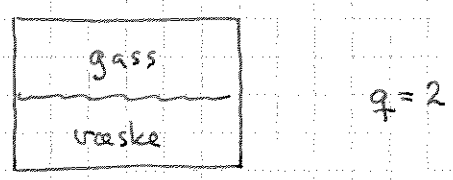
$\Rightarrow 2 + (c-1) \cdot q$ variable

$\Rightarrow f = [2 + (c-1) \cdot q] - [(q-1) \cdot c] = c + 2 - q \geq 0$

$\Rightarrow q \leq c + 2$ (ged)

8.2 Fordampningskurven (Kokepunktet)

Ser på rent stoff, $c=1$, med to faser i likevekt,
 gass og væske:



$\Rightarrow f = c + 2 - q = 1 + 2 - 2 = 1$ frihetsgrad

\Rightarrow kan variere p (ert T), men da er $T(p)$ (ert $p(T)$) gitt

Hvordan ser fordampningskurven $p(T)$ ut? Skal vise at
helningen, dp/dT , bestemmes ved entropi- og volumendringen
 når væsken fordampes: $dp/dT = \Delta S / \Delta V = (S_g - S_v) / (V_g - V_v)$
 (Clausius-Clapeyrons ligning)

Beris: Likerekt (Koeksistens) mellom gass (g) og væske (v) (91)
 innebærer $\mu_g = \mu_v$, dvs $G_g = G_v$ ($G = \mu N$, gitt
 stoffmengde $N = N_g + N_v$), dvs $dG_g = dG_v$

$$G = U - TS + pV$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$= -SdT + Vdp \quad (\text{da } TdS = dU + pdV)$$

$$\Rightarrow -S_g dT + V_g dp = -S_v dT + V_v dp$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_v}{V_g - V_v} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (\text{qed})$$

Ved fordampning: $T \Delta S = L_f = \text{fordampningsvarmen ("latent varme")}$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L_f}{T \Delta V_f} \quad (> 0, \text{ dvs positiv helning p\u00e5 } p(T))$$

Gode antagelser er som regel:

- konstant L_f
- $\Delta V_f = V_g - V_v \approx V_g$, dvs $V_g \gg V_v$
- $V_g = nRT/p$ (ideell gass)

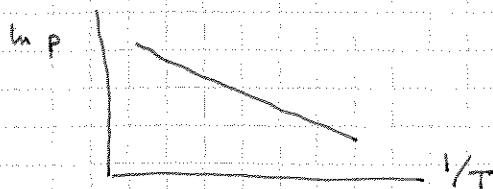
Da kan $p(T)$ fastlagges (p\u00e5 en konstant n\u00e5r!):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_f p}{nRT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{L_f dT}{nRT^2} \Rightarrow \ln p = -\frac{L_f}{nRT} + \text{konst.}$$

$$\Rightarrow p(T) = p_0 e^{\frac{L_f}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

med $p_0 = p(T_0)$ og $l_f = L_f/n = \text{molar fordampningsvarme}$

$\Rightarrow \ln p$ vs T^{-1} blir rett linje med stigningstall $-l_f/R$:



8.3 Smelting, sublimasjon, trippelpunkt

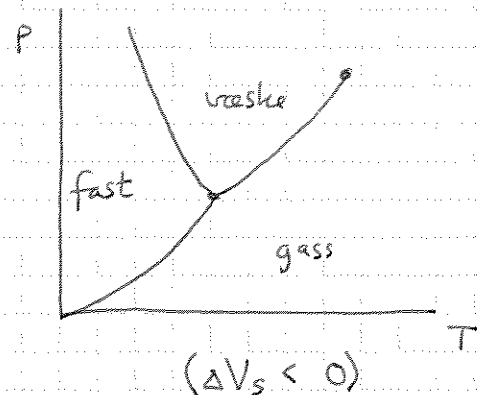
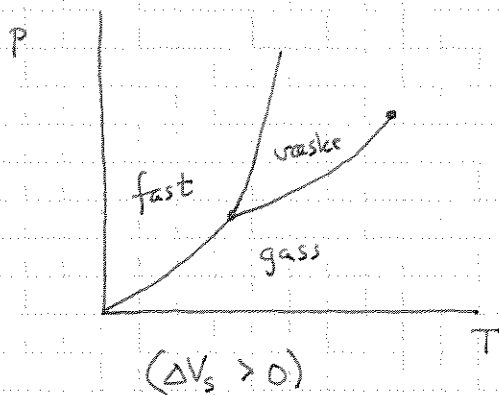
Væske + fast stoff: $\frac{dp}{dT} = \frac{L_s}{T \Delta V_s}$ (Clausius-Clapeyron for smelting, $L_s = \text{smeltevarme}$)

Gass + fast stoff: $\frac{dp}{dT} = \frac{L_{\text{sub}}}{T \Delta V_{\text{sub}}}$ (Clausius-Clapeyron for sublimasjon, $L_{\text{sub}} = \text{subl. varme}$)

Har alltid $\Delta V_{\text{sub}} > 0 \Rightarrow dp/dT > 0$ for sublimasjonskurven

Har vanligvis $\Delta V_s > 0$, men ikke alltid. Viktigste unntak:

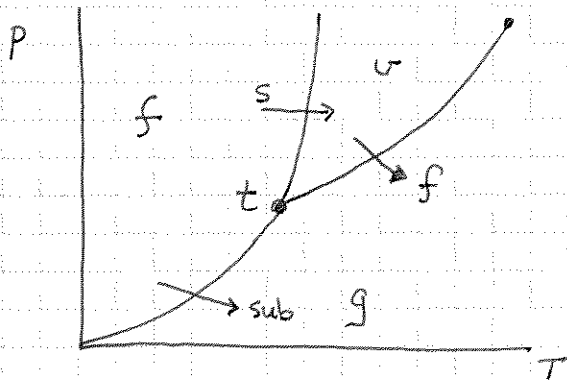
$\Delta V_s^{\text{H}_2\text{O}} < 0 \Rightarrow dp/dT < 0$ for smeltekurven til vann



H_2O : Lavere tetthet i is ved 0°C enn i vann ved 0°C pga åpen krystallstruktur i is, $\rho_{\text{is}}(0^\circ\text{C}) = 0.9167 \text{ kg/L}$, $\rho_{\text{vann}}(0^\circ\text{C}) = 0.999841 \text{ kg/L}$. Vann har størst tetthet ved ca 4°C , $\rho_{\text{vann}}(4^\circ\text{C}) = 0.999973 \text{ kg/L}$. Forhindrer at innsjøer fryser til bunns (se senere).

Latente varmer: $L_s = 80 \text{ cal/g}$, $L_f = 540 \text{ cal/g}$,

$L_{\text{sub}} = 620 \text{ cal/g}$ ($\approx L_s + L_f$)



s: smelting
 f: fordamning
 sub: sublimasjon

Trippelpunkt (t): Likevekt / Koeksistens mellom alle 3 faser

⇒ $G_f = G_g = G_s$, som fastlegger både p og T

H₂O: $T_t = 273.16$ K (referansepunkt, se s.4)

$P_t = 4.58$ mm Hg = 612 Pa

19.03.13

Eks: Fuktig luft

- Luft + vanddamp ≈ ideell gass ved normalt trykk
 - Lav løselighet av luft (N₂, O₂, ...) i vann
- } Gode antagelser!

Trykk i fuktig luft: $p = p_{H_2O} + p_{N_2} + p_{O_2} + \dots = p_{H_2O} + p_{luft}$

Damptrykk på likevektskurven (Clausius - Clapeyron):

$$p_d(T) = p_0 \exp \left\{ \frac{h_f}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right\}$$

- = metningsstrykket for vanddamp ved gitt T
- = maksimalt damptrykk ved gitt T

Hvis $p_{H_2O} > p_d$ ved gitt T, har vi ikke likevekt, og vanddamperen kondenserer til vanddråper.

Hvis $P_{H_2O} < P_d$ ved gitt T (dvs ikke nok H_2O til 94 stede for å mette lufta med vævndamp), har lufta relativ fuktighet,

$$\phi = \frac{P_{H_2O}}{P_d(T)} \cdot 100\%,$$

på mindre enn 100%.

Eksempel: På overflaten av kaldtvannsrør, med $T_k = 10^\circ C$, som passerer gjennom rom med $T_{luft} = 20^\circ C$ og $\phi \approx 100\%$, vil P_{H_2O} overstige damptrykket (metningsstrykket) $P_d(10^\circ C)$, og vi får kondens på røret.

På overflaten av varmtvannsrøret, med f.eks. $T_v \approx 50^\circ C$, vil P_{H_2O} ligge betydelig under metningsstrykket $P_d(50^\circ C)$, så her blir det ikke kondens.

Eks: Tørr vinterluft

Anta uteluft med $T_u = -10^\circ C = 263 K$ og $\phi_u \approx 100\%$.

Hva blir relativ fuktighet ϕ_i hvis lufta flyttes inn og varmes opp til $T_i = 20^\circ C = 293 K$?

Løsning:
$$\phi_i = \frac{P_{H_2O}}{P_d(293)} \cdot 100\% = \frac{P_d(263)}{P_d(293)} \cdot 100\%$$

$$P_d(263) = P_d(273) \cdot \exp\left\{ \frac{l_{sub}}{R} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{263} \right) \right\}$$

$$P_d(293) = P_d(273) \cdot \exp\left\{ \frac{l_f}{R} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{293} \right) \right\}$$

$$l_f = 45 \text{ kJ/mol}, \quad l_{sub} = 52 \text{ kJ/mol}, \quad R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot K$$

$$\Rightarrow \phi_i = \dots \text{ setter inn } \dots \approx 10.8\% \approx \underline{\underline{11\%}}$$

Vi trives best med $\phi \sim 50\%$, så fuktilder innendørs er nødvendig om vinteren! (Matlaging, klesvask, pusting, ----)

Kan hindre at vandampen inne forsvinner ut gjennom veggene med diffusjonstett papp, fortrinnsvis lagt så langt inn som mulig i ytterveggene, slik at det indre av ytterveggene holdes tørt, og mugg/råte unngås.

8.4 Fasediagram for rent stoff

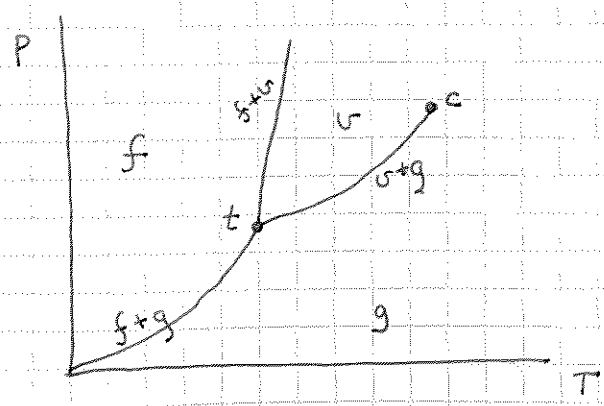
21.03.13

Inntil $q = c + 2 = 1 + 2 = 3$ faser i koeksistens for rent stoff: Gass, væske og fast stoff, for eksempel.

Mange stoff kan opptre i diverse faste faser, med ulik krystalstruktur. (Enkelte stoff også i ulike flytende faser, jf. superflytende He⁴.) Dette kan gi opphav til flere ulike trippelpunkt.

For gitt stoffmengde, N molekyler, vil en flate i (p, V, T) -rommet beskrive likevektene / overgangene mellom stoffets ulike faser, dvs faseovergangene.

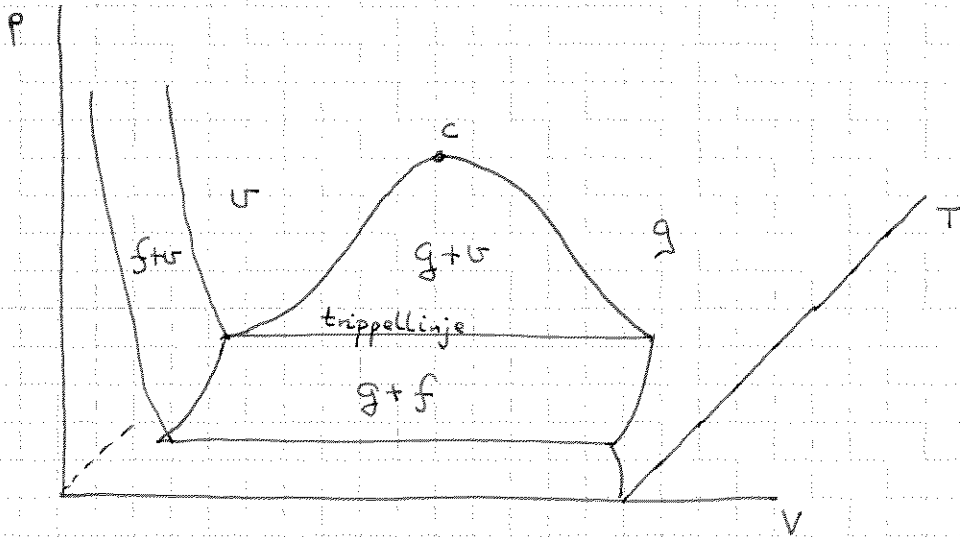
Har allerede student projeksjonen i (p, T) -planet:



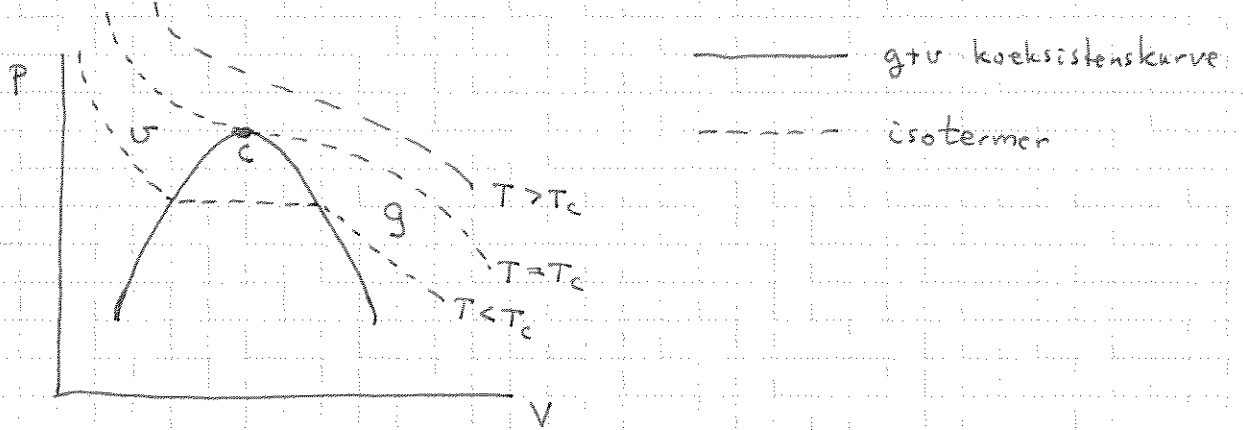
c: kritisk punkt (se 8.5)

I pVT-rommet (se Fig 8.4 i PCH, Fig 17.14 i LHL):

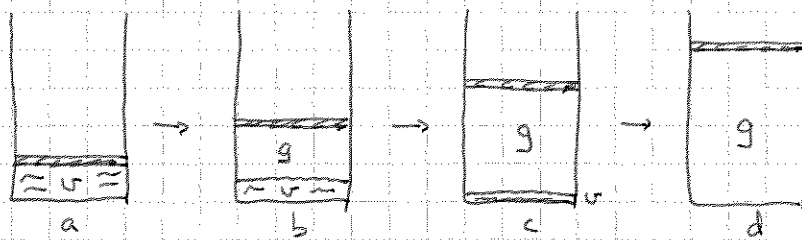
(96)



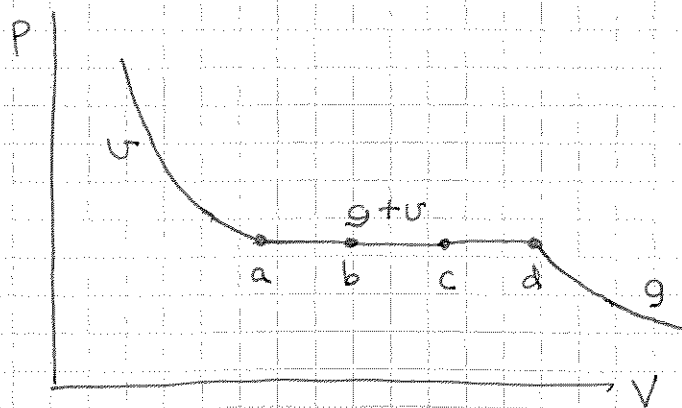
Projeksjon i pV-planet:



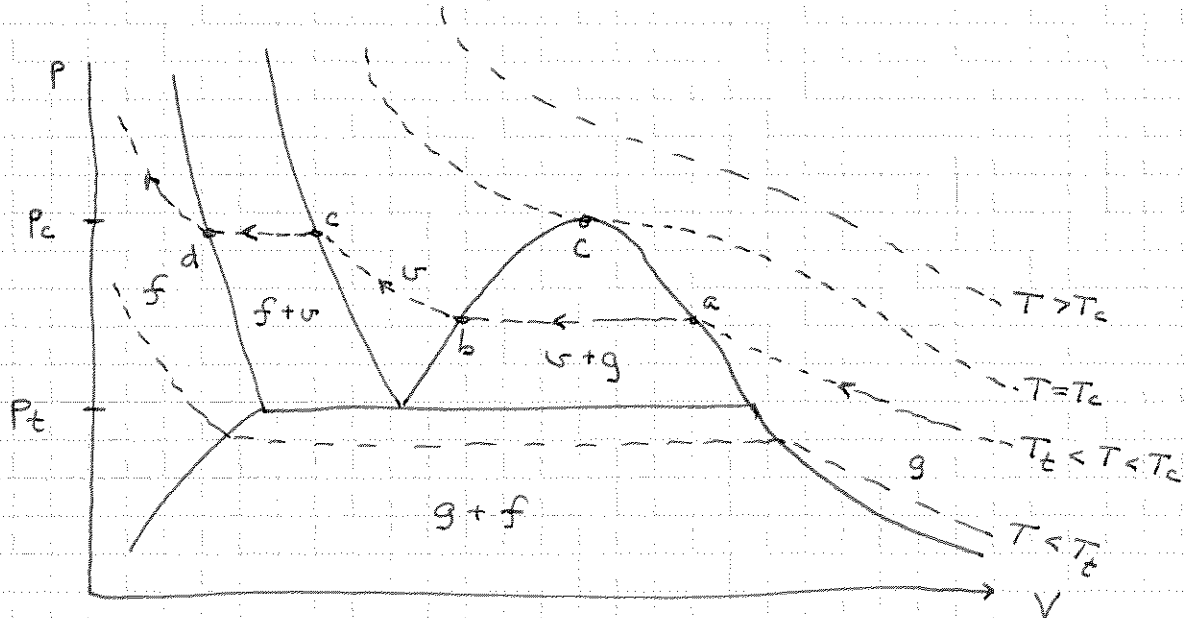
Ser på en isoterm gjennom $u \rightarrow g$ faseovergang:



(P og T konst. fra a til d)



Diverse isotermer i pV-planet:



For $T_t < T < T_c$:

- $\rightarrow a$: kompresjon av gass
- $a \rightarrow b$: kondensasjon
- $b \rightarrow c$: kompresjon av væske
- $c \rightarrow d$: størkning (frysing)
- $d \rightarrow$: kompresjon av fast stoff

For $T < T_t$: direkte fra gass til fast stoff

For $T > T_c$: kontinuerlig fra gass til væske (direkte faseovergang fra væske til fast stoff)

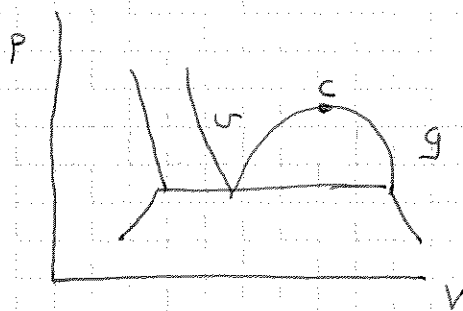
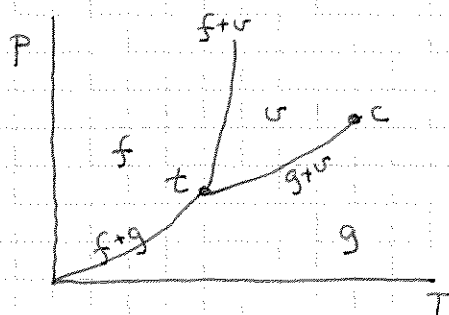
Fasediagram for H_2O : www.lsbu.ac.uk/water/phase.html

Mange faste faser for H_2O , diverse trippelpunkt.

Kritisk punkt: $T_c \sim 647 \text{ K}$, $p_c \sim 22 \text{ MPa} \sim 220 \text{ atm}$

8.5 Kritisk punkt

9.8



Fordampningskurven ($g+v$) ender, i et såkalt kritisk punkt (c).

Her blir gass og væske identiske:

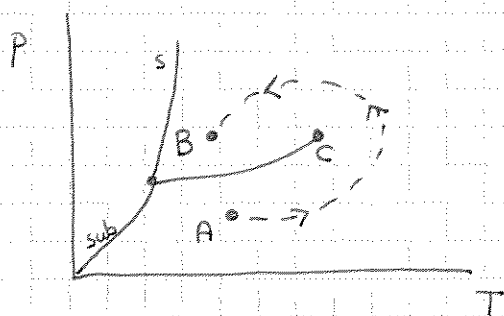
$$P_g = P_v, \quad T_g = T_v, \quad V_g = V_v \quad (\text{dvs } \rho_g = \rho_v)$$

Ved kryssing av en koeksistenslinje endres V og S

diskontinuerlig. Faseovergangen er såkalt første ordens, da

V og S er 1. deriverte av G : $V = (\partial G / \partial p)_T$, $S = -(\partial G / \partial T)_p$

Men: Vi kan gå kontinuerlig fra gass til væske:



Kan ikke gå kontinuerlig fra væske til fast stoff, fordi smeltelinjen (s) har ingen ende.

Naturlig forskjell: Gass og væske er fluider, dvs uordnede systemer der partiklene kan bevege seg fritt omkring.

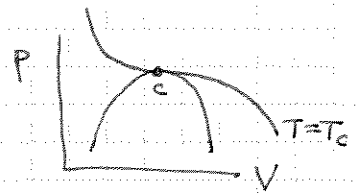
Faste stoffer, derimot, har ordnet struktur, krystall, med atomene i faste posisjoner. Kan ikke gå kontinuerlig fra ordnet struktur til uordnet struktur, symmetrien endres!

Kritisk punkt er et infleksjonspunkt (= vendepunkt) på

(99)

den kritiske isoterme $T = T_c$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0$$



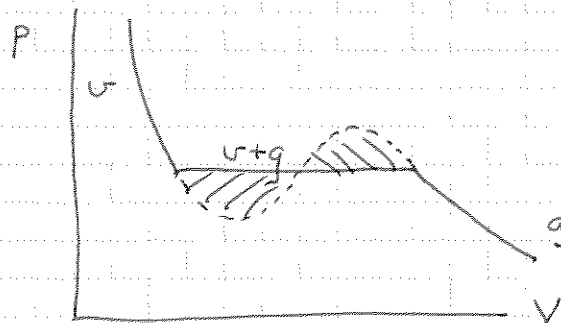
Med van der Waals tilstandsligning:

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0 \quad \text{og} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0 \quad \text{gir} \quad (\text{sjekk selv})$$

$$V_c = 3Nb, \quad T_c = \frac{8a}{27kb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

For $T < T_c$:



Maxwell:  (dvs: like arealer)

[Kommentar: Stabilitet fordrer $\partial^2 F / \partial V^2 = -\partial p / \partial V \geq 0$, så der $-\partial p / \partial V$ blir negativ, må man trekke en horisontal isoterm, som fastlegger gir fasekvevellen, med

$$p(V_r) = p(V_g), \quad G(V_r) = G(V_g)$$

Disse ligningene gir Maxwells konstruksjon med like arealer.]

Hit
21.03.13