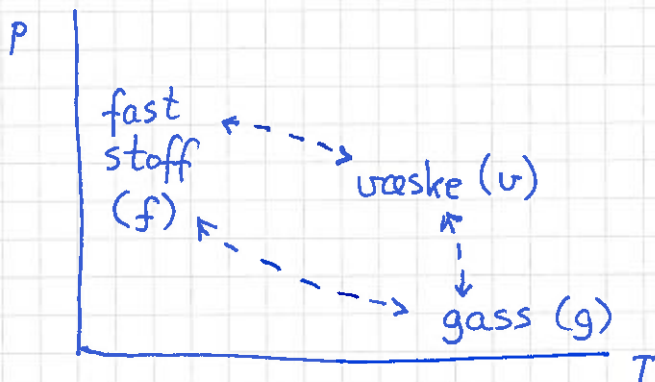


Faseoverganger [YF 17.6, 18.6; LHL 17.10; HS 10+12] (127)

Basert på "almenkunnskap":



Men: Hvordan fastlegge koeksistenslinjene, dvs der to ulike faser er i likevekt, dvs der faseoverganger finner sted?

Clapeyrons ligning for koeksistenslinjene:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \cdot \Delta V}}$$

L = latent varme, T = temp., ΔV = volumendring

[Generelt er $L = L(T)$ og $\Delta V = \Delta V(T)$]

Beris:

$$G \stackrel{\text{def}}{=} U + pV - TS = \text{Gibbs' fri energi}$$

$$\Rightarrow dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

$$= V dp - S dT \quad (\text{siden } T dS = dU + p dV)$$

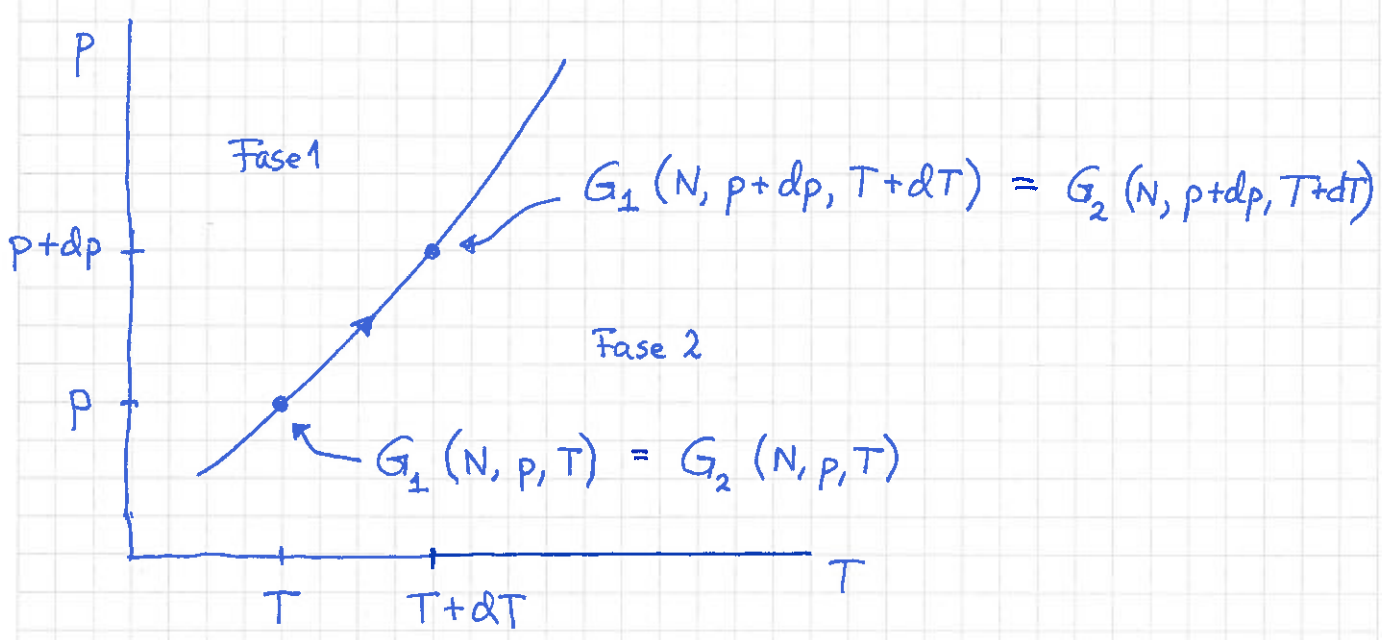
Koeksistens $\hat{=}$ fase 1 og 2 i likevekt ved gitt p og T.

$\Rightarrow dp=0$ og $dT=0$ når $N_1 \rightarrow N_1 + dN_1$ og $N_2 \rightarrow N_2 + dN_2 = N_2 - dN_1$

$\Rightarrow \boxed{dG = 0}$ _____ || _____

↑ Koeksistenskriterium for 2 faser ved gitt p og T

Dette må gjelde for hele koeksistenslinjen:



Dvs: Endringen i G er like stor for N molekyler i fase 1 som i fase 2, for gitt dp og dT langs koeksistenslinjen

$\Rightarrow dG_1 = dG_2$

$\Rightarrow V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT$

$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta Q_{1 \rightarrow 2} / T}{\Delta V} = \frac{L/T}{\Delta V}$

} langs koeksistenslinjen

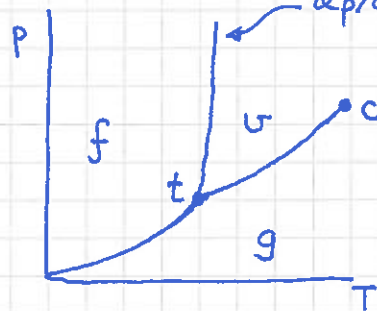
ged

$v \rightarrow g : L_f > 0, \Delta V > 0 \Rightarrow dp/dT > 0$

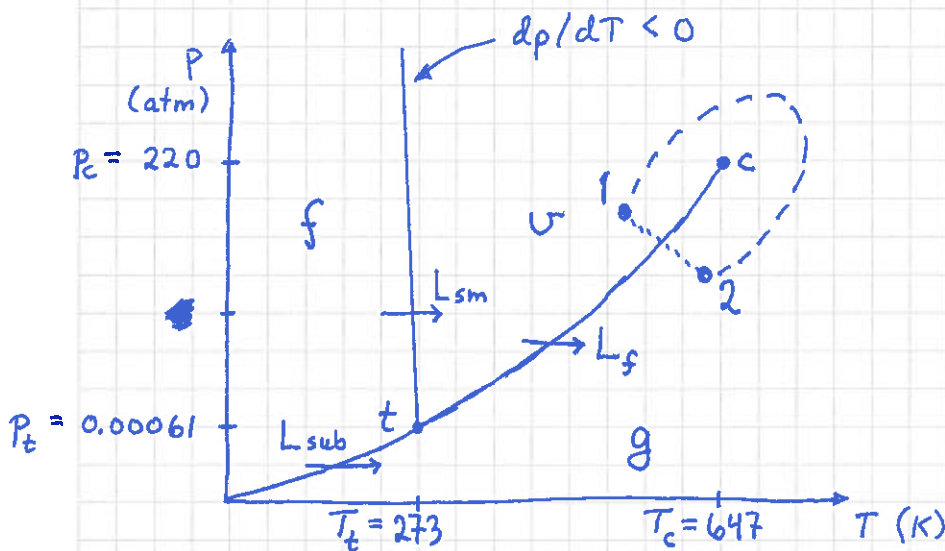
$f \rightarrow g : L_{sub} > 0, \Delta V > 0 \Rightarrow dp/dT > 0$

$f \rightarrow v : L_{sm} > 0, \Delta V$ liten, som regel $\Delta V > 0$, men $\Delta V < 0$ for smelting av is

Som regel: $dp/dT > 0$ (og bratt)



H₂O:



t = trippelpunktet: koeksistens mellom f, v og g

Nær t: $L_{sm} \approx 80 \text{ cal/g}, L_f \approx 598 \text{ cal/g}, L_{sub} = L_{sm} + L_f \approx 678 \text{ cal/g}$

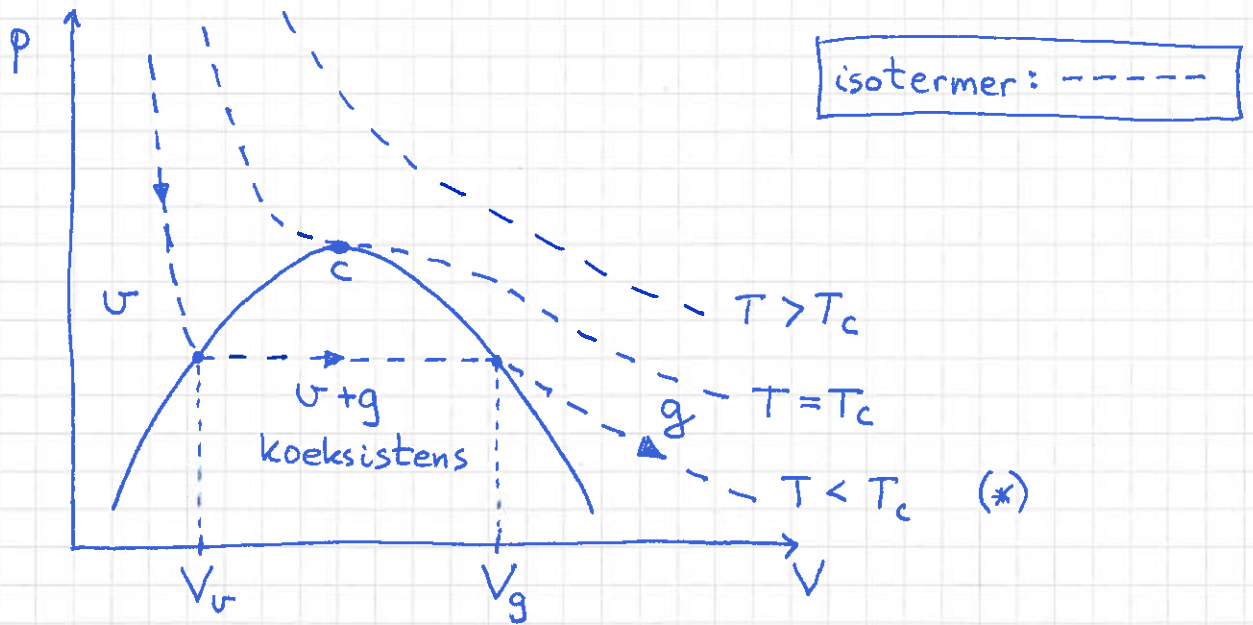
c = kritisk punkt: ingen faseovergang $v \leftrightarrow g$ for $p > p_c$ og $T > T_c$, ~~men~~ ingen ende på $f \leftrightarrow v$ koeks.linjen.

Forklaring: g og v er isotrope faser, dvs kan endre v til g (og omvendt) "kontinuerlig" (1----2) eller via faseovergang (1.....2).

Fast stoff har krystallstruktur/symmetri \Rightarrow alltid faseovergang $f \leftrightarrow v$ og $f \leftrightarrow g$

Faselikevekt $l \leftrightarrow g$ i pV -planet

Anta $p > p_t$, $T > T_t$ (slik at væske er mulig!)



Langs isoterm (*) med $T < T_c$:

$V \leq V_l$: kun væske, inntil fordamping starter

$V_l < V < V_g$: delvis væske, delvis gass, $p = \text{konst.}$

$V \geq V_g$: kun gass; videre volumøkning og trykkreduksjon

Kritisk isoterm, $T = T_c$, går gjennom kritisk punkt, som er et vendepunkt:

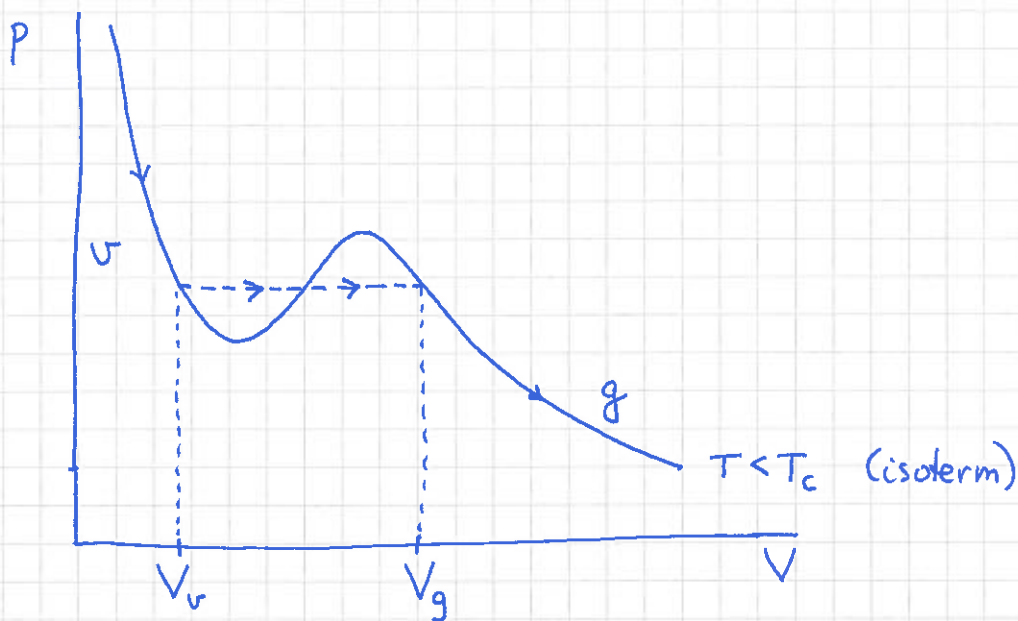
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_c = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_c = 0$$

[Spm: Hvordan ser de tre isotermene ovenfor ut i (p, T) -diagrammet på s. 129?]

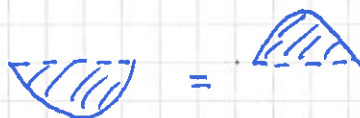
Faselikevekt $u \leftrightarrow g$ kan (tilnærmet/kvalitativt) (131)
beskrives med van der Waals tilstandsligning (s.69,70):

$$\text{For 1 mol: } \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

der a, b er stoffspesifikke empiriske konstanter



- $\partial p / \partial V > 0$ er ufysikalsk, så vi må gå (f.eks.) horisontalt forbi dette området

- Maxwell: "Like arealer!" 

- Kritisk punkt: $\partial p / \partial V = 0$ og $\partial^2 p / \partial V^2 = 0$

$$\Rightarrow V_c = 3b, T_c = 8a/27Rb, p_c = a/27b^2$$

[som du kan sjekke selv; 3 ligninger og 3 uljente!]

Eks: Luftfuktighet

(132)

Fuktig luft: $p = p_{N_2} + p_{O_2} + p_{CO_2} + \dots + \underline{p_{H_2O}}$

Luft mettet med vanndamp:

$$p_{H_2O} = p_d = \underline{\text{damptrykket}} \text{ p\aa } v \leftrightarrow g \text{ koeks.linjen}$$
$$= \underline{\text{max.}} \text{ partialstrykk av } H_2O \text{ i luft ved gitt } T$$

Hvis $p_{H_2O} > p_d(T)$: Ikke likevekt \Rightarrow Kondensasjon

Hvis $p_{H_2O} < p_d(T)$: Relativ luftfuktighet

$$\phi = \frac{p_{H_2O}}{p_d(T)} \cdot 100\% \quad (< 100\%)$$

Clapeyrons ligning gir $p_d(T)$:

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{L}{T \Delta V} \quad ; \quad L = L_f \text{ evt } L_{sub} \quad (\text{fordamping evt. sublimasjon})$$
$$\Delta V = \Delta V_f \text{ evt } \Delta V_{sub} \quad (\text{---"---})$$

Antar: $\ell = L/n =$ molar latent varme uavh. av T

$$\Delta V = V_g - V \approx V_g \approx nRT/p_d \quad (\text{ideell gass; } V = V_f \text{ eller } V_v)$$

Dermed:

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{L \cdot p_d}{nRT^2} = \frac{\ell p_d}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \int_{p_d(T_0)}^{p_d(T)} \frac{dp_d}{p_d} = \frac{\ell}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \quad ; \quad \text{med } T_0, p_d(T_0) \text{ et valgt referansepunkt p\aa koeks.linjen}$$

$$\Rightarrow \ln \left[\frac{P_d(T)}{P_d(T_0)} \right] = -\frac{l}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

(133)

$$\Rightarrow \boxed{P_d(T) = P_d(T_0) \exp \left[\frac{l}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]}$$
 Damptrykkkurven

Vi kan f.eks. bruke trippelpunktet som referanse:

$$T_0 = T_t = 273.16 \text{ K}, \quad P_d(T_0) = 612 \text{ Pa}$$

H_2O har molar masse 18 g/mol, slik at

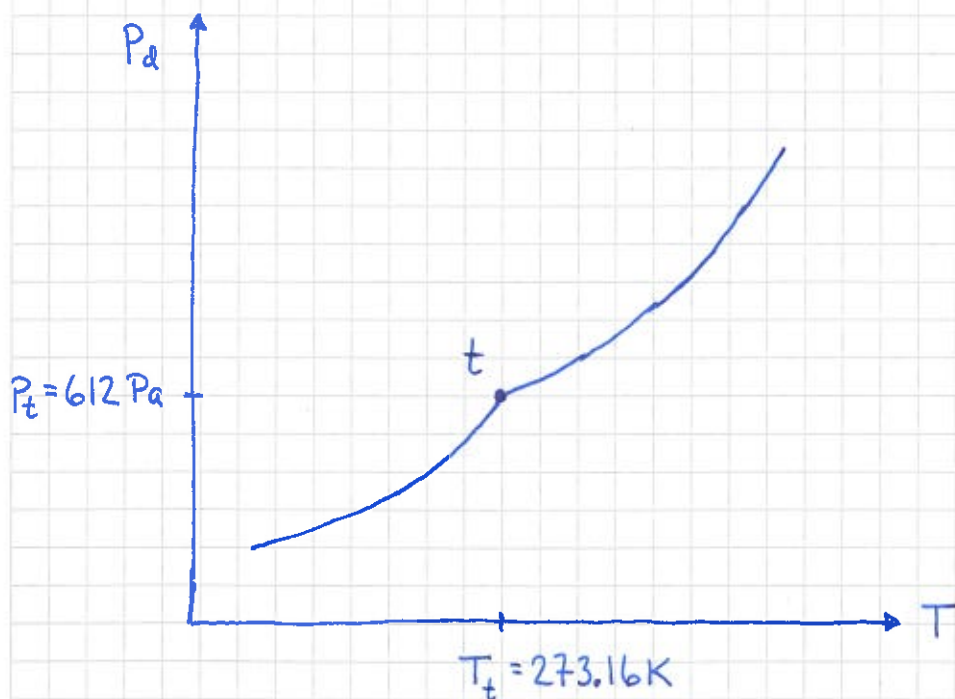
$$l_f = 598 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = \frac{598}{1000} \frac{\text{kcal}}{\text{g}} \cdot 4.184 \frac{\text{kJ}}{\text{kcal}} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 45 \text{ kJ/mol}$$

$$l_{\text{sub}} = 678 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = \frac{678}{1000} \frac{\text{kcal}}{\text{g}} \cdot \text{---} \text{---} \text{---} \approx 51 \text{ kJ/mol}$$

Dermed, med T målt i kelvin:

$$P_d(T > T_t) = 612 \text{ Pa} \cdot \exp \left\{ 19.8 - \frac{5413}{T} \right\}$$

$$P_d(T < T_t) = 612 \text{ Pa} \cdot \exp \left\{ 22.5 - \frac{6134}{T} \right\}$$



Eks: Kaldtvannsrør

134

$T_K \approx 10^\circ\text{C}$, i rom med $T_{\text{luft}} \approx 20^\circ\text{C}$

og høy luftfuktighet, $\phi \approx 100\%$:

Da er $P_{\text{H}_2\text{O}}$ i rommet større enn P_d ved rørets overflate \Rightarrow Kondens på kaldtvannsrøret.

(Men ikke på varmtvannsrøret, med overflatetemp. ca 50°C , slik at $P_{\text{H}_2\text{O}}$ i rommet er mindre enn P_d ved det varme rørets overflate.)

Eks: Vinterluft

Hvis $T_{\text{ute}} \approx -10^\circ\text{C}$ og $\phi_{\text{ute}} \approx 100\%$, hva blir

ϕ_{inne} hvis utelufta kommer inn og varmes opp til $T_{\text{inne}} \approx 20^\circ\text{C}$?

Løsning:

$$\begin{aligned}\phi_{\text{inne}} &= \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_d(293\text{K})} \cdot 100\% = \frac{P_d(263\text{K})}{P_d(293\text{K})} \cdot 100\% \\ &= \frac{\exp\left\{22.5 - \frac{6134}{263}\right\}}{\exp\left\{19.8 - \frac{5413}{293}\right\}} \cdot 100\% \approx 12\%\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \phi_{\text{inne}} \ll \phi_{\text{komfort}} \approx 50\%$$

\Rightarrow Kok egg, pust, trim for å holde ϕ_{inne} høy nok gjennom vinteren!