

23.10.14

Tilstandsligning for ideell gass [YF 18.1; ^{LHL} 13.3] (91)

Eksperimenter med gasser med lav tetthet gir:

$$\boxed{pV = nRT} \quad \text{Ideell gass tilstandsligning}$$

[Utleides senere med mikroskopisk teori: Kinetisk gassteori]

Knytter tilstandsvariablene trykk p , volum V og temperatur T sammen med ligningen $f(p, V, T) = 0$.

$$[\text{Ideell gass: } f(p, V, T) = pV - nRT = 0]$$

n = antall mol ; $1 \text{ mol} = 6.022 \cdot 10^{23}$ partikler/molekyler

$R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ = gasskonstanten ("åttekomma pi"!!)

Alternativt:

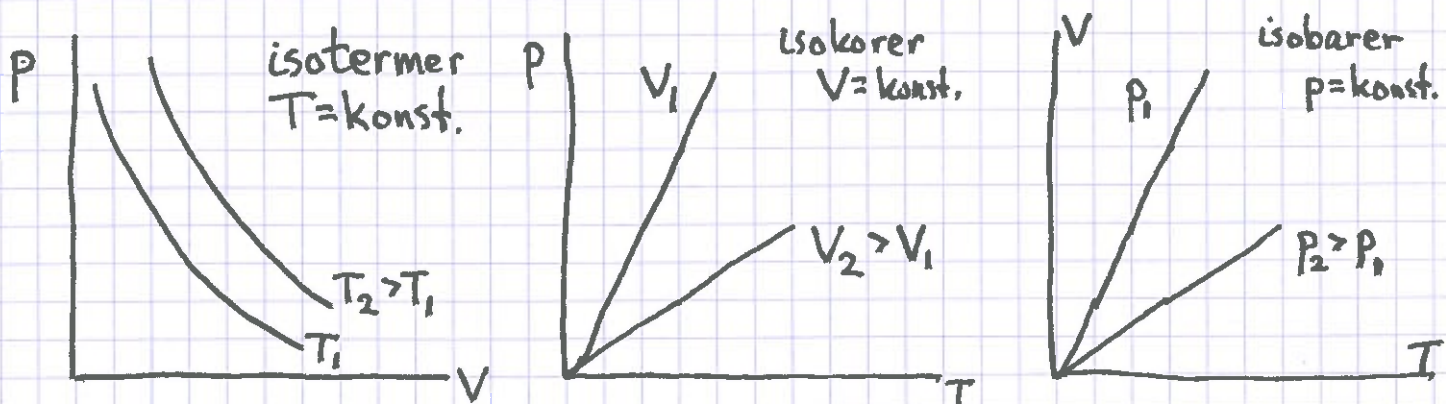
$N = n \cdot N_A$ = antall molekyler ; $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ = Avogadros tall

$k_B = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ = Boltzmanns konstant

$$\Rightarrow n \cdot R = \frac{N}{N_A} \cdot k_B N_A = N k_B$$

$$\Rightarrow \boxed{pV = N k_B T} \quad \Rightarrow p(V, T) = \frac{N k_B T}{V} ; V(p, T) = \frac{N k_B T}{p} ; T(p, V) = \frac{pV}{N k_B}$$

Grafisk, med $n = \text{konstant}$:



Termodynamiske koeffisienter [YF 17.4; LHL 13.2]

92

Volumutvidelseskoeffisient:

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

Eks 1: $\beta(\text{glass}) = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \ll \beta(\text{etanol}) \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

$\Rightarrow$ spritsøylen i termometeret stiger når T øker

Eks 2: $\beta(\text{H}_2\text{O}) < 0$ mellom 0°C og 4°C

$\Rightarrow$ massetettheten større ved 4°C enn ved 0°C

$\Rightarrow$ innsjøer fryser ikke til bunns $\Rightarrow$ fisken overlever

[Krystallstrukturen i is er "åpen" $\Rightarrow$ Lav tetthet

$\Rightarrow$ Is lettere enn vann. Bindingsstrukturen delvis intakt opp til 4°C $\Rightarrow$ Vann tyngst ved 4°C]

Lineær utvidelseskoeffisient: [Kun faste stoffer]

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \quad [\alpha = \frac{1}{3}\beta, \text{ da } V=L^3, \text{ dvs } L=V^{1/3}]$$

Trykk-koeffisient:

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

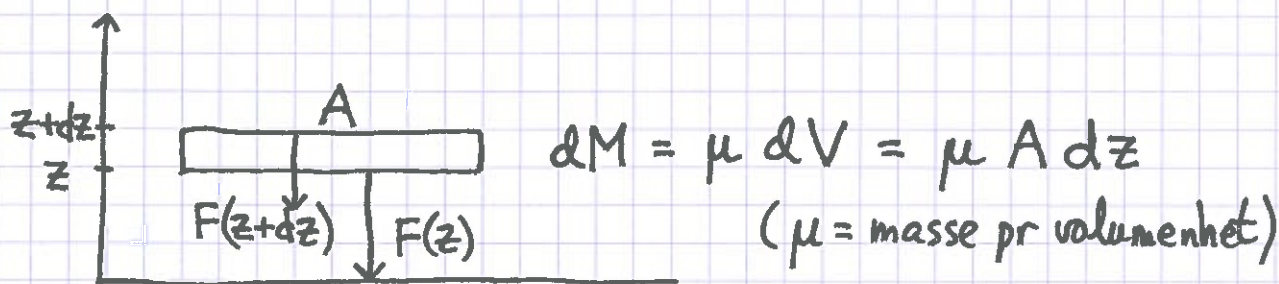
Kompressibilitet:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = B^{-1} \quad [B = \text{bulkmodul; s. 72}]$$

Eks: $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = (2.2 \cdot 10^9 \text{ Pa})^{-1} = 4.5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1} = 4.6 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$

Eks: Anta g og T konstante, og midlere molekylvekt $\langle m \rangle$. Hvordan avtar trykket p oppover i atmosfæren? Anta ideell gass.

Løsn:



$$dF = F(z+dz) - F(z) = \cancel{dM \cdot g} - dM \cdot g = -\mu g A dz$$

[Tyngden av dM tilsvarer økningen i F fra $z+dz$ til z]

$$dp = p(z+dz) - p(z) = dF/A = -\mu g dz$$

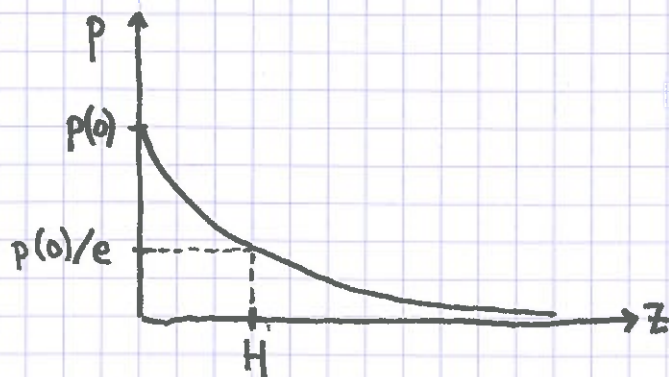
$$\mu = \langle m \rangle \cdot N/V ; \quad pV = Nk_B T \Rightarrow N/V = p/k_B T$$

$$\Rightarrow dp = -\langle m \rangle \cdot \frac{p}{k_B T} \cdot g \cdot dz$$

$$\Rightarrow \int_{p(0)}^{p(z)} \frac{dp}{p} = \int_0^z \left(-\frac{\langle m \rangle g}{k_B T} \right) dz$$

$$\Rightarrow \ln \frac{p(z)}{p(0)} = -z/H ; \quad H = \frac{k_B T}{\langle m \rangle g}$$

$$\Rightarrow \underline{p(z) = p(0) \exp(-z/H)}$$



$$\langle m \rangle \approx 29 \text{ g/mol} \approx 4.8 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

(pr molekyl)

$$T \approx 260 \text{ K}$$

$$\Rightarrow H \approx 7.6 \text{ km}$$

Varme = Energi som overføres (transporteres)
pga temperaturforskjeller

Andre former for energioverføring er arbeid.

Varmekapasitet = $\frac{\text{Tilført varme}}{\text{Temperaturendring}}$

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

$\Rightarrow \Delta Q = C \cdot \Delta T$, dvs mye varme ΔQ må tilføres
et system med stor varmekapasitet C for å oppnå
en viss temperaturøkning ΔT

Måler C ved å måle sammenhengende ΔQ og ΔT ,
typisk med p eller V holdt konstant:

$$C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p ; C_v = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v$$

Enhet: $[C] = \text{J/K}$

For tabulering, hensiktsmessig med spesifikk varmekap.:

$c = C/M = \text{varmekap. pr masseenhet}$ $[c] = \text{J/kg} \cdot \text{K}$

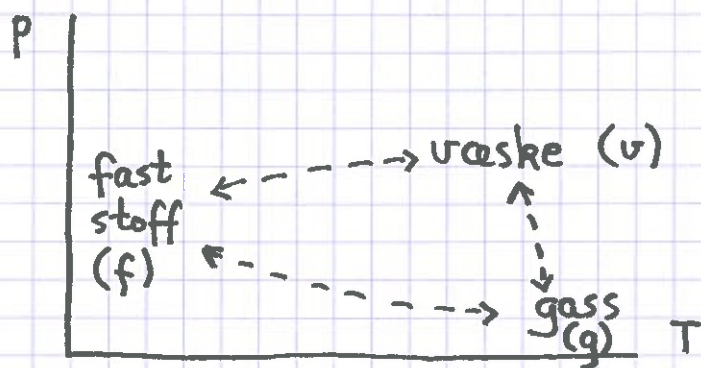
$c_m = C/n = \text{---} \text{---} \text{---} \text{mol} = \text{molar varmekap.}$

$$[c_m] = \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

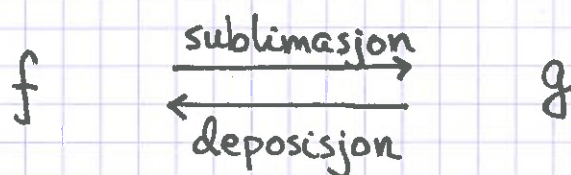
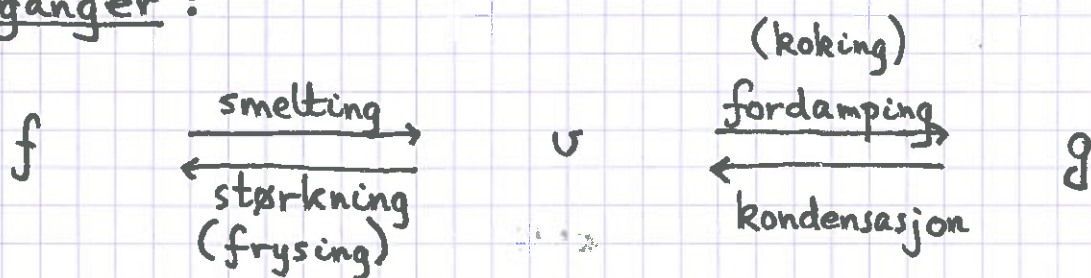
Faseoverganger. Latent varme. [YF ^{18.6}17.6; LHL ^{17.102}13.2]

(95)

Kvalitativt, for ulike trykk og temperaturer:

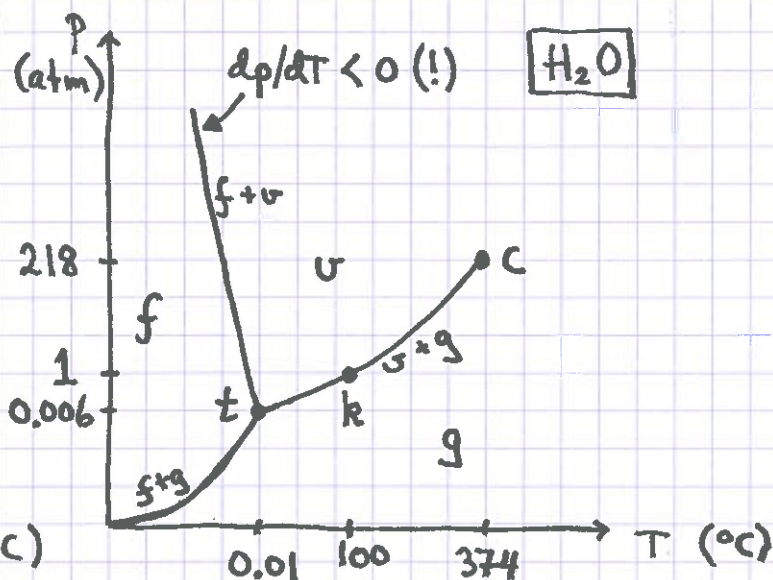
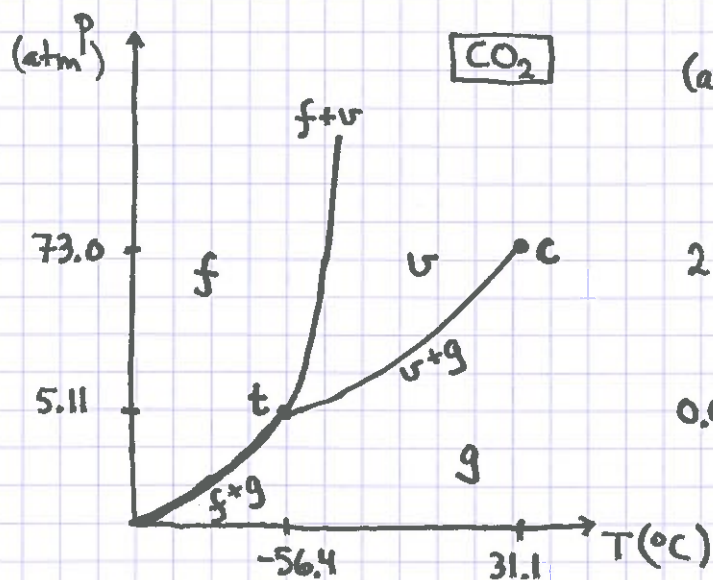


Koeksistenslinjer i (p, T) -diagrammet markerer faseoverganger:



[Eks: CO_2 ved 1 atm, ~~-78.5~~ ^{-78.5} °C; "tørris"]

[Eks: Is $\rightarrow$ Vanndamp i kuldegrader; "frysetørring"]



Koeksistenslinjer ($f+v$, $v+g$, $f+g$):

96

Likevekt mellom to faser.

Kokepunkt (k): Omgivende lufttrykk $\approx$ Damptrykket $\Rightarrow$ Koking

Trippelpunkt (t): Likevekt mellom alle tre faser

Kritisk punkt (c): Enden på $v+g$ koeksistenslinjen.

Hvis $p > p_c$ og $T > T_c$, er det ingen forskjell på væske og gass. Vi har en fase; et superkritisk fluid.

Latent varme:

L = varmen som trengs for å smelte/fordampe/sublimere en viss mengde stoff, ved gitt temperatur ($\Delta T = 0$)

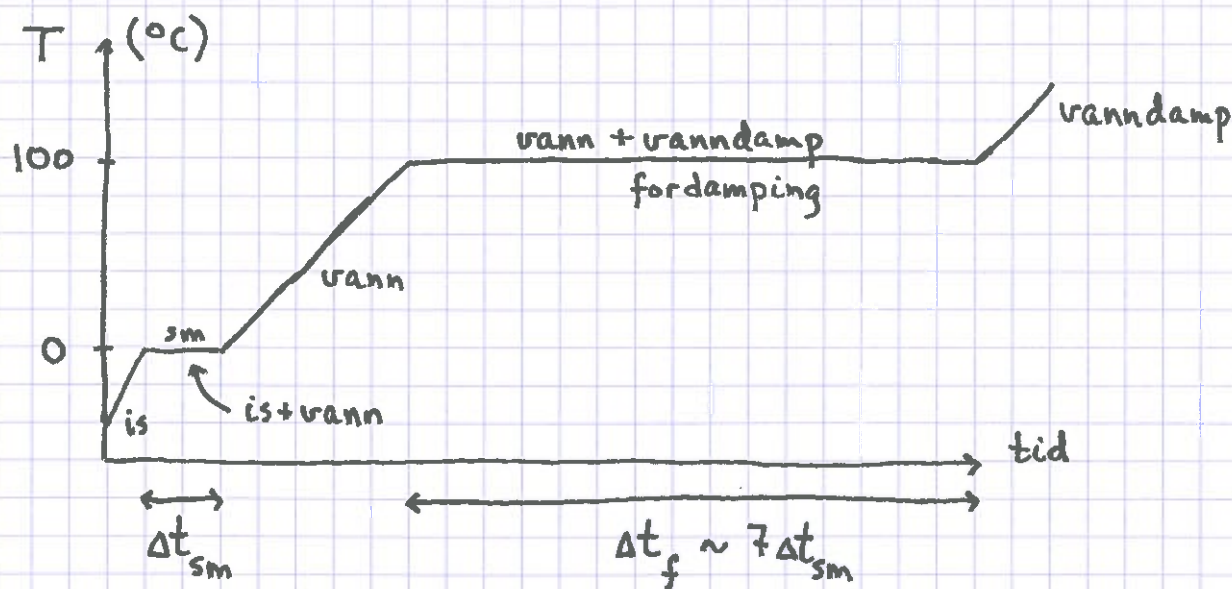
Eks: H_2O . I nærheten av trippelpunktet er

$$L_{sm} \approx 80 \text{ cal/g}, L_f \approx 600 \text{ cal/g}, L_{sub} = L_{sm} + L_f \approx 680 \text{ cal/g}$$

($L_f \approx 540 \text{ cal/g}$ ved 1 atm)

1 cal (kalori) = varmen som øker T fra 14.5°C til 15.5°C
i 1 g H_2O ved $p = 1 \text{ atm}$ ($= 4.184 \text{ J}$)

Med konstant tilførsel av effekt:



Clapeyrons ligning for koeksistenslinjene [LHL 17.10] (97)

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

ΔV = volumendringen (f.eks. $V_g - V_v$)

L = latent varme (f.eks. L_f)

Både L og ΔV er prop. med N (dvs stoffmengden)
 $\Rightarrow L/T \cdot \Delta V$ blir uavh. av stoffmengden, OK.

[Ligningen kan utledes fra termodynamikkens 1. og 2. lov.]

Luftfuktighet:

$$p = p_{N_2} + p_{O_2} + p_{CO_2} + p_{H_2O} + \dots = \text{sum av } \underline{\text{partialtrykk}}$$

Luft mettet med vanndamp:

$$\begin{aligned} p_{H_2O} &= p_d = \text{damptrykket på v+g koeks.linjen} \\ &= \text{max partialtrykk av } H_2O \text{ i luft ved gitt } T \end{aligned}$$

$p_{H_2O} > p_d$: Ikke likevekt. Vi får kondensasjon

$p_{H_2O} < p_d$: Da er relativ luftfuktighet $\phi < 100\%$

$$\boxed{\phi = \frac{p_{H_2O}}{p_d} \cdot 100\%}$$

Damptrykk-kurven

(98)

Med vanddamp (g) som den ene fase er

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

Antar at $L = n \cdot l$ er uafhængig af T ; l = molar latent varme

Dermed kan $p_d(T)$ bestemmes fra Clapeyrons ligning:

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{L}{T \cdot \Delta V} = \frac{n \cdot l}{T \cdot nRT/p_d} = \frac{l p_d}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \int_{p_d(T_0)}^{p_d(T)} \frac{dp_d}{p_d} = \frac{l}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \quad \text{med } T_0, p_d(T_0) \text{ valgt ref. punkt på koks. linjen}$$

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

$$\Rightarrow \boxed{p_d(T) = p_d(T_0) \exp \left\{ \frac{l}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right\}} \quad \text{Damptrykk-kurven}$$

Med trippelpunktet som referance:

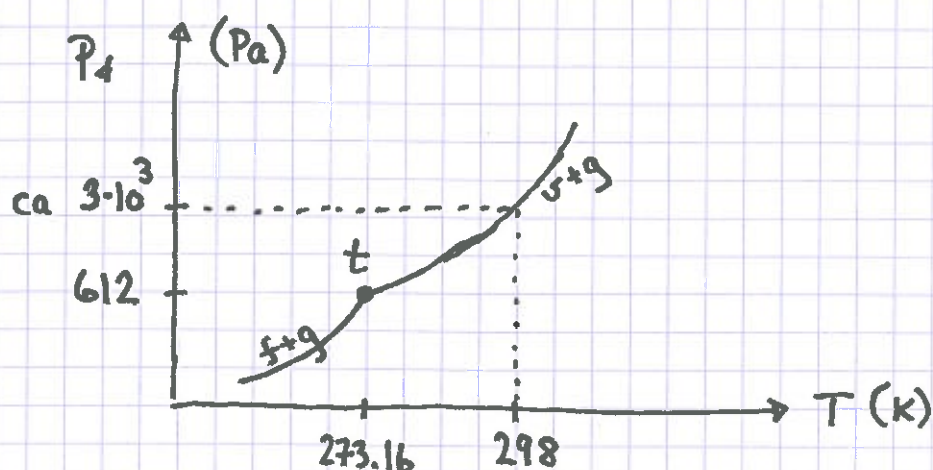
$$T_0 = T_t = 273.16 \text{ K}, \quad p_d(T_0) = 612 \text{ Pa}$$

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

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

$$\Rightarrow p_d(T > T_t) = 612 \text{ Pa} \cdot \exp\left\{19.8 - \frac{5413}{T}\right\} \quad (\text{med } T \text{ i enheten K})$$

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



Smeltelinjen for H_2O ($f+u$ koeksistens):

$$\Delta V_{sm} = V_u - V_f < 0$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} < 0 \Rightarrow \text{peker (svakt) mot } \underline{\text{venstre}} \text{ (som s. 95)}$$

Eks: Tørr vinterluft.

Anta $T_{ute} = -10^\circ\text{C}$ og $\phi_{ute} = 100\%$. Hva blir ϕ_{inne} hvis vi fyller stua med slik luft?

$$\begin{aligned} \text{Løsn: } \phi_{inne} &= 100\% \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} / p_d(T_{inne}) = 100\% \cdot p_d(263 \text{ K}) / p_d(293 \text{ K}) \\ &= 100\% \cdot \exp\{22.5 - 6134/263\} / \exp\{19.8 - 5413/293\} \\ &\approx 12\% \ll \phi_{\text{komfort}} \approx 50\% \end{aligned}$$

Avhjelpes med pusting, svette, matlagning....