Faselikevekt, Gibbs fri energi, Clapeyrons ligning, damptrykk-kurver og relativ luftfuktighet [LHL 17.10]

Likevekt mellom to faser når molekyler kan gå fra fase 1 til fase 2 (og omvendt) uten at trykk eller temp. endres:

$$dp = 0 \quad \text{og} \quad dT = 0$$

Da endres ikke Gibbs fri energi

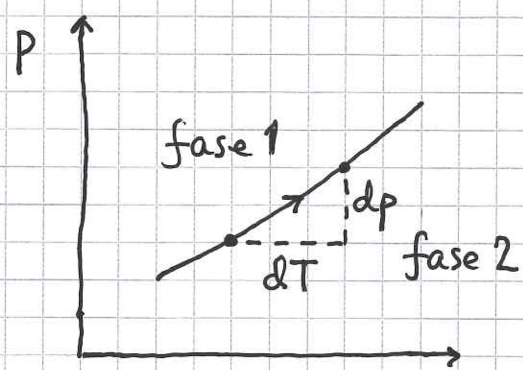
$$G = U + pV - TS$$

da

$$dG = \underbrace{dU + p\,dV - T\,dS}_{= 0 \quad (1.\ \text{lov})} + V\,dp - S\,dT = 0$$

når $dp = dT = 0$.

Langs koeksistenslinjer må da G endre seg like mye for de to fasene som er i likevekt:



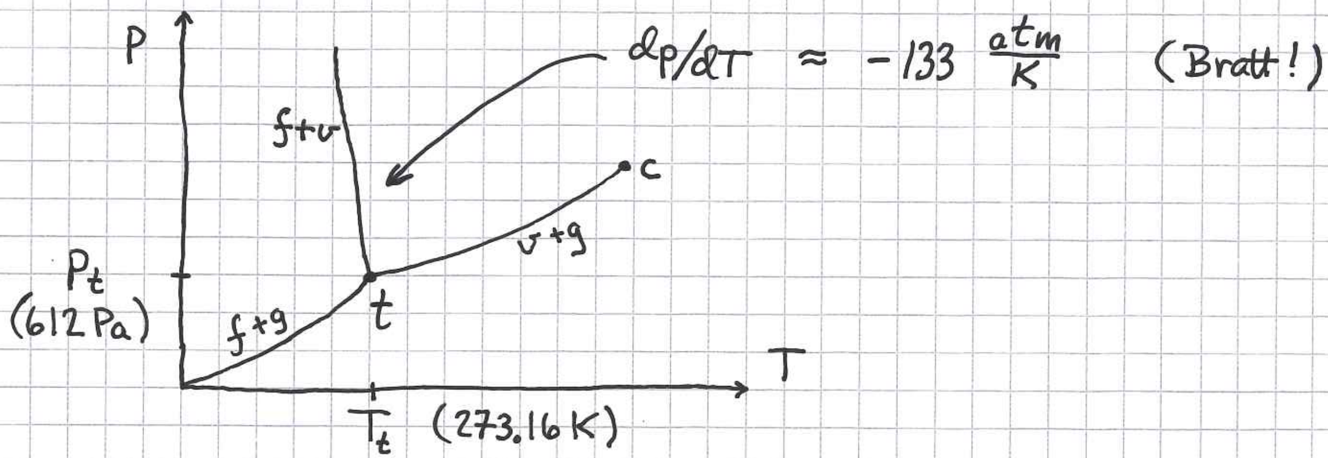
$$dG_1 = dG_2$$
$$\Downarrow$$
$$V_1\,dp - S_1\,dT = V_2\,dp - S_2\,dT$$
$$\Downarrow$$
$$(V_1 - V_2)\,dp = (S_1 - S_2)\,dT$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T\,\Delta V}}$$

Clapeyrons ligning

L = faseovergangens latente varme

Eks: Smelting av is. Ved 0°C er $\rho(is) = 0.9167$ kg/L og $\rho(vann) = 0.9998$ kg/L $\Rightarrow \Delta V = V_v - V_f < 0$ mens $T > 0$ og $L_{sm} > 0 \Rightarrow dp/dT < 0$ for is/vann-koeksistenslinjen



For sublimasjon (f+g) og fordamping (v+g):

$\Delta V \approx V_g$ fordi $V_g \gg V_f, V_v$

Antar ideell gass: $V_g = nRT/p$

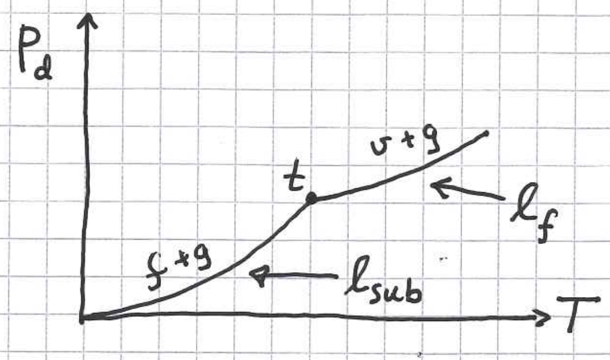
Antar at molar latent varme $\ell = L/n$ er uavhengig av T

Kan da beregne <u>damptrykk-kurvene</u> $p_d(T)$, dvs maksimalt partialtrykk fra H_2O i luft ved temp. T. Betegnes også som <u>metningstrykket</u>.
Kan f.eks. velge trippelpunktet som referanse; der er $p_d = p_t \approx 612$ Pa og $T_t = 273.16$ K:

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

$$\Rightarrow \int_{p_t}^{p_d} \frac{dp_d}{p_d} = \frac{\ell}{R} \int_{T_t}^{T} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln\left\{\frac{p_d}{p_t}\right\} = -\frac{\ell}{R}\left\{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_t}\right\}$$

$$\Rightarrow \boxed{P_d(T) = P_t \cdot \exp\left\{ \frac{\ell}{R} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T} \right) \right\}}$$ Damptrykk-kurvene



$T > T_t$: $\ell_f \approx 45$ kJ/mol

$T < T_t$: $\ell_{sub} \approx 51$ kJ/mol

($T \to T_c$: $\ell_f \to 0$)

Relativ luftfuktighet (= RH = relative humidity) :

Luft <u>mettet</u> med vanndamp : $P_{H_2O} = P_d$; RH = Φ = 100 %

Hvis $P_{H_2O} < P_d$: $\Phi = 100\% \cdot P_{H_2O} / P_d$

Da kan Φ økes ved å fordampe mer vann.

Hvis $P_{H_2O} > P_d$: Da må vanndamp kondensere (evt deponere til is) inntil $\Phi = 100\%$. Gir skyer, tåke, kondens.

Eks: Lufting om vinteren.

Anta at uteluftta har RH = 100% ved +3°C og bringes innendørs og varmes opp til +22°C.

(a) Hva blir nå RH inne?

(b) Hvor mye vann må fordampe for å gi RH = 50% i et rom på 20 m² (og normal takhøyde)?

Løsning:

(a) $RH = p_{H_2O}(295) / p_d(295) = p_d(276)/p_d(295)$

$$= \exp\left\{ \frac{\ell_f}{R} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{276} - \frac{1}{T_t} + \frac{1}{295} \right) \right\} \approx 0.28 = 28\%$$

(b) Må øke vanndampens partialtrykk med

$$\Delta p = (0.50 - 0.28) \cdot p_d(295)$$

$$= 0.22 \cdot 612\,Pa \cdot \exp\left\{ \frac{\ell_f}{R} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{295} \right) \right\} \approx 584\ Pa$$

$$V = 20\,m^2 \cdot 2.4\,m = 48\ m^3$$

$\Rightarrow \quad \Delta n = \Delta p \cdot V / RT = 584 \cdot 48 / 8.314 \cdot 295 = 11.4\ mol$

$\Rightarrow$ en vannmengde $\Delta m = 11.4\ mol \cdot 18\ g/mol = 206\,g$

dvs ca 2 dL