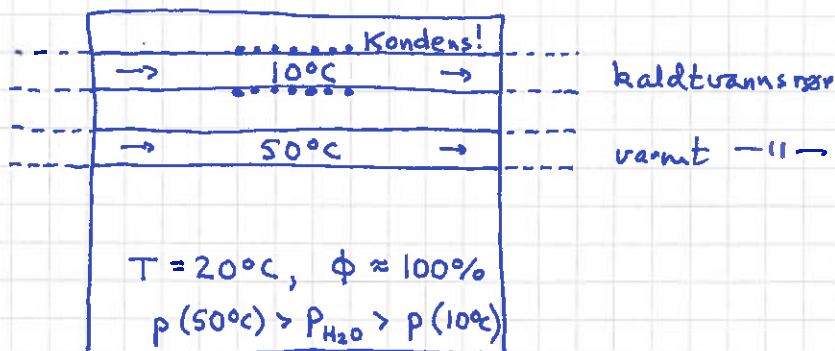


Relativ luftfuktighet:

$$\phi = \frac{p_{H_2O}}{p(T)} \cdot 100\% ; \quad p_{H_2O} = \text{faktisk partialtrykk av } H_2O$$

i lufta, $p(T) = \text{maks. damptrykk ved temp. } T \text{ (metningsstrykk)}$

Eks: Kondens



Eks: Tørr vinterluft

Uteluft, $T_u = -10^\circ\text{C}$ og $\phi_u \approx 100\%$, strømmer inn og varmes opp til $T_i = 20^\circ\text{C}$. Hva blir ϕ_i ?

Løsn: $\phi_i = 100\% \cdot p_{H_2O} / p(293) = 100\% \cdot p(263) / p(293)$

$$p(263) = 612 \text{ Pa} \cdot \exp \{ 22.5 - 6134/263 \} = 269 \text{ Pa}$$

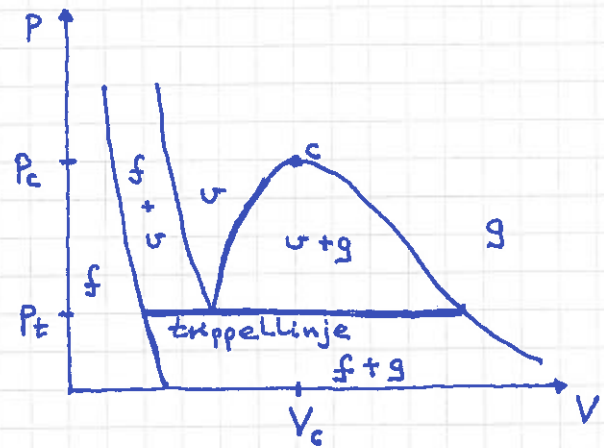
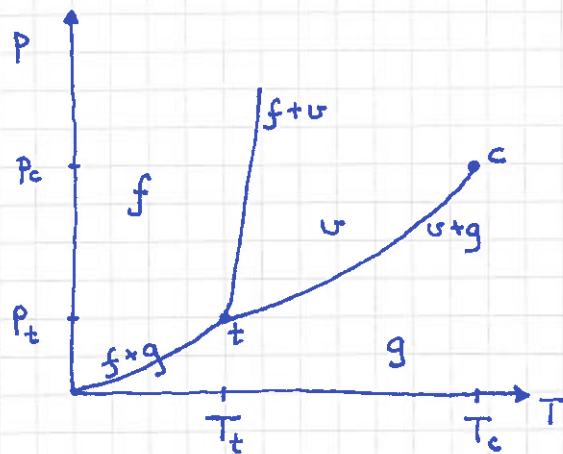
$$p(293) = 612 \text{ Pa} \cdot \exp \{ 19.8 - 5413/293 \} = 2304 \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow \phi_i \approx 11\% \ll \phi_{\text{komfort}} \approx 50\%$$

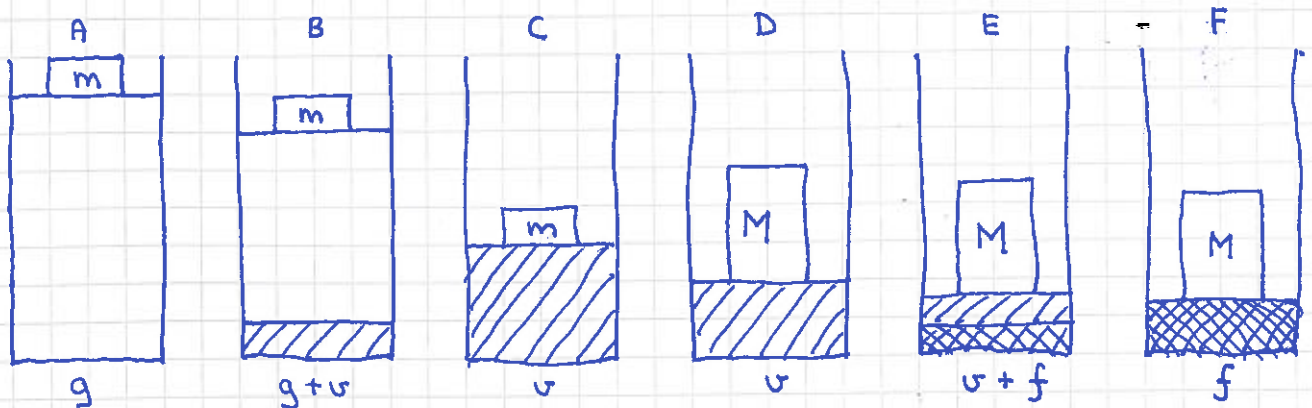
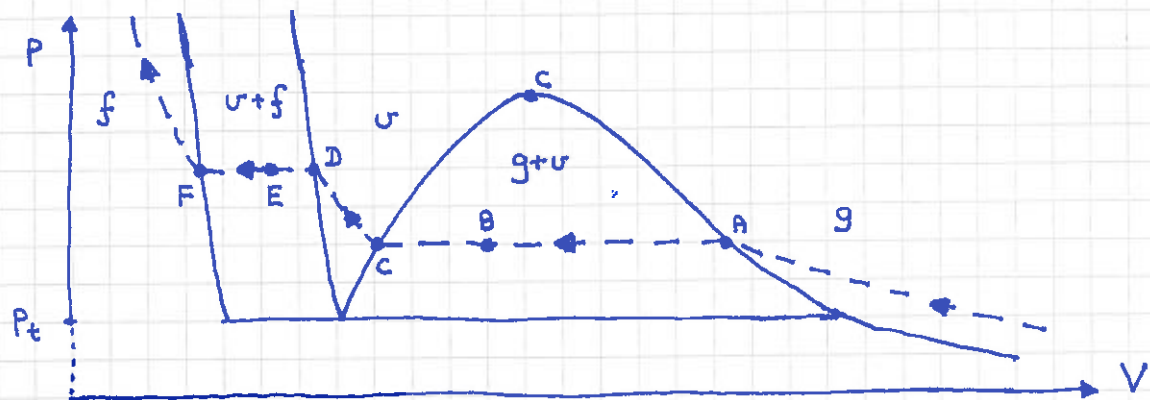
8.4+8.5 Fasediagram i (p,V,T)-rommet. Kritisk punkt.

(93)

Koeksistenslinjene $p(T)$ er en projeksjon av koeksistensflaten $p(V,T)$ [se wikipedia phase diagram ; pvt_wikipedia.pdf ; figur 8.4 i PCH ; figur 17.14 i LHL ; figur 18.26 i YF] :



Eks: Isoterm kompresjon , $T_t < T < T_c$



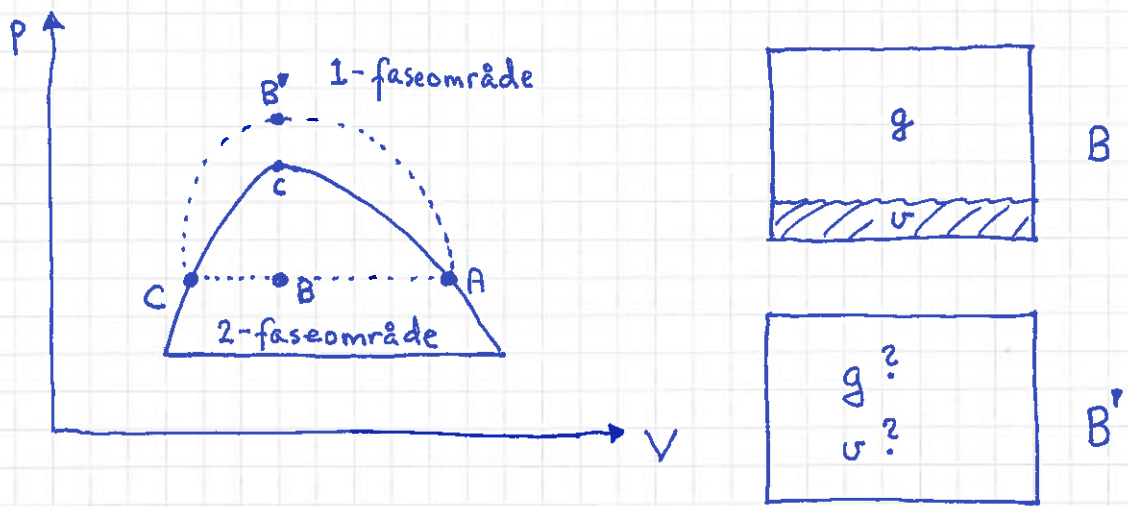
→ A: kompresjon
av (ren) gass

A → B → C:
kondensasjon

C → D: kompresjon
av (ren) væske

D → E → F:
størkning / frysing

F → : kompresjon av fast stoff

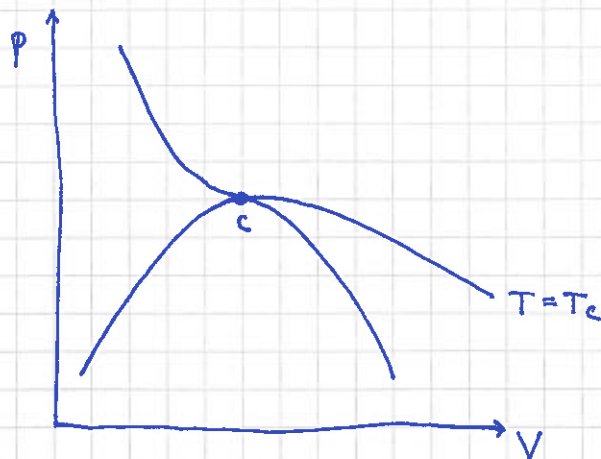


B: 2 faser, $\rho_v > \rho_g \Rightarrow v$ nederst (pga tyngdekraften),
 ser forskjell på g og v langs $A \rightarrow B \rightarrow C$

B': 1 fase, ikke mulig å fastslå nøyaktig når $v \rightarrow g$
 langs $A \rightarrow B' \rightarrow C$

Kritisk isoterm:

Når $T \rightarrow T_c$, møtes A og C i kritisk punkt c



$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T=T_c} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T=T_c} = 0$$

(dvs sadelpunkt)

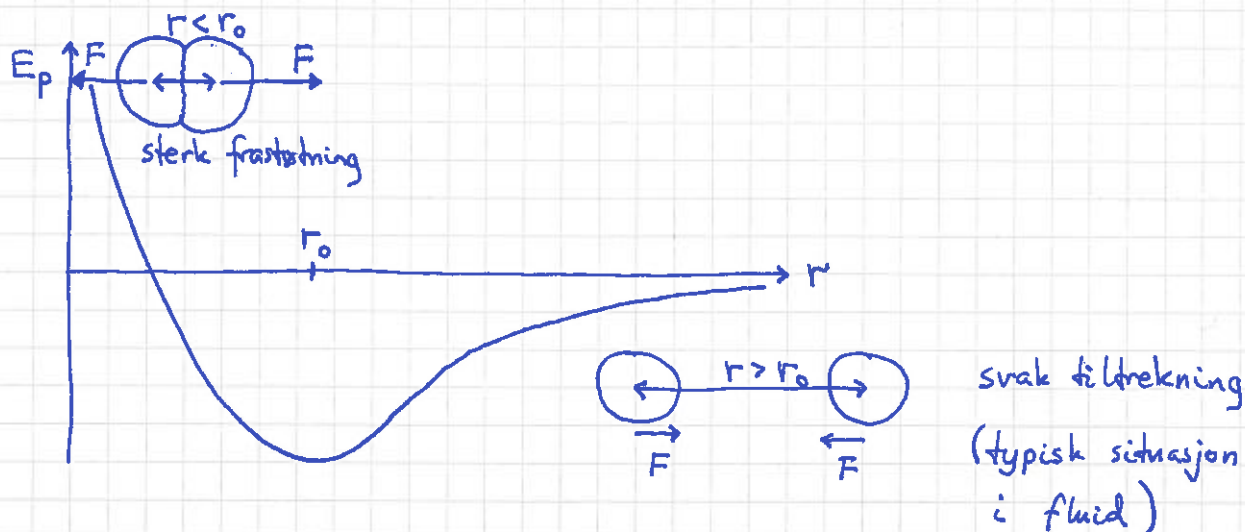
van der Waals tilstandsligning [PCH 5.5, 8.5, App. A; LHL 13.4; YF 18.1] (95)

[J.D. van der Waals; Nobelpriis i fysikk 1910]

Ideell gass: Punktpartikler uten innbyrdes vekselvirkning; $p_i V_i = NkT$

Reell gass: Molekyler, med et visst volum, med innbyrdes v.v.

Typisk v.v.potensial ($\vec{F} = -\nabla E_p = -\hat{r} dE_p/dr$)



N molekyler tiltrekkes av $N-1 \approx N$ molekyler

$\Rightarrow$ redusert trykk mot boksens vegger

$$\Rightarrow p = p_i - a' g^2 \Rightarrow p_i = p + a' g^2 \quad (g = N/V)$$

N molekyler okkuperer volum $N \cdot b'$ [$b' \approx$ volum pr molekyl]

$$\Rightarrow V = V_i + Nb' \Rightarrow V_i = V - Nb' \quad [= \text{tilgjengelig volum}]$$

Dermed:

$$(p + a' N^2/V^2)(V - Nb') = NkT$$

Med 1 mol: $N = N_A$, $Nk = N_A k = R$, innfør $a = a' \cdot N_A^2$ og $b = N_A \cdot b'$

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT$$

$$\Rightarrow \boxed{p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}}$$

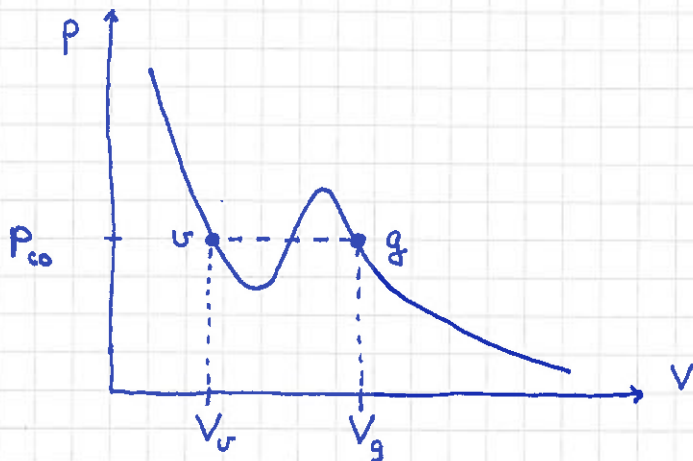
van der Waals tilstandsligning
for 1 mol

Kritisk punkt ($\partial p / \partial V = 0$, $\partial^2 p / \partial V^2 = 0$):

(96)

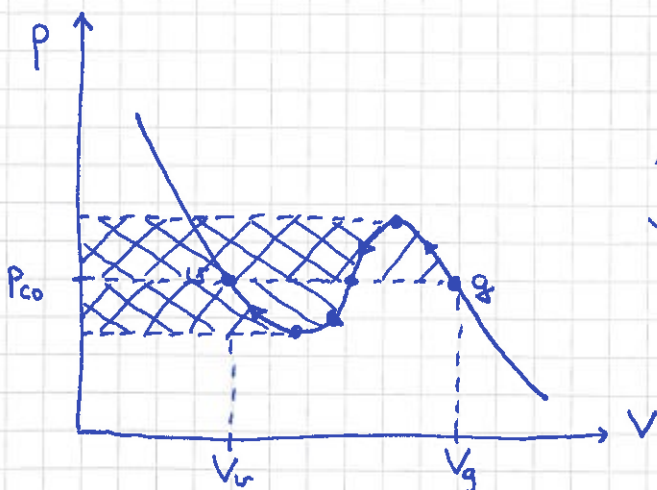
$$V_c = 3b, \quad T_c = 8a/27Rb, \quad p_c = a/27b^2$$

For $T < T_c$:



Må ha $G_v = G_g$ hvis $g \leftrightarrow v$ koeksistens

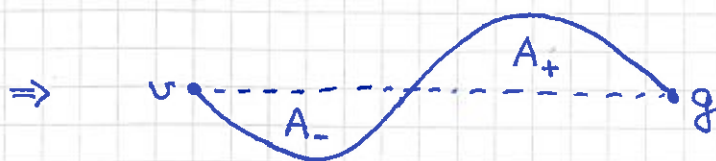
$$\Rightarrow \int_g^v dG = \int_g^v (-SdT + Vdp) \stackrel{dT=0}{=} \int_g^v Vdp = 0$$



//////: $\int Vdp > 0$

\\\\\\\\: $\int Vdp < 0$

XXXXXX: null bidrag



$$A_+ = A_-$$

("Maxwell construction")

$$\Rightarrow p_{co}(V_g - V_v) = \int_{V_v}^{V_g} p(V) dV$$

12.03.14

Joule-Thomson - koeffisient : [PCH App. A]

(97)

$$\text{Fra s. 27: } \mu_{JT} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - C_p^{-1} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

$$\text{Fra s. 78: } \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\Rightarrow \mu_{JT} = C_p^{-1} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$$

Ideell gass : $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V/T \Rightarrow \mu_{JT} = 0$; dvs verken avkjøling eller oppvarming i "porøs plugg" - eksperimentet

Van der Waals - fluid:

$$(p + a/V^2)(V-b) = RT$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \right]^{-1} = R \left[p + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3}(V-b) \right]^{-1} \\ &= R \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} \right]^{-1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \mu_{JT} = C_p^{-1} \left\{ RT \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} \right]^{-1} - V \right\}$$

Inversjonskurve : $p_{inv}(T)$ def. ved $\mu_{JT} = 0$

$$\Rightarrow \frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} = \frac{RT}{V} \Rightarrow RT \underbrace{\left(\frac{1}{V-b} - \frac{1}{V} \right)}_{b/V(V-b)} = \frac{2a(V-b)}{V^3}$$

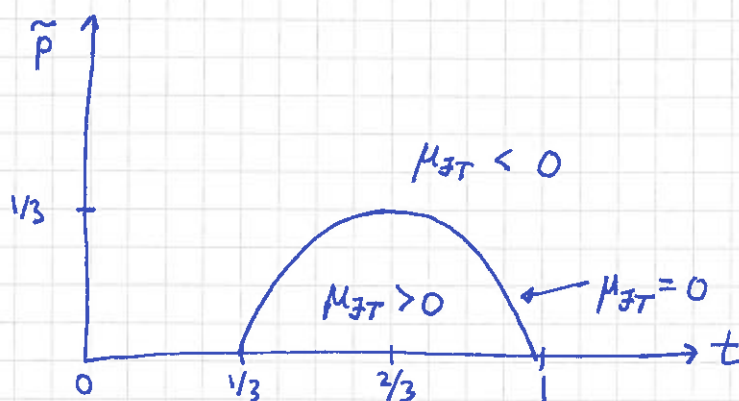
$$\Rightarrow \frac{RTb}{2a} = \left(\frac{V-b}{V} \right)^2 = \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2$$

$$\Rightarrow \sqrt{T/T_0} = 1 - \frac{b}{V} \Rightarrow V = \frac{b}{1 - \sqrt{T/T_0}} ; T_0 = \frac{2a}{Rb}$$

$$\Rightarrow p_{inv}(T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \dots = \frac{a}{b^2} \left\{ -1 + 4\sqrt{\frac{T}{T_0}} - 3\frac{T}{T_0} \right\}$$

Skalert trykk, $\tilde{p} = p_{\text{inr}} / (a/b^2)$, s.f.a. skalert temp., $t = \sqrt{T/T_0}$: $\tilde{p}(t) = -1 + 4t - 3t^2$

(98)



Hvis $\mu_{JT} > 0$: ΔT og Δp likt fortegn

$\Rightarrow$ anbefaling ved trykkreduksjon ;
nødvendig i kjøleskap (varmepumpe)

- Hvilken verdi av $t = \sqrt{T/T_0}$ tilsvarer kritisk temp. $T = T_c$?
- Vis at $p = 9 p_c$ på toppen av kurven.
- Vis at $T = \frac{3}{4} T_c$ og $T = \frac{27}{4} T_c$ ved hhv venstre og høyre ende.
- Omtrent hvor i diagrammet er kjølemediet R134a (Lab nr 1) på høytrykksiden av ekspansjonsventilen ? ($T_c = 374 \text{ K}$)

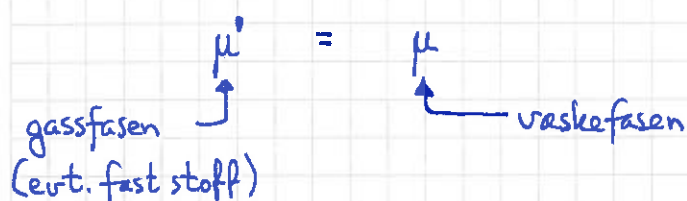
8.6-8.8 Svake oppløsninger

(99)

Tilsats av stoff ("solute"; f.eks. salt) til løsningsmiddel ("solvent"; f.eks. vann) påvirker faselikevekten for løsningsmiddelet:

- Damptrykknedsettelse ($\Delta p < 0$)
 - Kokepunktforhøyelse ($\Delta T > 0$)
 - Frysepunktnedsettelse ($\Delta T_s < 0$)
- } Raoult's lover

Kjemisk potensial for løsningsmiddelet konstant i likevekt:



Antagelser:

- svak løsning, $x_s \ll 1$, $x = 1 - x_s \approx 1$

x_s = molbrøk, tilsatt stoff

x = ———, løsn.middel

$\Rightarrow$ antar ideell blanding, $\mu = \mu_0 + kT \ln x$, med

$\mu_0 = \mu(x=1)$ = kjem. pot. for rent løsn.middel

- rekkeutvikler til laveste orden i alle små størrelser:

x_s , $\Delta p/p_0$, $\Delta T/T_0$

- ideell gass antas, med $v^r \gg v$ (volum pr partikkel)

- $x_s^r = 0$ (ikke-flyktige tilsatser)

gass	$x' = 1$	$x'_s = 0$
væske	$x \approx 1$	$x_s \ll 1$

Likevekt før tilsats:

$$\mu_0(p_0, T_0) = \mu'_0(p_0, T_0)$$

Likevekt etter tilsats:

$$\mu(p, T, x) = \mu'_0(p, T)$$

For rent stoff: $\mu_0 = G/N$ (= Gibbs fri energi pr partikkel)

$$G(p, T) = G(p_0 + \Delta p, T_0 + \Delta T) = G(p_0, T_0) + \Delta p \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{p_0, T_0}}_{=V} + \Delta T \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p_0, T_0}}_{=-S} + \dots$$

($dG = V dp - S dT \Rightarrow$)

Dermed:

$$\begin{aligned} \mu_0(p, T) &= \frac{G(p, T)}{N} = \frac{G(p_0, T_0)}{N} + \frac{V}{N} \Delta p - \frac{S}{N} \Delta T \\ &= \mu_0(p_0, T_0) + v \Delta p - s \Delta T \quad (\text{væskefasen}) \end{aligned}$$

$$\mu'_0(p, T) = \dots = \mu'_0(p_0, T_0) + v' \Delta p - s' \Delta T \quad (\text{gassfasen})$$

Ideell blanding: $\mu(p, T, x) = \mu_0(p, T) + kT \ln x$

$$\text{med } \ln x = \ln(1 - x_s) \approx -x_s \quad (x_s \ll 1)$$

Dermed, for gass-væske-likevekten (med tilsatt stoff):

$$\underbrace{\mu_0(p_0, T_0) + v \Delta p - s \Delta T - kT x_s}_{\mu(p, T, x)} = \underbrace{\mu'_0(p_0, T_0) + v' \Delta p - s' \Delta T}_{\mu'_0(p, T)}$$

$$\Rightarrow (s' - s) \Delta T = (v' - v) \Delta p + kT x_s$$

- Fast $T = T_0$ ($\Delta T = 0$):

Anta $v^s - v \approx v^l \approx kT_0/p_0$ (ideell gass)

$\Rightarrow \boxed{\Delta p/p_0 = -x_s}$ Damptrykknedsettelse

- Fast $p = p_0$ ($\Delta p = 0$):

$s^s - s = \Delta S/N = L_f/T_0 N = n l_f/T_0 n N_A = k l_f/RT_0$

$kT x_s \approx kT_0 x_s$

$\Rightarrow \boxed{\Delta T/T_0 = \frac{RT_0}{l_f} x_s}$ Kokepunktforhøvelse

- Med fast stoff og antagelsen $x_s^s = 0$ (uløselig i fast fase):

$s^s - s = \Delta S/N = -L_{sm}/T_0 N = -n l_{sm}/T_0 n N_A = -k l_{sm}/RT_0$

($l_{sm} > 0$ er her molar smeltevarme; derfor $-l_{sm}$; $s^s < s$)

$kT x_s \approx kT_0 x_s$

$\Rightarrow \boxed{\Delta T_s/T_0 = -\frac{RT_0}{l_{sm}} x_s}$ Frysepunktnedsettelse

Eks: Påkrerd mengde NaCl for å øke kokepunkt med 5 grader?

Løsn: $RT_0/l_f = 8.314 \text{ (J/mol K)} \cdot 373 \text{ K} / 40.7 \cdot 10^3 \text{ (J/mol)} = 0.076$

Drs: Pr grad økning trengs ionemengde som gir molbrøk

$1/(373 \cdot 0.076) = 0.035$

1 L vann $\hat{=}$ 1000 g / 18 g/mol ($\approx$ 56 mol H_2O)

så vi trenger ca $(1000/18) \cdot 0.035 \cdot \frac{1}{2} \cdot 5$ mol NaCl ($\approx$ 4.86 mol)

[2 ioner pr NaCl $\Rightarrow$ faktor 1/2], som tilsvarer

$(58.4 \text{ g/mol}) \cdot 4.86 \text{ mol} \approx 284 \text{ g NaCl pr L } H_2O$

Drs: Litt salt i kokevannet endrer ikke kokepunktet.

(Havet har ca 35 g salt pr L.)

(Gir frysepunktnedsettelse på ca 2 grader.)