

8.2, 8.3 Clapeyrons ligning

(91)

Langs koeksistenslinjene er

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

L = latent varme
 T = temperatur
 ΔV = volumendring

Gjelder for smelting, fordamping og sublimasjon.

Bervis:

- Likevekt mellom to faser 1 og 2 når $\mu_1 = \mu_2$ for gitt p og T
- For N molekyler i hver fase er $G_1 = G_2$ langs hele koeksistenslinjen, fordi $G = \mu \cdot N$.
- Dermed er $dG_1 = dG_2$ når vi går fra (p, T) til $(p+dp, T+dT)$ langs koeksistenslinjen
 $\Rightarrow V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT$
 $\Rightarrow dp/dT = (S_2 - S_1)/(V_2 - V_1)$
- Med $S_2 - S_1 = L/T$ og $V_2 - V_1 = \Delta V$ får vi

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

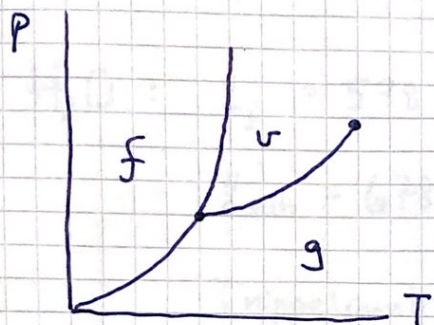
Fordampingskurven og sublimasjonskurven:

$$L > 0, \Delta V > 0 \Rightarrow \frac{dp}{dT} > 0$$

Smeltekurven:

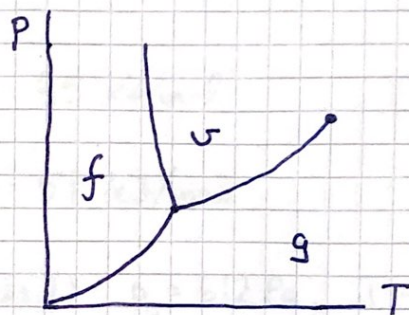
$L > 0$, ΔV liten, som regel er $\Delta V > 0$, men for smelting av is er $\Delta V < 0$

$$\Rightarrow \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{is} \rightarrow \text{vann}} < 0 \text{ og brått}$$



Normal smeltekurve

$$dp/dT > 0$$



H_2O

$$dp/dT < 0$$

Gode antagelser ved fordamping og sublimasjon:

- Konstant L . (Kan evt bruke kjent $L(T)$.)
- $\Delta V \approx V_g$ fordi $V_g \gg V_l, V_f$.
(Ikke brukbart nær kritisk punkt.)
- $V_g \approx nRT/p$; ideell gass

Med disse antagelsene:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L \cdot p}{nRT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{L}{nR} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow \ln p = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{konst} ; \quad l = \frac{L}{n} = \text{molar latent varme}$$

Med (p_0, T_0) som en valgt (kjent) referanse:

$$p(T) = p_0 \exp\left\{\frac{l}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right\} \quad \text{Damptrykkkurven(e)}$$

$$\text{H}_2\text{O} : \quad l_f = 598 \text{ cal/g} = 45 \text{ kJ/mol}$$

$$l_{\text{sub}} = 678 \text{ cal/g} = 51 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Trippelpunktet (f.eks.): } p_0 = 612 \text{ Pa, } T = 273.16 \text{ K}$$

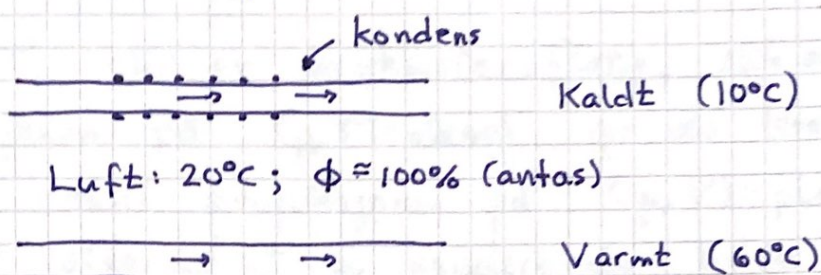
Relativ luftfuktighet:

$$\phi = \left[P_{\text{H}_2\text{O}} / p(T) \right] \cdot 100\%$$

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ = faktisk partialtrykk av H_2O i lufta

$p(T)$ = maksimalt damptrykk ved temp. T
= metningsstrykket

Eks 1: Kondens på varmrør



$$p(60^\circ\text{C}) > p_{\text{H}_2\text{O}} \approx p(20^\circ\text{C}) > p(10^\circ\text{C})$$

Eks 2: Tørr vinterluft

Vinterluft, -10°C og $\phi_u \approx 100\%$, strømmer inn og varmes opp til 20°C . Hva blir ϕ_i ?

Løsn 2:

$$\phi_i = 100\% \cdot p(263\text{K}) / p(293\text{K})$$

$$p(263\text{K}) = 612\text{Pa} \cdot \exp\left\{\frac{l_{\text{sub}}}{R} \left(\frac{1}{273\text{K}} - \frac{1}{263\text{K}}\right)\right\}$$

$$p(293\text{K}) = 612\text{Pa} \cdot \exp\left\{\frac{l_f}{R} \left(\frac{1}{273\text{K}} - \frac{1}{293\text{K}}\right)\right\}$$

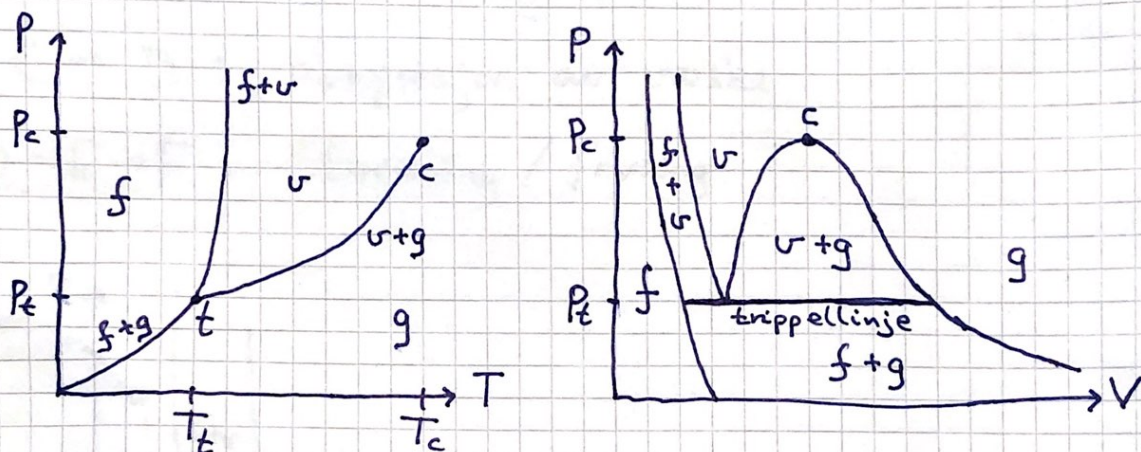
$$\Rightarrow \phi_i = 100\% \cdot \frac{269\text{Pa}}{2304\text{Pa}} \approx 11\%$$

$$(\phi_{\text{komfort}} \sim 50\%)$$

8.4, 8.5 Fasediagram i 3D. Krittisk punkt

(95)

$p(V, T)$ blir en koeksistensflate, slik at projeksjonen på (p, T) -planet gir oss koeksistenslinjene $p(T)$, mens projeksjonen på (p, V) -planet gir oss et alternativt og supplerende bilde av hvor vi har de ulike fasene, alene eller i koeksistens med en annen fase, evt. alle tre i trippelpunktet. Se fig. 8.4 i PCH eller wikipedia.



La oss følge en isoterm kompresjon, fra gass til fast stoff, for en temp. mellom T_t og T_c , slik at vi får med oss både kondensasjon til væske og størkning / frysing til fast stoff.

