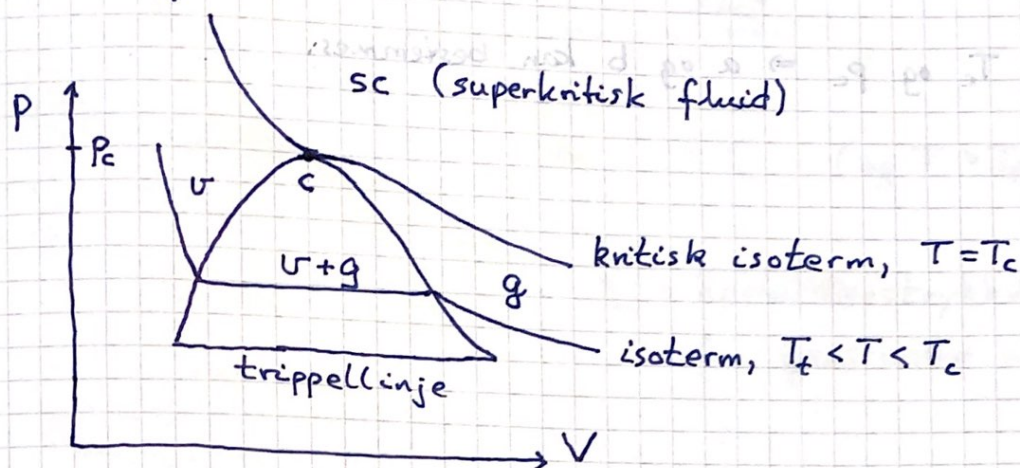


Kritisk punkt:

(97)



Den kritiske isothermen har et sadelpunkt i kritisk punkt:

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

Med van der Waals tilstandsligning:

$$p(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{for 1 mol})$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \quad (2)$$

$$\text{Fra (1): } RT = \frac{2a(V-b)^2}{V^3}$$

$$\text{Innsatt i (2): } \frac{4a}{(V-b)V^3} = \frac{6a}{V^4} = \frac{2a}{(V-b)V^4} \cdot (2V-3(V-b)) = 0$$

$$\Rightarrow 3b - V = 0 \Rightarrow \underline{V_c = 3b}$$

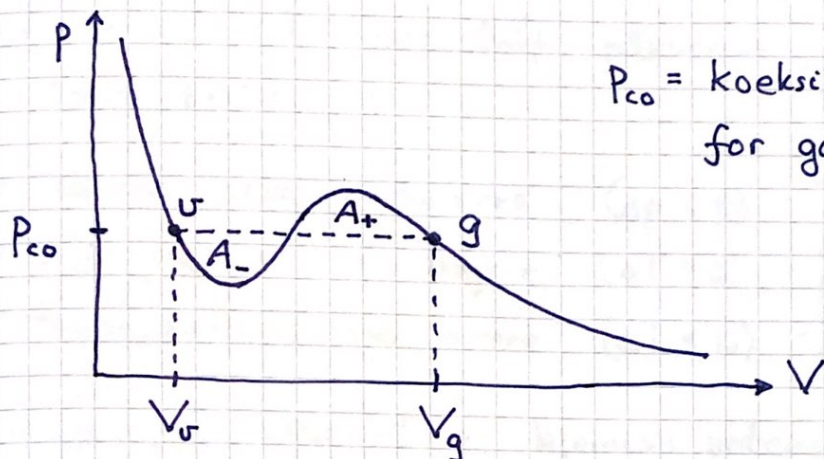
Som innsatt i uttrykket for RT gir:

$$RT = \frac{2a \cdot (2b)^2}{(3b)^3} = \frac{8a}{27b} \Rightarrow \underline{T_c = \frac{8a}{27Rb}}$$

Og til slutt:
$$P_c = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

(98)

van der Waals isotherm for $T < T_c$ (og $T > T_c$):

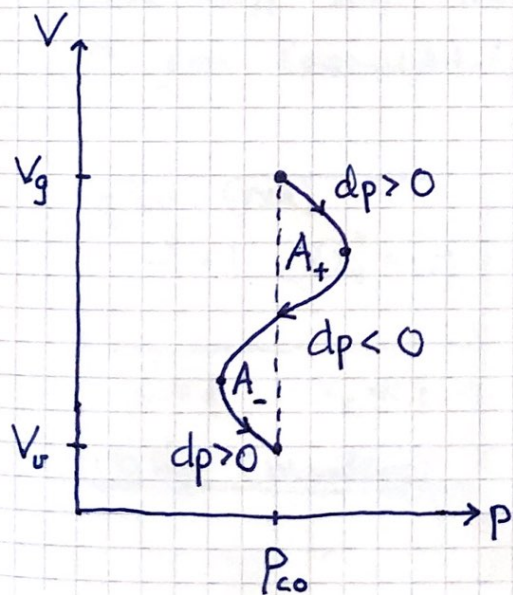


P_{co} = koeksistenstrykket
for gass-væske likevekten

Mellom r og g er isoterme i realiteten horisontal, siden faseovergangen foregår ved konstant trykk P_{co} .

Med likevekt mellom gass og væske har vi $G_r = G_g$ langs stiplede kurve fra g til r , inkludert tilstandene g og r :

$$G_r - G_g = \int_g^r dG = \int_g^r (-SdT + Vdp) \stackrel{dT=0}{=} \int_g^r V dp = 0$$



$$\int_g^r V dp = 0 \text{ dersom}$$

$$A_+ = A_-$$

(Maxwells konstruksjon)

8.6 - 8.8 Løst stoff og fase likevekter

(99)

I blanding av to stoff er løsemiddelet (solvent) det det er mest av og løst stoff (solute) det det er minst av.

Skal se at litt løst stoff påvirker fase likevekten for løsemiddelet:

- Damptrykket reduseres ($\Delta p < 0$)
 - Kokepunktet blir høyere ($\Delta T > 0$)
 - Frysepunktet blir lavere ($\Delta T < 0$)
- } Raoult's lover

Prinsipp: I likevekt er kjemisk potensial for et gitt stoff det samme overalt.

Antagelser:

- Mye mer løsemiddel enn løst stoff
 $\Rightarrow x_s \ll 1$; $x = 1 - x_s \approx 1$ (molbrøker)
- Ideell blanding: $\mu = \mu_o + k_B T \ln x$ (se s. 83)
- Løst stoff som ikke er flyktig
 $\Rightarrow$ ren løsemiddelgass (når en av fasene er gass)

gass (ren)	
$x^g = 1$	$(x_s^g = 0)$
$x \approx 1$	$x_s \ll 1$
væske (blanding)	

Før tilsats:

$$\mu_o(p_o, T_o) = \mu_o^g(p_o, T_o)$$

Etter tilsats:

$$\mu(p, T, x) = \mu_o^g(p, T)$$

Væskefasen

Gassfasen

Med $x \gg x_s$ (dvs bare litt løst stoff) får vi små endringer Δp og/eller ΔT .

Væskefasen: $\mu(p, T, x) = \mu_0(p, T) + k_B T \ln x$

Her er

$$k_B T \ln x = k_B T \ln(1 - x_s) \approx -k_B T x_s \approx -k_B T_0 x_s$$

og

$$\mu_0(p, T) \approx \mu_0(p_0, T_0) + \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial p}\right)_0 \Delta p + \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial T}\right)_0 \Delta T$$

med

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial p} = \frac{1}{N} \frac{\partial G_0}{\partial p} = \frac{V_v}{N} = v_v$$

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial T} = \frac{1}{N} \frac{\partial G_0}{\partial T} = -\frac{S_v}{N} = -s_v$$

Gassfasen:

$$\mu'_0(p, T) = \mu'_0(p_0, T_0) + v_g \Delta p - s_g \Delta T$$

Dermed, da $\mu(p, T, x) = \mu'_0(p, T)$ i likevekt:

$$v_v \Delta p - s_v \Delta T - k_B T_0 x_s = v_g \Delta p - s_g \Delta T$$

Damptrykknedsettelse:

Anta $\Delta T = 0$ og $v_g - v_v \approx v_g = V_g/N = k_B T_0/p_0$

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

Kokepunktforhøyelse:

Anta $\Delta p = 0$. $s_g - s_v = \Delta S_f/N = L_f/T_0 N = n \cdot l_f/T_0 n N_A$

$$\Rightarrow (s_g - s_v) \Delta T = (\Delta T/T_0) \cdot l_f/N_A = k_B T_0 x_s$$

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

Frysepunktnedsettelse: (Evt smeltepunktnedsettelse)

(101)

La oss anta at det tilsatte stoffet ikke er løselig i den faste fasen, dvs $x_s' = 0$. Da blir

$$s' - s = s_f - s_u = -L_{sm} / T_0 N = -l_{sm} / T_0 N_A$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta T_{sm} / T_0 = -RT_0 x_s / l_{sm}}$$

Eksempler:

- Hvor mye salt (NaCl, 58.44 g/mol) trengs pr liter vann (18 g/mol) for å senke frysepunktet til -5°C ? Smeltevarmen for is er 334 J/g.

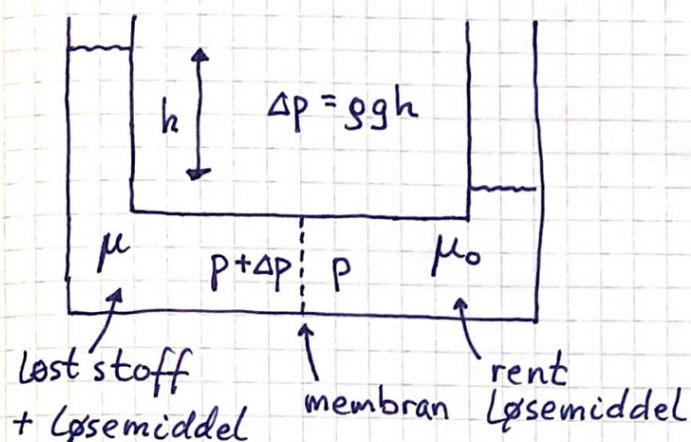
Løsning: $x_s = |\Delta T_{sm}| \cdot l_{sm} / RT_0^2$ = nødvendig molbrøk for tilsatt stoff = $5\text{K} \cdot (334 \text{ J/g} \cdot 18 \text{ g/mol}) / (8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (273\text{K})^2)$
 $\Rightarrow x_s = 0.0485$. Pr liter har vi $(1000\text{g} / 18\text{g/mol}) = 55.56 \text{ mol}$ med H_2O -molekyler $\Rightarrow$ Vi trenger $0.0485 \cdot 55.56 \text{ mol} = 2.694 \text{ mol}$ med ioner. Vi får 2 mol ioner med 58.44 g NaCl, dvs 1 mol pr 29.22 g tilsatt, slik at $2.694 \cdot 29.22 \text{ g} \approx 79 \text{ g}$ NaCl trengs pr liter vann.

- Hvis lufttrykket i hytta på fjellet er 0.9 atm, hvor mye salt må tilsettes vannet for at eggene skal kokes ved 100°C ?

Løsning: $x_s = |\Delta p| / p_0 = 0.1$ vil redusere damptrykket og kompensere for at det omgivende trykket er 10% lavere enn normalt (1 atm).

Dermed ca 160 g pr L, i lys av forrige eksempel.

8.11 Osmose



Semipermeabel membran, slipper løsemiddelet gjennom, men ikke det løste stoffet, som har molbrøk x .

Likevekt for løsemiddelet: $\mu(p+\Delta p, T, x) = \mu_0(p, T)$

$$\begin{aligned}\mu(p+\Delta p, T, x) &= \mu_0(p+\Delta p, T) + k_B T \ln(1-x) \\ &= \mu_0(p, T) + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial p}\right)_T}_{= \frac{V}{N} = v} \Delta p - k_B T x\end{aligned}$$

(volum pr partikkel)

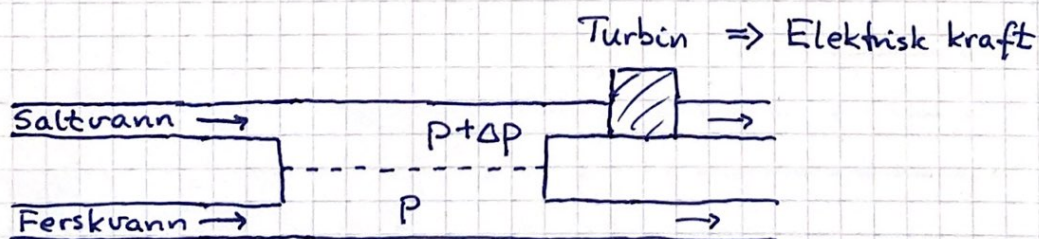
Dermed:

$$\Delta p = \frac{k_B T x}{v} = \frac{k_B T \cdot N_x / N}{V / N} = \frac{k_B T \cdot N_x}{V} = \frac{RT \cdot n}{V}$$

$$\boxed{\Delta p = nRT/V}$$

= Osmotisk trykk med n mol løst stoff (van't Hoffs lov).

Eks: SaltPower (Sønderborg, DK)



Med $n/V = 1.2 \text{ mol/L}$ (sjøvann) og $T=300 \text{ K}$ er $\Delta p \approx 28 \text{ atm}$