

8.2, 8.3 Clapeyrons ligning

(79)

Langs koeksistenslinjene:

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

L = latent varme, T = temperatur og ΔV = volumendringen i faseovergangen.

Bevis:

- Likevekt mellom to faser for gitt p og T når $\mu_1 = \mu_2$
- For N molekyler i hver fase er $G_1 = G_2$, fordi $G = \mu \cdot N$
- Da er $dG_1 = dG_2$ når vi går fra (p, T) til $(p+dp, T+dT)$ langs koeksistenslinjen, dvs

$$V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

- $S_2 - S_1 = L/T$ og $V_2 - V_1 = \Delta V$ gir nå

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

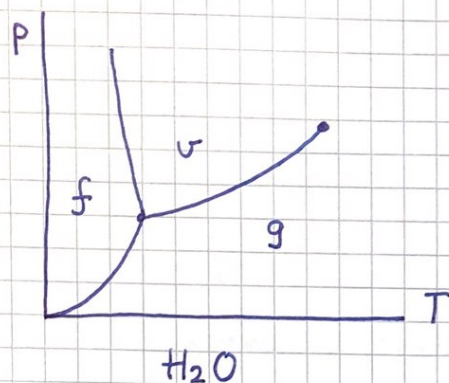
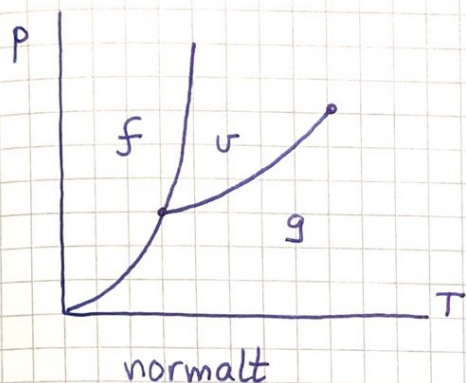
Fordampingskurven og sublimasjonskurven:

$$L > 0 \text{ og } \Delta V > 0 \Rightarrow dp/dT > 0$$

Smeltekurven:

$L > 0$ og ΔV liten; som regel $\Delta V > 0$, men for H_2O er $\Delta V < 0$ ved smelting av is

$\Rightarrow$ bratt smeltekurve $p(T)$, normalt med $dp/dT > 0$, men for H_2O er $dp/dT < 0$



Bra antagelser når den ene fasen er gass:

- $\Delta V \approx V_g$ (da $V_g \gg V_v$ og V_f)
- $V_g \approx nRT/p$ (ideell gass)
- $L \approx \text{konstant}$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L \cdot p}{nRT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{l}{R} \frac{dT}{T^2} ; l = \frac{L}{n}$$

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

med (p_0, T_0) som valgt/kjent referanse

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

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

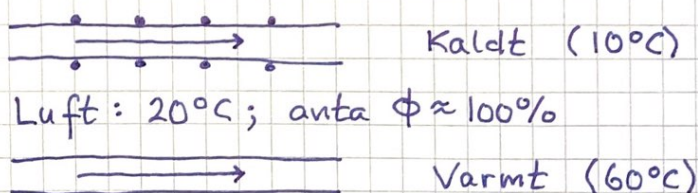
$$\text{Trippelpunktet} : p_0 = 612 \text{ Pa}, T_0 = 273.16 \text{ K}$$

$$\text{Relativ luftfuktighet: } \phi = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p(T)} \cdot 100\%$$

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ = det faktiske partialtrykket av H₂O

$p(T)$ = metningstrykket = det maksimale damptrykket ved aktuell temp. T

Eks 1: Kondens på vannrør



$p(60^{\circ}\text{C}) > p(20^{\circ}\text{C}) > p(10^{\circ}\text{C}) \Rightarrow$ kondens på kaldtvannsrøret

Eks 2: Tørr vinterluft

Uteluft ved -10°C og $\phi_u \approx 100\%$ strømmes inn og varmes opp til $+20^{\circ}\text{C}$. Hva blir ϕ_i ?

Løsn 2: $\phi_i = 100\% \cdot p(263\text{ K}) / p(293\text{ K})$

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

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

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

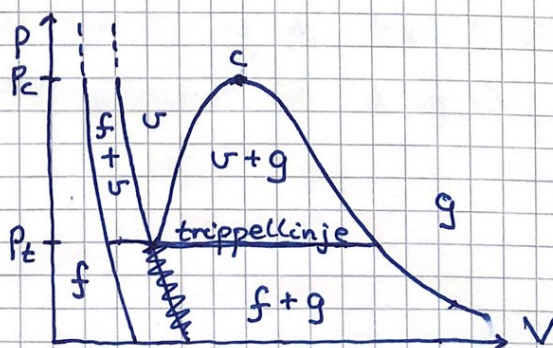
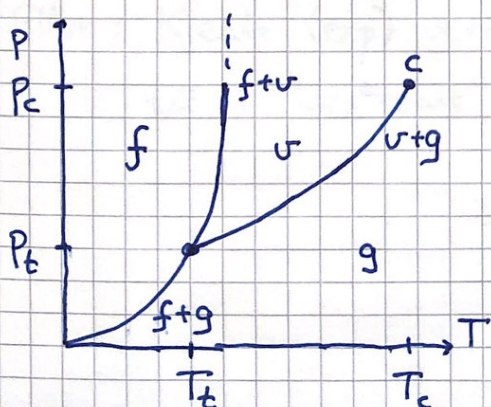
8.4, 8.5 Fasediagram i 3D. Kritisk punkt.

Koeksistenskurvene $p(T)$ "utvides" til

koeksistensflater $p(V, T)$. Se f.eks. wikipedia.

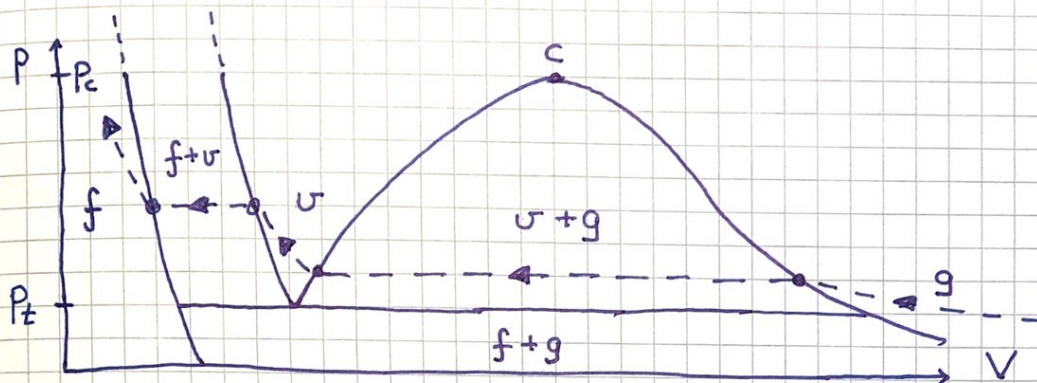
Projeksjonen på (p, V) -planet gir et

supplerende bilde av hvor vi har de ulike fasene.



Isoterm, $T_c < T < T_c$, $g \rightarrow v \rightarrow f$:

(82)

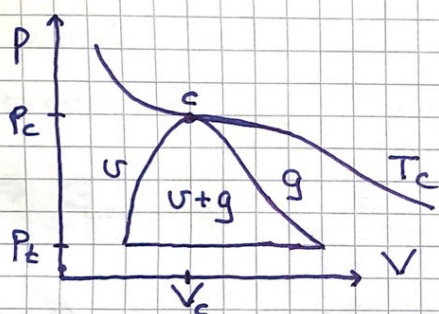


Kritisk punkt :

Kritisk isoterm har sadelpunkt

i kritisk punkt :

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



Med van der Waals tilstandslign. (for $n=1$ mol) :

$$p(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

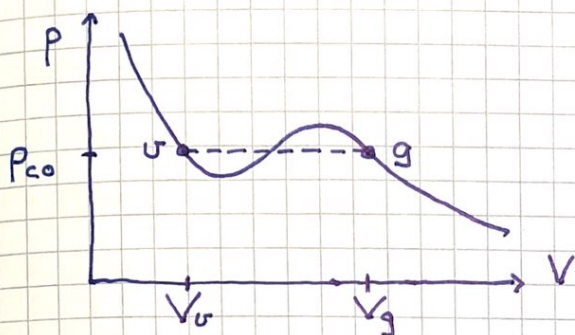
som sammen med $\partial p / \partial V = 0$ og $\partial^2 p / \partial V^2 = 0$
fastlegger alle tre kritiske variable :

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} ; p_c = \frac{a}{27b^2} ; V_c = 3b$$

Eller : Kjente (exp) verdier for T_c og p_c kan brukes
til å bestemme vdW-parametrene a og b .

vdW isoterm for $T < T_c$:

(83)



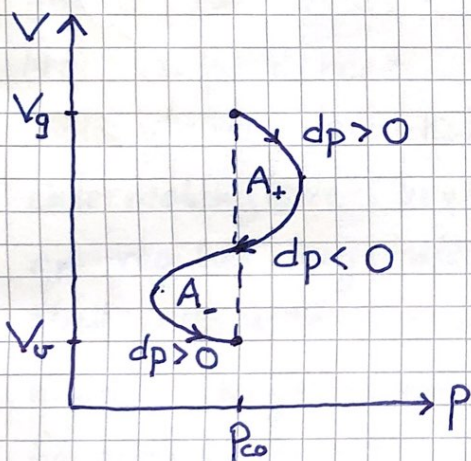
p_{co} = koeksistenstrykket
for gass-væske likevekten

vdW $p(V)$ feil mellom v og g : $dp/dV > 0$ er ufysisk

Maxwells konstruksjon for å fastlegge p_{co} :

Likerekt mellom gass og væske $\Rightarrow G_v = G_g$ langs stiplet
kurve fra g (kun gass) til v (kun væske)

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



$$\int_g^v V dp = 0$$

når $A_+ = A_-$

8.6-8.8 Faselikevekter for tynne oppløsninger

Litt løst stoff (f.eks salt) påvirker faselikevekten for løsemiddelet (f.eks vann):

- Damptrykket reduseres
- Kokepunktet blir høyere
- Frysepunktet blir lavere

Kvalitativt; med vann + salt som eksempel:

Tilsats av salt gir litt færre vannmolekyler i overflaten. Litt færre vannmolekyler fordampes ved en gitt temperatur, slik at damptrykket blir litt mindre.

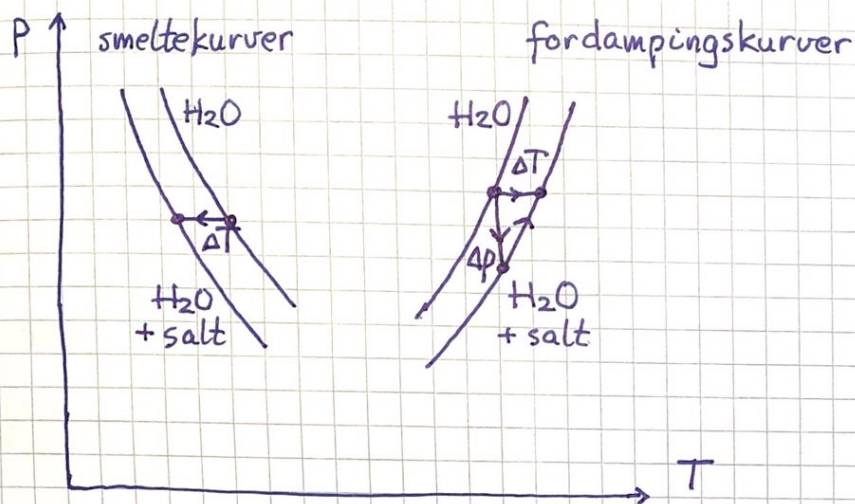
Vannet koker når damptrykket er like stort som det omgivende atmosfæretrykket. Hvis damptrykket ved 100°C er litt redusert, må temperaturen økes litt for å få vann + salt til å koke.

Når temp. i rent vann senkes til 0°C , er molekylene kinetiske energi så lav at de svake intermolekylære kreftene sørger for at det dannes en regulær krystallstruktur; vannet fryser til is. Med litt salt i vannet (f.eks. Na^{+} og Cl^{-} -ioner) hindres krystalldannelsen. Temp. må senkes for å få dannet is. Velkjent! Jf. sjøvann vs ferskvann, og salting av veier om vinteren.

For kvantitative sammenhenger må utgangspunktet være at i likevekt er kjemisk potensial for et gitt stoff like stort overalt.

Kvalitativt i (p,T)-diagrammet; H₂O

(85)



Vi antar:

- Bare litt løst stoff: $x_s \ll 1$, $x = 1 - x_s \approx 1$ (molbrøker)
- Ideell blanding: $\mu = \mu_o + k_B T \ln x$
- Løst stoff bare i væskefasen, dvs ikke flyktig

ren gassfase	
$x^r = 1$	$x_s^r = 0$
$x \approx 1$	$x_s \ll 1$
væskeblanding	

Før tilsats: $\mu_o(p_o, T_o) = \mu_o^r(p_o, T_o)$

Etter tilsats: $\underbrace{\mu(p, T, x)}_{\text{væskefasen}} = \underbrace{\mu_o^r(p, T)}_{\text{gassfasen}}$

$x_s \ll 1 \Rightarrow$ små endringer Δp og/eller ΔT

$\Rightarrow$ Vi kan rekkeutvikle til 1.orden (Linearisere)
i de små størrelsene x_s , Δp og ΔT

Væskefasen :

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

Lineariserer :

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

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

Siden $\mu_0 = G/N$ og $dG = V dp - S dT$: (s. 72 og s. 60)

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial p} = \frac{V_0}{N} = v_0 \quad ; \quad \frac{\partial \mu_0}{\partial T} = -\frac{S_0}{N} = -s_0$$

$$\Rightarrow \mu(p, T, x) = \mu_0(p_0, T_0) + v_0 \Delta p - s_0 \Delta T - k_B T_0 x_s$$

Gassfasen :

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

Dermed, med likevektsbetingelsene s. 85 :

$$v_0 \Delta p - s_0 \Delta T - k_B T_0 x_s = v_g \Delta p - s_g \Delta T$$

Damptrykknedsettelse, ved gitt temp. T_0 ($\Delta T = 0$) :

Antar $v_g \gg v_0$ og ideell gass $\Rightarrow v_g - v_0 \approx v_g = V_g/N = k_B T_0/p_0$

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

Kokepunktforhøyelse, ved gitt trykk p_0 ($\Delta p = 0$) :

$$s_g - s_0 = \Delta S_f/N = L_f/T_0 N = n \cdot l_f/T_0 n N_A = \underline{l_f/T_0 N_A}$$

$$\text{og } s_g - s_0 = k_B T_0 x_s / \Delta T = \underline{RT_0 x_s / \Delta T N_A}$$

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

l_f = molar fordampingsvarme

Fryse-/Smeltepunktnedsettelse:

(87)

Antar at den faste fasen er ren. Kan da ganske enkelt bruke resultatet for kokepunktforhøyelse, med

$$l_f \rightarrow l_{frys} = -l_{sm} = -\text{molar smeltevarme}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\Delta T}{T_0} = - \frac{RT_0}{l_{sm}} \cdot X_s}$$

Typisk er $l_f \gg l_{sm}$ (H_2O : 2272 vs 335 J/g)

$\Rightarrow$ Frysepunktreduksjon større effekt enn kokepunktforhøyelse
(selv om $T_0^f > T_0^{sm}$)

Eks 1: Midlere saltinnhold i havet er 35 g/L, stort sett NaCl (58.44 g/mol). Hva er midlere frysepunkt? $l_{sm}^{H_2O} = 6 \text{ kJ/mol}$

Løsning 1: H_2O : 1000 g/L, 18 g/mol $\Rightarrow 55.6 \text{ mol/L}$

NaCl: 0.6 mol/L $\Rightarrow 2 \cdot 0.6 \text{ mol ioner pr L}$

$$\Rightarrow X_s = 2 \cdot 0.6 / (55.6 + 2 \cdot 0.6) = 0.021$$

$$\Rightarrow \Delta T = -RT_0^2 X_s / l_{sm} = (-8.314 \cdot 273^2 \cdot 0.021 / 6000) \text{ K} = -2.2 \text{ K}$$

$$\Rightarrow T_{sm} = -2.2^\circ \text{C}$$

Eks 2: Koking av egg på toppen av Galdhøpiggen.

Fra s. 8: $p(z) = p(0) \cdot \exp(-z/H)$ med $H = RT/mg \approx 8.2 \text{ km}$

med $T = 280 \text{ K}$ og $m = 29 \text{ g/mol}$. Gir lufttrykk 0.74 atm

i høyde $z = 2.47 \text{ km}$. Tilsats av salt til ionemolbrøk

$X_s = |\Delta p/p(0)| = 0.26$ vil redusere damptrykket ved 100°C

til 0.74 atm slik at eggene får koke ved 100°C , men det

betyr mer enn 400 g/L, i lys av eksempel 1. Uten tilsetning

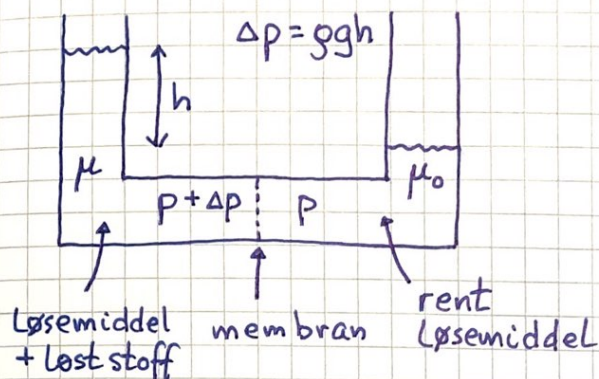
av salt vil vannet koke ved en lavere temperatur, som kan

estimeres med Clapeyrons ligning $\Delta p/\Delta T \approx l_f \cdot p/RT^2$, dvs

$$\Delta T \approx RT^2 \Delta p / l_f p \approx -8 \text{ K (med } l_f = 40 \text{ kJ/mol og } T = 373 \text{ K)}, \text{ dvs ca } 92^\circ \text{C.}$$

8.11 Osmose

(88)



En semipermeabel (halvgjennomtrengelig) membran slipper løsemiddelet gjennom, men ikke det løste stoffet (molbrøk x_s)

Kvalitativt: Med likt trykk på begge sider vil flere løsemiddel-molekyler passere membranen mot venstre enn mot høyre. Likerekt når trykkøkningen Δp i løsningen kompenserer for forskjellen i løsemiddelkonsentrasjon.

Kvantitativt: Likerekt for løsemiddelet når

$$\mu(p + \Delta p, T, x_s) = \mu_0(p, T)$$

Ideell blanding og linearisering gir

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

$$\Rightarrow \frac{V}{N} \Delta p = k_B T x_s ; \quad x_s = \frac{N_s}{N} = \frac{n \cdot N_A}{N} = \frac{n \cdot R / k_B}{N}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta p = \frac{n R T}{V}}$$

van't Hoffs lov for osmotisk trykk med n mol løst stoff i volum V ved temp. T

Øving 9: Ferskvannsproduksjon ved omvendt osmose av saltvann
Saltkraftverk der elver renner ut i saltvann
Celler og cellevegger