

8. Faselikevekter

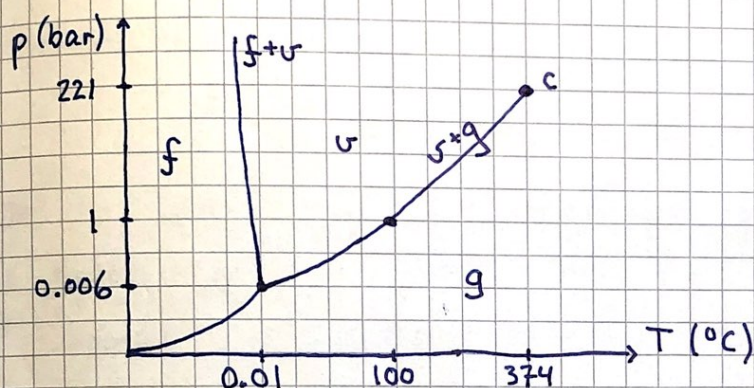
(76)

Fase: Homogent system / delsystem

Eks: Gass, Væske, Fast stoff, Paramagnet, Ferromagnet

Fasediagram: Oversikt over faser i likevekt

Eks: H_2O



f: fast stoff

v: væske

g: gass

c: kritisk punkt

t: trippelpunkt

k: kokepunkt

Koeksistenslinjer: To faser i likevekt

Trippelpunkt: Alle tre faser i likevekt

Kritisk punkt: Forskjellene mellom gass og væske forsvinner (f.eks. lik massetetthet). Superkritisk fluid for $p > p_c$ og $T > T_c$

Kokepunkt: Damptrykket er like stort som det omgivende trykket, dvs ca 1 atm.

8.1 Gibbs faseregul

Anta rent stoff ($c=1$) med q faser i likevekt:

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_q \quad \text{dvs } N_e = q-1 \text{ ligninger}$$

Termodynamiske variable: $p, T \Rightarrow N_v = 2$ variable

$$\text{Har løsning hvis } N_e \leq N_v \Rightarrow q-1 \leq 2 \Rightarrow q \leq 3$$

$$\text{Antall termodyn. frihetsgrader: } f = N_v - N_e = 2 - (q-1) = 3-q$$

$q=3$: $f=0$; 2 lign. fastlegger p_t og T_t i trippelpunktet

$q=2$: $f=1$; 1 lign. gir $p(T)$ på koeksistenslinjene

$q=1$: $f=2$; p og T varierer uavh. av hverandre i enfaseområdene

Blanding med $c > 1$ komponenter: (8.6-8.8, 8.11)

(77)

$$\mu_{1i} = \mu_{2i} = \dots = \mu_{\varphi i} \quad (i=1, \dots, c) \Rightarrow c \cdot (\varphi - 1) \text{ ligninger}$$

p, T og $c-1$ molbrøker i hver fase $\Rightarrow 2 + (c-1) \cdot \varphi$ variable

$$\Rightarrow f = 2 + (c-1)\varphi - c(\varphi-1) = 2 + c - \varphi \text{ frihetsgrader}$$

8.2, 8.3 Clapeyrons ligning

Koeksistenslinjene har stigningstall

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

der L = latent varme, T = temperatur og ΔV = volumendring i faseovergangen. Bevis:

- Likevekt mellom to faser for gitt p og T når $\mu_1 = \mu_2$
- For N molekyler i hver fase er da $G_1 = G_2$ fordi $G = \mu \cdot N$
- Da er $dG_1 = dG_2$ når $(p, T) \rightarrow (p+dp, T+dT)$ langs koeksistenslinjen, dvs $V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT$,
dvs $dp/dT = (S_2 - S_1) / (V_2 - V_1)$
- Med $S_2 - S_1 = L/T$ og $V_2 - V_1 = \Delta V$ får vi

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

Fordampings- og sublimasjonskurven:

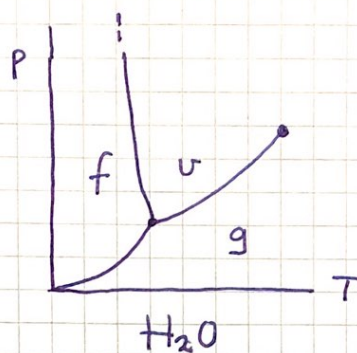
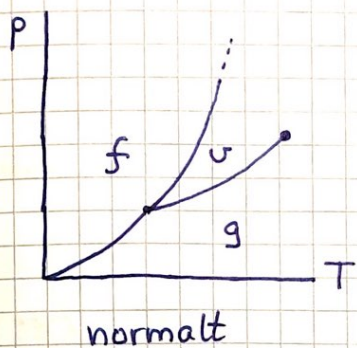
$$L > 0 \text{ og } \Delta V > 0 \Rightarrow dp/dT > 0$$

Smeltekurven:

$L > 0$ og ΔV liten og som regel positiv

$\Rightarrow$ bratt med $dp/dT > 0$

Unntak: $\Delta V < 0$ når is smelter $\Rightarrow dp/dT < 0$ for H_2O



Gode antagelser når den ene fasen er gass:

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

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{nRT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{l dT}{RT^2} ; l = \frac{L}{n}$$

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

med (p_0, T_0) en kjent referanse, f.eks. trippelpunktet

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

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

$$p_t = 612 \text{ Pa}, T_t = 273.16 \text{ K}$$

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

med

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

$p(T)$ = likevektstrykket = metningsstrykket = det maksimale damptrykket ved den aktuelle temperaturen T

Eks: Tørr vinterluft

Uteluft ved -20°C og $\phi_u = 100\%$ kommer inn i huset og varmes opp til $+22^{\circ}\text{C}$. Hva blir ϕ_i ?

Løsn: $\phi_i = 100\% \cdot p(253\text{ K}) / p(295\text{ K})$

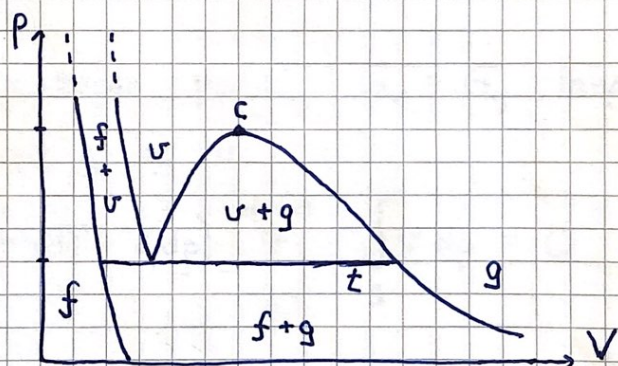
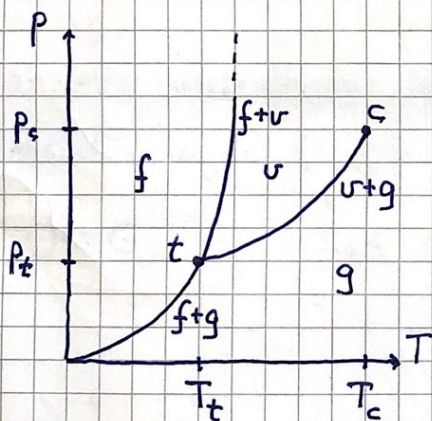
$$p(253\text{ K}) = 612\text{ Pa} \cdot \exp\left\{\frac{l_{\text{sub}}}{R} \left(\frac{1}{273\text{ K}} - \frac{1}{253\text{ K}}\right)\right\}; \quad l_{\text{sub}} = 51\text{ kJ/mol}$$

$$p(295\text{ K}) = 612\text{ Pa} \cdot \exp\left\{\frac{l_f}{R} \left(\frac{1}{273\text{ K}} - \frac{1}{295\text{ K}}\right)\right\}; \quad l_f = 45\text{ kJ/mol}$$

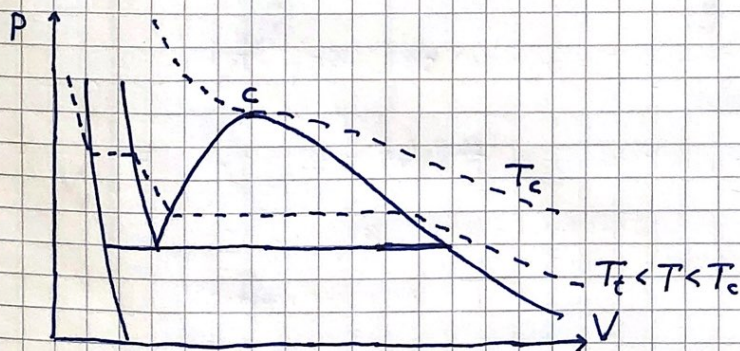
$$\Rightarrow \phi_i = 100\% \cdot 103.6\text{ Pa} / 2684.6\text{ Pa} \approx \underline{4\%}$$

8.4, 8.5 Fasediagram i 3D. Krittisk punkt

Koeksistenskurvene $p(T) \rightarrow$ Koeksistensflater $p(V, T)$
som videre kan projiseres på (p, V) -planet.



Isotermier:



Krittisk isotherm: $(\partial p / \partial V)_c = 0$; $(\partial^2 p / \partial V^2)_c = 0$ (sadelpunkt)

Med van der Waals tilstandsligning ($n=1 \text{ mol}$):

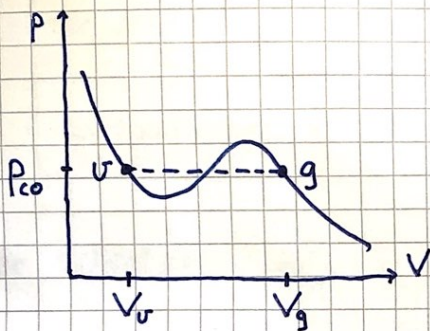
(80)

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

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

Ert kan exp. verdier for T_c og p_c brukes til å bestemme a og b .

vdW-isoterm for $T < T_c$:

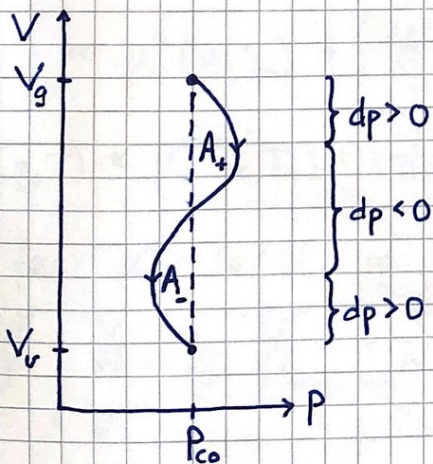


$p_{co} = p_{\text{likevektstrykket}}$

dp/dV er ufysisk

Maxwells konstruksjon for å fastlegge p_{co} : $G_r = G_g$ langs koeksistenslinjen (----) mellom g og r

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



$$\int_g^r Vdp = 0$$

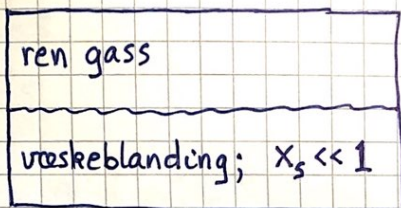
når $A_+ = A_-$

8.6-8.8 Faselikereakter for tynne oppløsninger

81

Antagelser:

- Kun litt løst stoff (molbrøk $x_s \ll 1$) og kun i væskefasen
- Ideell blanding: $\mu = \mu^\circ + k_B T \ln x$ (s. 73)
(OK viser eksperimenter)



(evt. rent fast stoff
og væske med løst stoff)

Før tilsats: $\mu_u^\circ(p_0, T_0) = \mu_g^\circ(p_0, T_0)$

Efter tilsats: $\mu_u(p, T, x) = \mu_g^\circ(p, T)$; $x = 1 - x_s$

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

$\Rightarrow$ vi kan linearisere (dvs rekkeutvikle til 1. orden)
i x_s , Δp og ΔT

$$\mu_u(p, T, x) = \mu_u^\circ(p, T) + k_B T \ln(1 - x_s)$$

$$\approx \mu_u^\circ(p_0, T_0) + \left(\frac{\partial \mu_u^\circ}{\partial p}\right)_0 \Delta p + \left(\frac{\partial \mu_u^\circ}{\partial T}\right)_0 \Delta T - k_B T_0 x_s$$

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

Fra før: $\mu^\circ = G/N$ og $dG = V dp - S dT$ (s. 71 og s. 43)

$$\Rightarrow \frac{\partial \mu^\circ}{\partial p} = \frac{V}{N} \quad \text{og} \quad \frac{\partial \mu^\circ}{\partial T} = -\frac{S}{N}$$

$$= v \quad = -s \quad (\text{volum og entropi pr partikkel})$$

$$\Rightarrow \underline{v_u \Delta p - s_u \Delta T - k_B T_0 x_s = v_g \Delta p - s_g \Delta T}$$

(82)

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

Antar (som før) $U_g \gg U_v$ og ideell gass

$$\Rightarrow U_g - U_v \approx U_g = V_g / N = k_B T_0 / p_0$$

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

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

$$S_g - S_v = \Delta S_f / N = L_f / T_0 N = n \cdot l_f / T_0 n N_A = l_f / T_0 N_A$$

$$(S_g - S_v) \Delta T = k_B T_0 x_s = R T_0 x_s / N_A$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta T / T_0 = (R T_0 / l_f) x_s}$$

der l_f = molar fordampingsvarme

Frysepunktnedsettelse:

Som ovenfor, med $l_f \rightarrow -l_{sm} = -$ molar smeltevarme

$$\Rightarrow \boxed{\Delta T / T_0 = -(R T_0 / l_{sm}) x_s}$$

Disse tre resultatene kalles Raoult's Lover

Eks 1: Sammenlign endring i kokepunkt og frysepunkt for vann.

$$\text{Løsn 1: } l_f / l_{sm} = (2272 \text{ J/g}) / (335 \text{ J/g})$$

$$T_0^f / T_0^{sm} = 373 \text{ K} / 273 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta T_{sm}}{\Delta T_k} = \left(\frac{T_0^{sm}}{T_0^f} \right)^2 \cdot \frac{l_f}{l_{sm}} \approx 3.6$$

Eks 2: Midlere frysepunkt i havet

(83)

Løsn 2: Mest NaCl, ca 35 g/L, 58.44 g/mol.

$\Rightarrow 0.60 \text{ mol NaCl pr L} \Rightarrow 1.20 \text{ mol ioner pr L (Na}^+ \text{ og Cl}^-)$

$\text{H}_2\text{O: (1000 g/L)/(18 g/mol) = 55.6 mol/L ; } l_{sm} = 6 \text{ kJ/mol}$

$\Rightarrow X_s = 1.20 / (55.6 + 1.20) = 0.021$

$\Rightarrow \Delta T = -RT_0^2 X_s / l_{sm} = -2.2 \text{ K} \Rightarrow T_{sm} = -2.2^\circ\text{C}$

Eks 3: Koke egg på fjellet

Fra s.6: $p(z) = p(0) \exp(-z/H)$ med $H = RT/mg \approx 8 \text{ km}$

hvis $T \approx 273 \text{ K}$ og $m = 0.029 \text{ kg/mol}$.

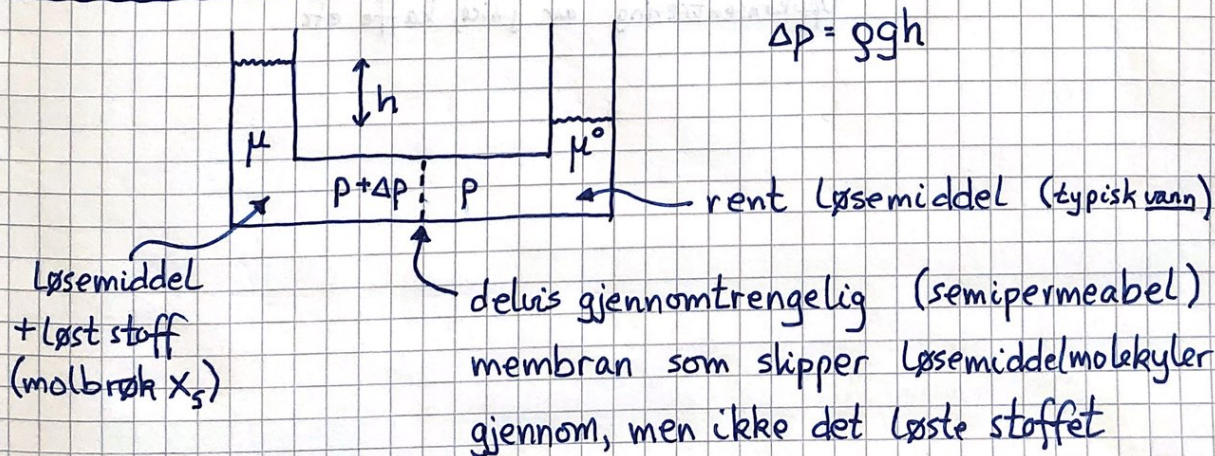
$z = 800 \text{ m} \Rightarrow p \approx 0.9 \text{ atm}$

Uten salt i kokevannet reduseres kokepunktet med

$\Delta T \approx RT^2 \Delta p / l_f p \approx 3 \text{ K}$ (med $T = 373 \text{ K}$, $l_f = 40 \text{ kJ/mol}$, $\frac{\Delta p}{p} = 0.1$)

Må tilsette salt til ionemolbrøk $X_s = |\Delta p/p| = 0.1$ for å redusere damptrykket til 0.9 atm ved 100°C , slik at eggene kokes ved 100°C . Krever ca 175 g salt pr liter vann, så like greit å koke eggene litt lengre enn hjemme.

8.11 Osmose



$\Rightarrow$ Netto transport av vannmolekyler fra høy konsentrasjon (rent vann) til lavere konsentrasjon (oppløsningen), inntil $\mu = \mu^\circ$

Likereftskriterium for Løsemiddelet:

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

Ideell blanding og linearisering gir:

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

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

$$\Rightarrow \boxed{\Delta p = \frac{nRT}{V}}$$

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

Anvendelser / Eksempler:

Ferskvannsproduksjon ved omvendt osmose av sjøvann	} øring?
Saltkraftverk der elver renner ut i saltvann	
Celler og cellevegger	
Planterøtters opptak av vann fra jorda	