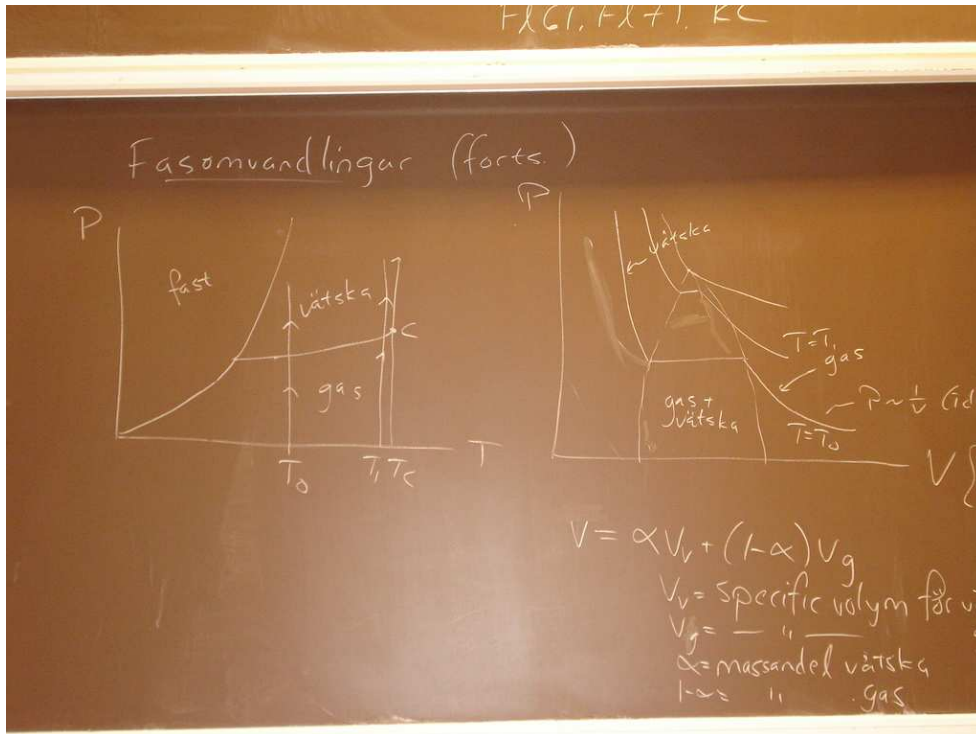


2007-09-20

Fasomvandlingar (fortsättning)



Figur 1.

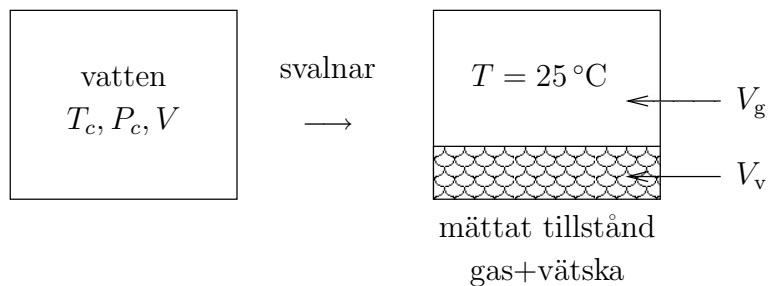
$$v = \alpha v_v + (1 - \alpha) v_g$$

där

- v_v = specifik volym för vätskan
- v_g = specifik volym för gasen
- α = massandel vätska
- $1 - \alpha$ = massandel gas

Tentauppgift 2006-08-30

Tät behållare, konstant volym.



Figur 2.

Hur stor volymsandel gas respektive vätska?

Konserverat: totala volymen V , totala massan m .

Ur tabell: $v_c = 0,003155 \text{ m}^3/\text{kg}$. Vid 25°C : $v_v = 0,001003 \text{ m}^3/\text{kg}$; $v_g = 43,36 \text{ m}^3/\text{kg}$

Massan konstant:

$$\frac{V}{v_c} = \frac{V_v}{v_v} + \frac{V_g}{v_g} =$$

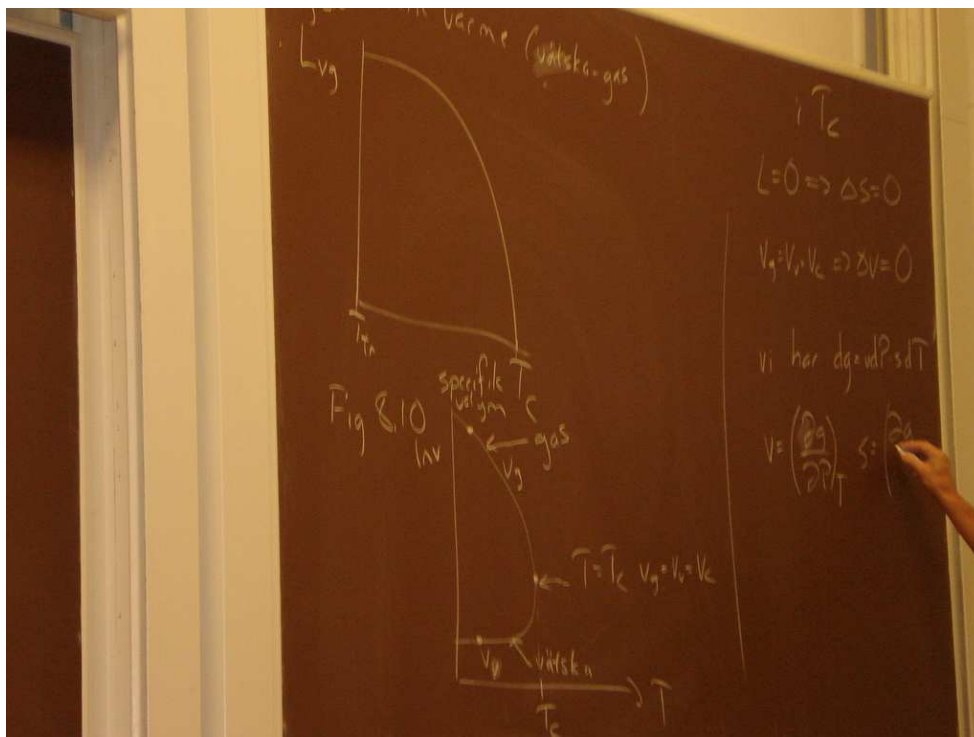
$$= \left[\frac{V_g}{V} = \text{volymandel gas} \right] = \frac{V_g}{v_g} + \frac{(V - V_g)}{v_v} = V_g \left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_v} \right) + \frac{V}{v_v}$$

$$V \left(\frac{1}{v_c} - \frac{1}{v_v} \right) = V_g \left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_v} \right)$$

$$\frac{V_g}{V} = \frac{\frac{1}{v_c} - \frac{1}{v_v}}{\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_v}} = 0,68$$

dvs 68% gas per volym.

Latent värme (vätska-gas)



Figur 3.

i T_c : $L = 0 \Rightarrow \Delta s = 0$

$$v_g = v_v = v_c \Rightarrow \Delta v = 0$$

Vi har $dg = v dP + s dT$

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T, \quad s = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P$$

Kontinuerlig fasövergång: första derivatan av fria energin är kontinuerlig.

T.ex. kritiska punkten gas/vätska.

metall \longleftrightarrow supraledare

paramagnet \longleftrightarrow ferromagnet

Diskontinuerlig fasövergång: diskontinuerlig i första derivatan.

T.ex. fast \longleftrightarrow gas,

fast \longleftrightarrow vätska,

vätska \longleftrightarrow gas (ej i T_c),

olika kristallstrukturer.

Varför ingen kritisk punkt i fast \longleftrightarrow vätska? Entropin måste ändras. Fast ämne mer ordnat.

Kritiska punkten

Figur 4.

om $P \sim 1/V$ på isoterm: ideal gas.

I kritiska punkten: inflektionspunkt:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 \Rightarrow \text{isoterma kompressibiliteten } \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_c} \rightarrow \infty$$

Systemet är "oändligt" känsligt för tryckförändringar. Stora täthetsfluktuationer.

"Kritisk opalescens" (Lab T7).

Ideal gas:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} < 0$$

aldrig $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) = 0$. Ideal gas kan inte beskriva kritiska punkten.

van der Waals tillståndsekvation

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

(v molar volym):

$v - b$: effektiv volym, där b karakteriserar molekylens storlek (molekyl-molekyl repulsion vid små avstånd).

$-a/v^2$: negativt bidrag till trycket, p.g.a. attraktion på långa avstånd.

a, b bestäms empiriskt, genom experiment. Olika för olika gaser.

Isotemer för van der Waals tillståndsekvation:

Figur 5.

$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) > 0 \Leftrightarrow$ ökad volym med ökat tryck, ofysikaliskt.

Figur 6.

Vi kräver $g_1 = g_2$ för fasjämvikt. $dg = v dP - s dT = v dP$ på isoterm.

$$g_1 = g_2 + \int_{\gamma:2 \rightarrow 1} v dP = g_2 + A_2 - A_1$$

Vi behöver $A_2 = A_1$ för att få $g_1 = g_2$. Maxwells areakonstruktion.

Uppgift 3 från tenta den 2003–12–17

grafit \leftrightarrow diamant (två olika kristallstrukturer för kol).

Gibbs fria energi	g	grafit	diamant
		0	2867,8 J/mol
Spec. volym	v	$444 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$	$284 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$
	κ_T

a) grafit stabil, varför? g lägre för grafit.

b) vid $T = 25^\circ\text{C}$ bestäm $v = v(P)$.

Vi har

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Vid konstant temperatur

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow dV = -V \kappa_T dP$$

$$\frac{dV}{V} = -\kappa_T dP$$

$$\ln V = -\kappa_T P + \text{konstant}$$

$$V = c e^{-\kappa_T P}$$

Vid $P = P_0$ har vi $V = V_0 = c e^{-\kappa_T P_0}$:

$$V = V_0 e^{-\kappa_T (P - P_0)}$$

c) bestäm $g(P)$ vid $T = \text{konstant}$.

$$dg = v dP - s dT = v dP = v_0 e^{-\kappa_T (P - P_0)} dP$$

$$g = \text{konstant} + v_0 e^{+\kappa_T P_0} \frac{e^{-\kappa_T P}}{-\kappa_T}$$

$$g = c - \frac{v_0}{\kappa_T} e^{-\kappa_T (P - P_0)}$$

$$g(P = P_0) = g_0 \Rightarrow g_0 = C - \frac{v_0}{\kappa_T}$$

$$g = g_0 + \frac{v_0}{\kappa_T} \left(1 - e^{-\kappa_T (P - P_0)} \right)$$

d) hur högt tryck för grafit till diamant?

$$g_{\text{diamant}} = g_{\text{grafit}}$$

$$\dots \Rightarrow P = 1,5 \cdot 10^9 \text{ Pa}$$