

Räkneövning 8 : 5.29, 5.35, 5.36, 5.39

5.29 Aluminiumsilikat (Al_2SiO_5) har tre kristallina faser: (kyanit, andalusit, sillimanit.) som förekommer i naturen under olika tryck & temperatur. Kommentera vad detta innebär, i.m.f. med grafit/diamant

a) Argumentera utifrån tabell (s.404) varför kyanit är mest stabil vid 298 K oavsett tryck.

298 K, 1 bar: kyanit har lägst Gibbs fria energi
→ mest stabil

Andra tryck?

Termodynamiska identiteten för G: (eq. 5.23)

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN = \left\{ T, N \text{ const.} \right\} =$$

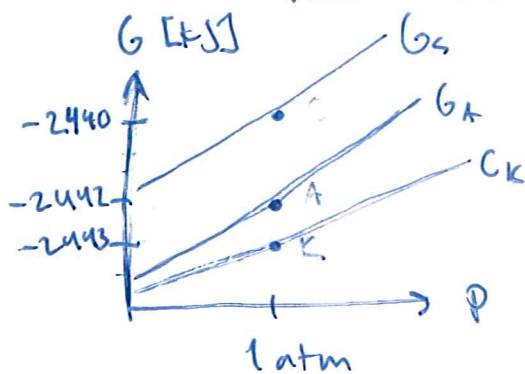
↑
kristallin, reversibel, inget extra arbete

$$= VdP$$

$$\Rightarrow G \approx G_0 + V_0 (P - P_0)$$

↑
värden vid $T_0 = 298 \text{ K}$

Volymändringen för fasta material är liten vid ändrat tryck



Lutningen är volymen vid $T_0 = 298 \text{ K}$,
och $V_{0,K} < V_{0,S} < V_{0,A}$

• För tryck > 1 atm kommer linjerna aldrig korsas → kyanit är mest stabil

Skillnaden mellan två faser: a & b:

$$\Delta G(T_2) = G_a(T_2) - G_b(T_2) =$$

$$= G_a(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} S_a(T) dT - G_b(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} S_b(T) dT =$$

$$= \Delta G(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T) dT$$

c) Antag att ΔS är oberoende av T och bestäm temperaturintervallen då K, S, resp. A är mest stabila (1 atm).

$$\Delta G(T_2) = \Delta G(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T) dT =$$

$$= \Delta G(T_1) - \Delta S (T_2 - T_1) \quad (1)$$

Fasövergångar sker där $G_a(T) \neq G_b(T)$ korsar varandra $\rightarrow \Delta G(T) = 0$

Lös ut T_2 ur (1): där $\Delta G(T_2) = 0$

$$T_2 = T_1 + \frac{\Delta G(T_1)}{\Delta S}$$

Möjliga fasövergångar:

K \rightarrow A: Temperatur vid övergång!

$$T_{K \rightarrow A} = T_0 + \frac{G_{0,A} - G_{0,K}}{S_{0,A} - S_{0,K}} =$$

$$= 298 \text{ K} + \frac{2442,66 \cdot 10^3 \text{ J} - (-2443,88) \cdot 10^3 \text{ J}}{93,22 \text{ J/K} - 83,81 \text{ J/K}} = 428 \text{ K}$$

For leden faserna

$$\Delta S(T_2) = \Delta S(T_1) + \Delta C \ln \frac{T_2}{T_1} = \{ \Delta C = 0 \} = \Delta S(T_1)$$

$\Rightarrow \Delta S$ oförändrad med T

Stämmer detta med tabell värdena? för våra beräknade T_2 ?

	T_2 [K]	$\Delta S(T_1)$ [J/K]	$\Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ [J/K]	$\Delta S(T_2)$ [J/K]	avvikelse
$K \rightarrow A$	428	9,41	0,37	9,78	4%
$K \rightarrow S$	533	12,3	1,63	13,93	13%
$A \rightarrow S$	876	2,89	6,94	9,83	67%

Ok!

Nja...
ingen
inte så
värt

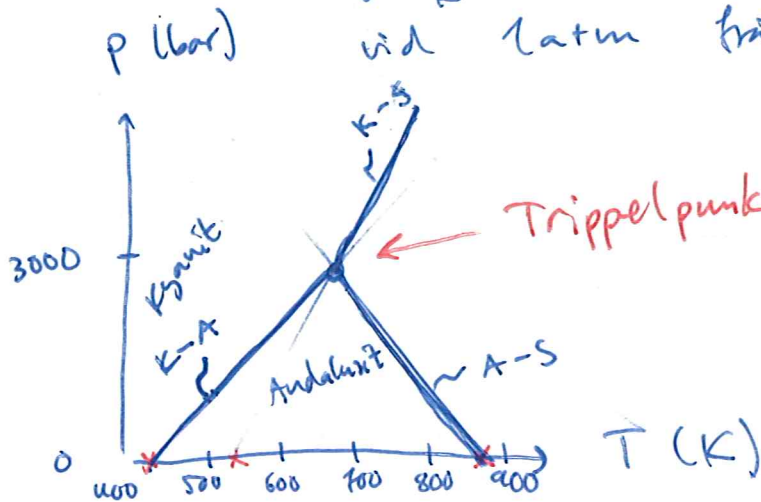
Inte ok!
Värdet på $T_{A \rightarrow S}$
är antagligen fel
 \rightarrow Behöver $C(T)$
för hela intervallet

Koexistenskurorna kan approximeras m. räkta

linjer:

$$P(T) = P_0 + \frac{dP}{dT} (T - T_0)$$

känd punkt längs kurran
vi kan använda övergångstemperaturen
vid latet från 5.29!



OBS! Flar mutas $\Delta S = \text{const.}$ vilken ju
inte alltid stämmer så bra, fasdiagrammet
stämmer noggrannare inte exakt, men ger
kvalitativ information om fasövergångarna.

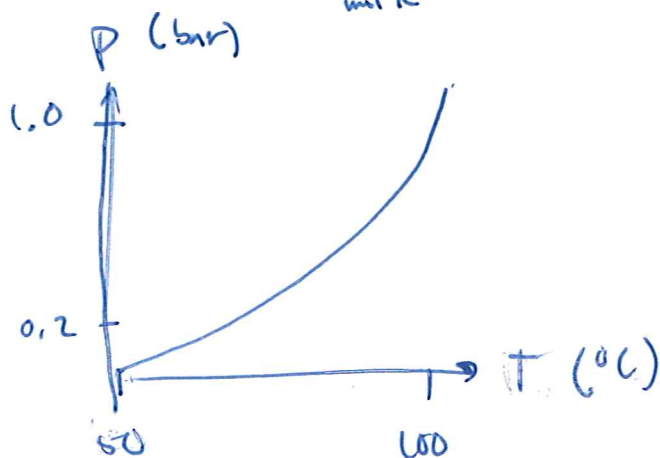
B.36 Effekt av höjd på kokande vatten

- a) Använd fig 5.11 (s.167) och ångtrycks ekv.
för att rita ångkurvan mellan 50°C och 100°C .

$$P = P_0 e^{-\frac{L}{RT}} \quad \text{måste bestämma } P_0!$$

Fig 5.11 : $T = 100^\circ\text{C}$, $L = 40.66 \text{ kJ/mol}$, $P = 1.013 \text{ bar}$

$$P_0 = P e^{-\frac{L}{RT}} = 1.013 \text{ bar} \exp\left(\frac{40660 \text{ J/mol}}{8.315 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 373 \text{ K}}\right) = 500 \text{ kbar}$$



- b) Uppskatta kokpunkter på olika höjder

$$\text{Lös ut } T: T = \frac{L}{R \ln P/P_0} = \frac{L}{R \ln \frac{P_0}{P}}$$

Tryck som funktion över havet: (uppg 1.16):

$$P(z) = 1 \text{ atm} \cdot e^{-\frac{mgz}{RT}}$$

Kebnekaise (2097 m), $P = 0.78 \text{ bar}$, $T = 93^\circ\text{C}$

Mt. Everest (8848 m), $P = 0.35 \text{ bar}$, $T = 72^\circ\text{C}$

5.29)

Aluminiumsilikat (Al_2SiO_5) har tre kristallina faser: kyanit, andalusit, sillimanit. Förekommer alla i naturen men är stabila under olika tryck & temperatur.

(a) Argumentera utifrån tabell (s. 904) varför kyanit är mest stabil vid 298 K oavsett tryck.

298 K, 1 bar \rightarrow kyanit har lägst ~~fri~~ fria energi!

Ändra tryck?

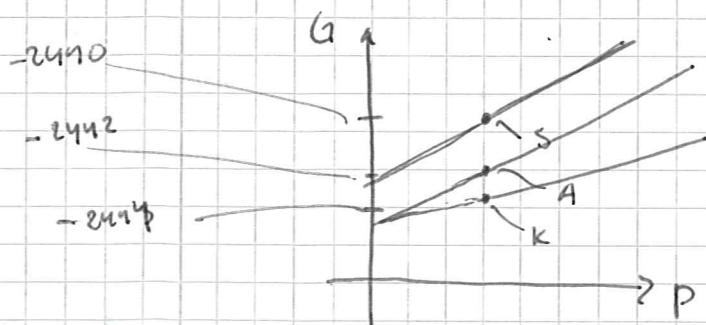
$$dG = VdP - SdT + \mu dN$$

konst T, N

värden vid 1 atm, 298 K

$$dG = VdP, \quad G = G_0 + V(P - P_0)$$

V kan tas som konstant (lika förändring i fast ämne när vi \rightarrow trycket)



Linjerna ges av V, kyanit har minst

V \Rightarrow minst lutning.

Linjerna kommer aldrig kors för större P.

Små P?

$$K: 44.09 \text{ cm}^3$$

$$A: V = 51.53$$

$$S: V = 49.90$$

$$\text{För 0 bar: } dP = -1 \text{ bar}$$

$$\begin{aligned} \text{Kyanit: } G &= G(1 \text{ bar}) + 44.09 \text{ cm}^3 \cdot (-1 \text{ bar}) \\ &= -2443.86 \text{ kJ} + \underbrace{44.09 (10^{-2} \text{ m})^3 \cdot 10^5 \text{ Pa}}_{44.09 \cdot 10^{-6} \cdot 10^5 \text{ m}^3 \cdot \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} \\ &\quad \text{Fel!} \rightarrow = 4.409 \text{ Nm} = 0.0044 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\text{Andalusit } dG = VdP = 51.53 \text{ cm}^3 \cdot (-1 \text{ bar})$$

$$= -51.53 (10^{-2} \text{ m})^3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$= -51.53 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$= -5.153 \text{ Nm} = -0.005153 \text{ kJ/mol}$$

Räddar inte för att göra andalusit mer stabil.
 $-2442 - 0.005153 \text{ kJ} > -2444.7 \text{ kJ}$

(C)

Bestäm de temperaturintervall där kvant, andalusit
resp. sillmant är mest stabila. ($P = 1 \text{ bar}$)

$$\Delta G(T_2) = \Delta G(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT = \Delta G(T_1) - \Delta S \cdot (T_2 - T_1) \quad (1)$$

Fasövergång vid T_2 ~~ett~~ om $G_A(T_2) = G_B(T_2)$, dvs $\Delta G(T_2) = 0$

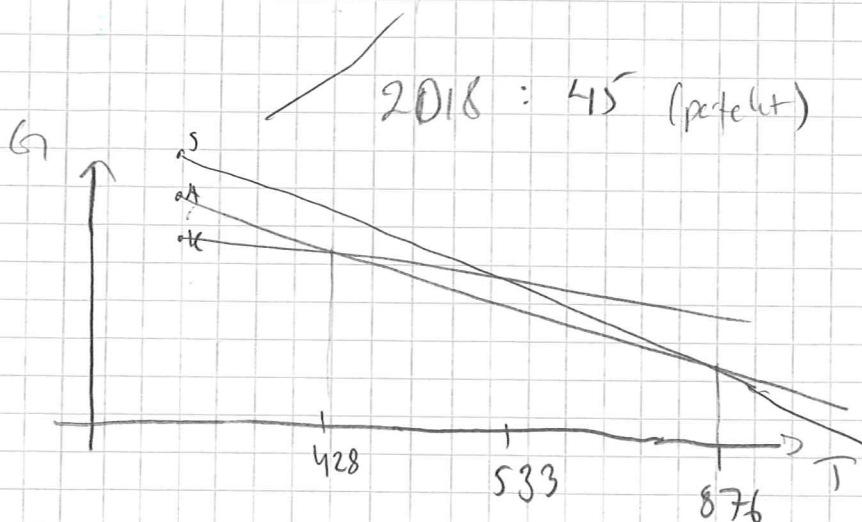
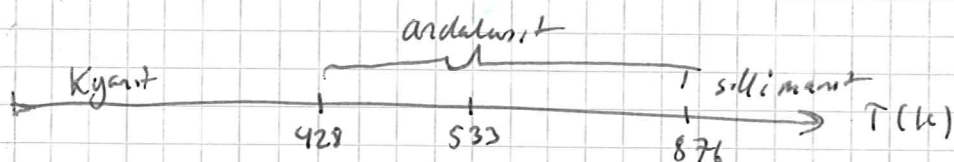
Sätter $\Delta G(T_1) - \Delta S(T_2 - T_1) = 0$
Lös ut T_2 vilket:

$$T_2 = T_1 + \frac{\Delta G(T_1)}{\Delta S}$$

Kvant — Andalusit: $T_2 = 298 \text{ K} + \frac{(-2443,88 - (-2442,66)) \cdot 10^3}{83,81 - 93,22} \text{ K}$
 $= 429 \text{ K}$

P.d.v. kvant — sillmant: $T_2 = 533 \text{ K}$

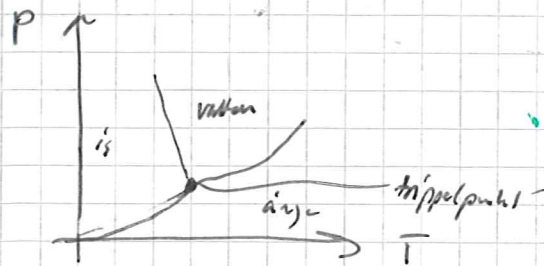
andalusit — sillmant: $T_2 = 876 \text{ K}$



5.39/

(Beräkna lutningen för koexistenskurvorna för systemet i föregående uppgift.) Rita fasediagrammet och bestäm T & P för trippelpunkten.

Exempel
fasediagram:
Vatten:



På koexistenskurvor $G_1 = G_2$

Byt 1 & 2 mot K, S

Vi rör oss längs kurvan $dh_1 = dh_2$

$$-S_1 dT + V_1 dP = -S_2 dT + V_2 dP$$

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

$$\left(= \frac{L}{TDV} \right)$$

Clausius-Clapeyron

smältreler: ångbildningsvärme

Lutningen på kurvan

1:a approximation

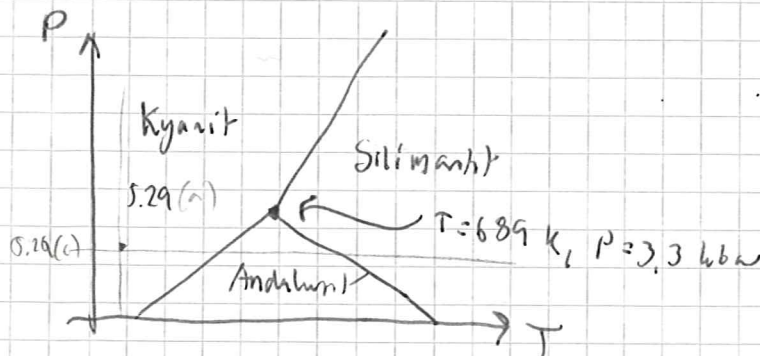
$$P \approx \frac{dP}{dT} (T - T_0) + P_0 =$$

$$= \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} (T - T_0) + P_0$$

$$P = kT + m$$

$$"y = kx + m"$$

$P_0 = 1 \text{ bar}$, $T_0 = 298 \text{ K}$, S_2, S_1, V_2, V_1 hittar i tabellen



(exp. 100 K högre
500 bar högre)

S. 36

S. 167

- (a) Använd data från fig S.11 och och elev. från föregående upps. för att rita ångtryckskurva mellan 50°C & 100°C.

$$P = P_0 e^{-\frac{L}{RT}}$$

Måste bestämma P_0 !

Från S.11: $T = 100^\circ\text{C}$, $L = 40,66 \text{ kJ/mol}$, $P = 1,013 \text{ bar}$

↑

$$P_0 = P e^{\frac{L}{RT}} = 1,013 \text{ bar} \cdot \exp\left(\frac{40660 \text{ J/mol}}{8,317 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 373 \text{ K}}\right) = 500 \text{ kbar}$$

Alltså $P(T) = 500 \text{ kbar} \cdot \exp\left(\frac{-40660 \text{ J/mol}}{RT}\right)$

gäller i ett (litet) intervall

Rita DO IT

- (b) Uppskatta kokpunkten på olika höjder.

Lös ut T :

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{L}{RT} \Rightarrow T = -\frac{L}{R \ln P/P_0} = \frac{L}{R \ln \frac{P_0}{P}}$$

$$L = 40,66 \text{ kJ/mol}$$

$$R = 8,317 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$P_0 = 500 \text{ kbar}$$

P ges som funktion av höjd över havet i upps. 1.16

$$(P(z) = 1 \text{ atm} \cdot e^{-\frac{mgz}{RT}})$$

Plats	Höjd över havet (m)	P (atm)	Kokpunkt ($^\circ\text{C}$)
Kebonckaise (N)	2000 2047	0.78	93
La Paz	3600	0.65	88
La Rinconada	5100	0.55	84
Mt Everest	8848	0.35	72
Mölleby	171 m	0.98	99,4

4.38 "för högt"

"No water or oxygen"
4.28

3.88
"lite högt nog"

8. Fasomvandlingar i enkomponentsystem

Faser, fasstabilitet och fasdiagram; fasomvandlingar och Clausius-Clapeyrons ekvation; van der Waals tillståndsekvation.

Avsnitt: 5.3

Läs och begrunda

Ett ämne kan befinna sig i olika faser: fast, flytande och gasfas. Vid ett givet tryck och given temperatur gäller att den fas som har lägst värde på Gibbs fria energi är termodynamiskt stabil. Detta kan åskådliggöras i ett fasdiagram. Jämvikt mellan två faser α och β bestäms av villkoret att kemiska potentialen (Gibbs fria energi per mängd ämne) ska vara lika för de två olika faserna

$$\mu_\alpha(P, T) = \mu_\beta(P, T)$$

Ändringen av Gibbs fria energi som funktion av tryck och temperatur kan erhållas med hjälp av relationerna

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V \quad \text{och} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S$$

eller uttryckt med hjälp av kemisk potential

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v \quad \text{och} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s$$

där små bokstäver betecknar storheter per mängd ämne.

Då två faser står i jämvikt med varandra säger man att de koexisterar. Motsvarande kurvor i fasdiagrammet kallas för koexistenskurvor och deras lutning ges av Clausius-Clapeyrons ekvation

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{\alpha\beta}}{T\Delta v}$$

där $L_{\alpha\beta}$ är omvandlingsvärmets (entalpiändringen) vid övergång från fas α till fas β och där $\Delta v = v_\beta - v_\alpha$.

Sambandet mellan P , T och V kallas för systemets tillståndsekvation. Det finns inget generellt analytiskt uttryck för ett systems tillståndsekvation. Gaser kan approximeras med hjälp av ideala gaslagen

$$PV = NkT$$

om växelverkan mellan molekyler kan försummas. För system där man önskar studera täta gaser och inkludera vätske-gas området måste ideala gaslagen generaliseras. Van der Waals tillståndsekvation

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT$$

8. Fasomvandlingar i enkomponentsystem

Faser, fasstabilitet och fasdiagram; fasomvandlingar och Clausius-Clapeyrons ekvation; van der Waals tillståndsekvation.

Avsnitt: 5.3

Läs och begrunda

Ett ämne kan befinna sig i olika faser: fast, flytande och gasfas. Vid ett givet tryck och given temperatur gäller att den fas som har lägst värde på Gibbs fria energi är termodynamiskt stabil. Detta kan åskådliggöras i ett fasdiagram. Jämvikt mellan två faser α och β bestäms av villkoret att kemiska potentialen (Gibbs fria energi per mängd ämne) ska vara lika för de två olika faserna

$$\mu_{\alpha}(P, T) = \mu_{\beta}(P, T)$$

Ändringen av Gibbs fria energi som funktion av tryck och temperatur kan erhållas med hjälp av relationerna

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V \quad \text{och} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S$$

eller uttryckt med hjälp av kemisk potential

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v \quad \text{och} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s$$

där små bokstäver betecknar storheter per mängd ämne.

Då två faser står i jämvikt med varandra säger man att de koexisterar. Motsvarande kurvor i fasdiagrammet kallas för koexistenskurvor och deras lutning ges av Clausius-Clapeyrons ekvation

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{\alpha\beta}}{T\Delta v}$$

där $L_{\alpha\beta}$ är omvandlingsvärmets (entalpiändringen) vid övergång från fas α till fas β och där $\Delta v = v_{\beta} - v_{\alpha}$.

Sambandet mellan P , T och V kallas för systemets tillståndsekvation. Det finns inget generellt analytiskt uttryck för ett systems tillståndsekvation. Gaser kan approximeras med hjälp av ideala gaslagen

$$PV = NkT$$

om växelverkan mellan molekylerna kan försummas. För system där man önskar studera täta gaser och inkludera vätske-gas området måste ideala gaslagen generaliseras. Van der Waals tillståndsekvation

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT$$

Termodynamik och statistisk fysik: Räkneövning 8 - Fasomvandlingar i enkomponentsystem

Anders Lindman

September 26, 2016

Den här räkneövningen behandlar

- Fasövergångar
- Fasdiagram
- Clausius-Clapeyrons relation

och det centrala för allt detta är Gibbs fria energi.

b)

Fråga:

Nu ska vi titta på hur G ändras med avseende på temperaturen.

Visa att temperaturberoendet på skillnaden i G mellan två faser $\Delta G = G_2 - G_1$ ges av

$$\Delta G(T_2) = \Delta G(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T) dT$$

Vidare så argumentera varför vi kan anta att $\Delta S(T) \approx \Delta S$ för fasta material.

Lösning:

Återigen använder vi oss av den termodynamiska identiteten för Gibbs fria energi

$$dG = VdP - SdT + \mu dN$$

Håller vi allt utom temperaturen konstant ges förändringen i G av

$$dG = -S(T)dT$$

där vi antar att S beror på T .

Integrerar vi detta uttryck från T_1 till T_2 får vi uttrycket

$$G(T_2) - G(T_1) = - \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT$$

vilket beskriver G 's temperaturberoende för en fas.

För att få skillnaden mellan två faser ΔG subtraherar vi detta uttrycket för ena fasen från den andra enligt

$$\begin{aligned} \Delta G(T_2) &= G_2(T_2) - G_1(T_2) = G_2(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} S_2(T) dT - G_1(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} S_1(T) dT \\ &= \Delta G(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T) dT \end{aligned}$$

Vidare så argumenterar vi nu för att ΔS kan antas vara konstant.

Förändringen i S ges av

$$dS = \frac{C}{T} dT$$

där C är värmekapaciteten.

Ett fast material bestående N atomer kan approximeras med en Einsteinkristall med $3N$ oscillatorer vars värmekapacitet ges av

$$C = 3Nk$$

c)

Fråga:

Antag att $\Delta S(T)$ är oberoende av T .

Bestäm de temperaturintervall där Kyanit, Adamantit och Sillimantit är mest stabila, förutsatt att $P = 1$ bar.

Andalusit

Lösning:

Givet $\Delta S(T) = \Delta S$ kan vi skriva om uttrycket från b) till

$$\Delta G(T_2) = \Delta G(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT = \Delta G(T_1) - \Delta S(T_2 - T_1)$$

Om vi nu antar att en fasövergång sker vid T_2 (kemisk jämvikt) så gäller att

$$\Delta G(T_2) = 0$$

Vi kan då bestämma T_2 enligt

$$T_2 = T_1 + \frac{\Delta G(T_1)}{\Delta S}$$

Med den här formeln kan vi nu bestämma T vid de olika övergångarna (Visa i tabellen vad de olika termerna motsvarar).

Kyanit-Andalusit: $T = 428$ K

Kyanit-Sillimantit: $T = 533$ K

Andalusit-Sillimantit: $T = 876$ K

Detta ger

Kyanit: $T \leq 428$ K

Andalusit: $428 \text{ K} \leq T \leq 876 \text{ K}$

Sillimantit: $876 \text{ K} \leq T$

>

Uppgift 5.39

(Denna uppgift hör ihop med 5.29 och gör den därför innan 5.35).

Fråga:

Beräkna koexistenskurvorna för systemet i föregående uppgift.

Rita upp fasdiagrammet samt bestäm T och P för trippelpunkten.

Lösning:

Rita schematisk bild av fasdiagram P vs. T

En koexistenskurva är en gräns i fasdiagrammet där faserna 1 och 2 har

$$G_1 = G_2$$

Om vi rör oss längs kurvan genom att öka temperaturen med dT och trycket med dP får vi

$$dG_1 = dG_2$$

med termodynamiska identiteten för G får vi

$$-S_1 dT + V_1 dP = -S_2 dT + V_2 dP$$

Skriver vi om får vi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Om vi antar att processen är kvastistatisk så gäller att $T\Delta S = Q$.

Då ekvationen beskriver en fasövergång motsvaras Q av det latent värmets för fasövergången L .

Således kan ekvation också skrivas som

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

Detta uttryck kallas för Clasius-Clapeyrons relation. *(Harlels på lektion)*

Vi kan nu använda den första varianten av ekvationen för att bestämma koexistenskurvorna och därmed fasdiagrammet.

Vi använder värden från tabellen för att bestämma lutningen på koexistenskurvorna.

Detta kommer antagligen ge fel värden då vi såg i föregående uppgift att $\Delta S =$ konstant inte alltid var en så bra approximation.

Uppgift 5.35

Fråga:

Använd Clausius-Clapeyrons ekvation

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

för att härleda ångtrycksekvationen

$$P = \text{konstant} \cdot e^{-L/RT}$$

som beskriver koexistenskurvan mellan två faser där den ena är en gas (ångtrycket är det tryck då gasfasen är i jämvikt med vätskefas eller fast fas).

Vi kan anta L är konstant vilket är rimligt över ett litet intervall.

Eftersom den ena fasen är en gas och vi antar att vi är långt ifrån den kritiska punkten är det rimligt att försumma volymen av den andra fasen och då kan ΔV ges av ideala gaslagen.

Lösning:

Från den ideala gaslagen får vi att

$$V = \frac{RT}{P}$$

Antar vi att $\Delta V = V_g$ och sätter in i Clausius-Clapeyrons relation får vi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{LP}{RT^2}$$

Skriv om så att P står i vänsterledet och T i högerledet.

$$\frac{dP}{P} = \frac{L}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Under ett litet tryck- och temperaturintervall kan L antas vara konstant och beror därav ej på T och P (Ex vatten 8% förändring från 25 °C till 100 °C).

Integrera bägge sidor

$$\ln P = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{konstant}$$

Lös ut P vilket ger

$$P = e^{-L/RT} \cdot \text{konstant} = P_0 e^{-L/RT}$$

Detta är trycket då vatten och ånga befinner sig i jämvikt och kallas ångtrycket.

b)

Fråga: Uppskatta kokpunkten för vatten vid ett antal olika platser (uppgift 1.16) genom att läsa kurvan baklänges.

Förklara varför det tar längre tid att koka nudlar när du campar in bergen.

Lösning: Vi har följande fyra berg.

Table 4:

Berg	Höjd över havet (m)	P (bar)	Kokpunkt (°C)
Mt. Ogden (Utah)	1430	0.85	95
Mt. Leadville (Colorado)	3090	0.70	90
Mt. Witney (Kalifornien)	4420	0.60	86
Mt. Everest (Tibet/Nepal)	8850	0.35	73

Man kan läsa ur figuren vilket temperatur som motsvarar ett visst ångtryck.

Det tar längre tid att koka nudlar eftersom vattnet inte är lika varmt när det kokar.