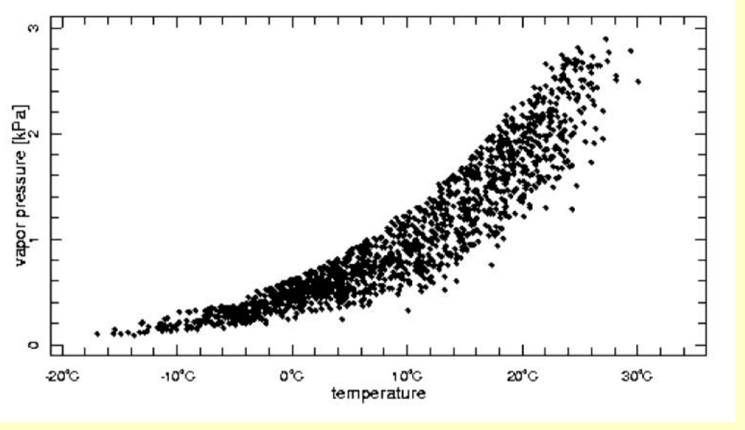
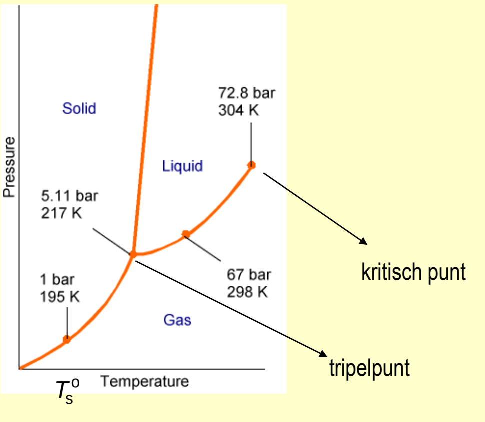
Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

inleiding



Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

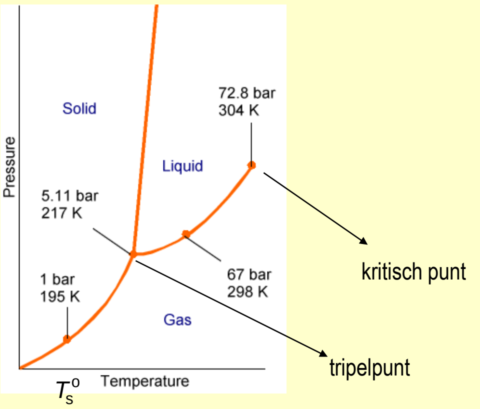
het fasendiagram (CO_2)



Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

het fasendiagram (CO_2)

- $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$
- vrijheidsgraden



Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

de Clapeyron vergelijking 1

bij fysisch evenwicht tussen fasen *a* en *b* geldt

$$\mu_{A,\alpha} = \mu_{A,\beta}$$

variaties van T en p *langs de evenwichtslijn* voldoen aan

$$d\mu_{A,\alpha} = d\mu_{A,\beta}$$

$$-S_{m,\alpha}dT + V_{m,\alpha}dp = -S_{m,\beta}dT + V_{m,\beta}dp$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,\alpha} - S_{m,\beta}}{V_{m,\alpha} - V_{m,\beta}} = \frac{1}{T}\frac{H_{m,\alpha} - H_{m,\beta}}{V_{m,\alpha} - V_{m,\beta}}}$$

De Clapeyron vergelijking is algemeen geldig

Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

de Clapeyron vergelijking 2

Evenwicht ($\alpha \mid \beta$)	ΔH
s|l	molaire smeltwarmte
s|g	molaire sublimatiewarmte
l|g	molaire verdampingswarmte

Teken van dp/dT bepaald door $V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}$

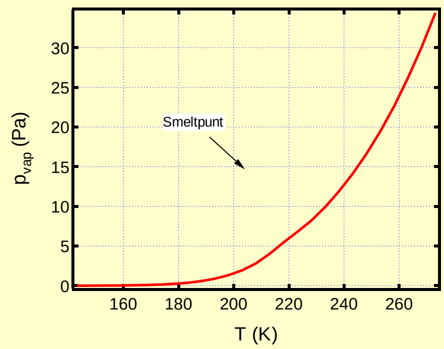
- l|g en s|g: steeds stijgend
- s|l: doorgaans stijgend

$\alpha \mid \beta$	ΔH(kJ/mol)	ΔV(ml/mol)
s|l	6.2	1.6
s|g	51.1	818000
l|g	43.9	818000

smeltlijn bijzonder steil!

Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

de Clausius-Clapeyron benadering (s|g *en* l|g)



Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

de Clausius-Clapeyron benadering (s|g en l|g)

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T}\frac{\Delta H_m}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}}}$$

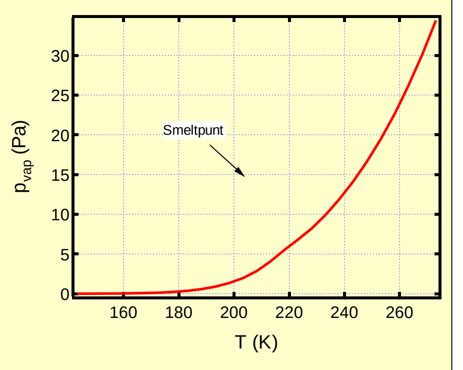
- $V_{m,\beta} - V_{m,\alpha} \cong V_{m,\beta}$
- $V_{m,\beta} = \dfrac{RT}{p}$

$$\boxed{\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}}$$

- ΔH_m constant

$$\boxed{\ln\frac{p}{p^o} = -\frac{\Delta H_m}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^o}\right)}$$

$$p = p^o \exp\left(-\frac{\Delta G^o(T)}{RT}\right)$$



Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

de Clausius-Clapeyron benadering (s|g en l|g)

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T}\frac{\Delta H_m}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}}}$$

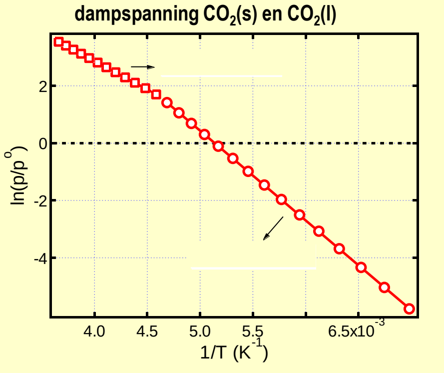
- $V_{m,\beta} - V_{m,\alpha} \cong V_{m,\beta}$
- $V_{m,\beta} = \dfrac{RT}{p}$

$$\boxed{\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}}$$

- ΔH_m constant

$$\boxed{\ln\frac{p}{p^o} = -\frac{\Delta H_m}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^o}\right)}$$

$$p = p^o \exp\left(-\frac{\Delta G^o(T)}{RT}\right)$$



Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

de Clausius-Clapeyron benadering (s|g *en* l|g)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T}\frac{\Delta H_m}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}}$$

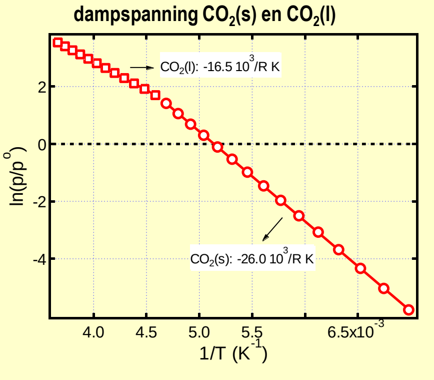
- $V_{m,\beta} - V_{m,\alpha} \cong V_{m,\beta}$
- $V_{m,\beta} = \dfrac{RT}{p}$

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$

- ΔH_m constant

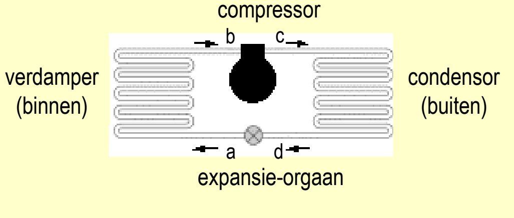
$$\ln\frac{p}{p^\circ} = -\frac{\Delta H_m}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ}\right)$$

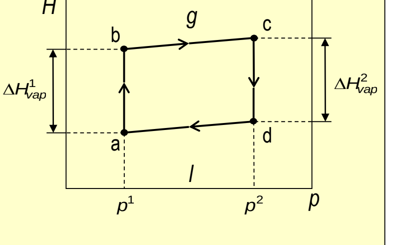
$$p = p^\circ \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}\right)$$



Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

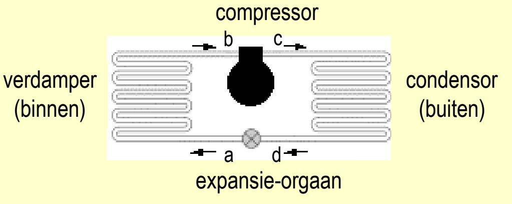
de koelkringloop

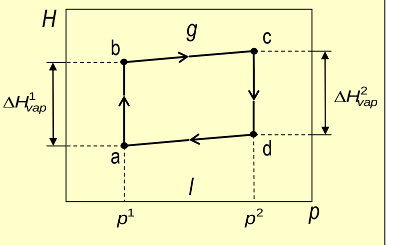




Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

de koelkringloop

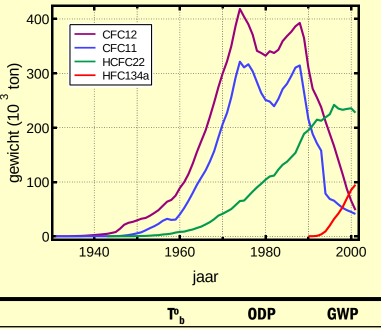




naam		T^o_b	ODP	GWP	AL
CFC-11	$CFCl_3$	23.8			50
CFC-12	CF_2Cl_2	-29.8			102
HCFC-22	CHF_2Cl	-40.8			12

Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

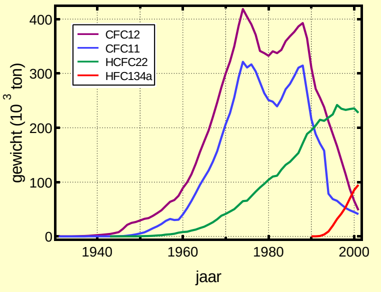
de koelkringloop



naam		T^o_b	ODP	GWP	AL
CFC-11	$CFCl_3$	23.8			50
CFC-12	CF_2Cl_2	-29.8			102
HCFC-22	CHF_2Cl	-40.8			12
HFC-134a	C_2H_5F	-26.5			14

Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

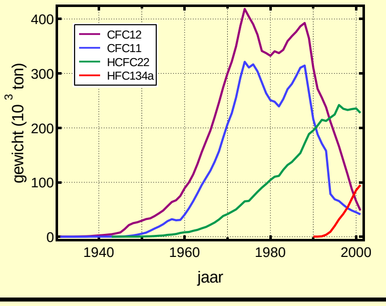
de koelkringloop



naam		T^o_b	ODP	GWP	AL
CFC-11	$CFCl_3$	23.8	1.0		50
CFC-12	CF_2Cl_2	-29.8	1.0		102
HCFC-22	CHF_2Cl	-40.8	0.05		12
HFC-134a	C_2H_5F	-26.5	0		14

Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

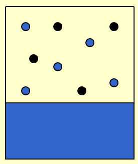
de koelkringloop



naam		T^o_b	ODP	GWP	AL
CFC-11	$CFCl_3$	23.8	1.0	4000	50
CFC-12	CF_2Cl_2	-29.8	1.0	8500	102
HCFC-22	CHF_2Cl	-40.8	0.05	1780	12
HFC-134a	C_2H_5F	-26.5	0	1200	14

Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

reëel l | g evenwicht



druk op vloeistof (p_{tot}) ≠ dampdruk (p_{damp})

$$\mu_i^{gas}(p_{damp}) = \mu_i^{vloeistof}(p_{tot})$$

• geen inert gas: $\mu_i^{gas}(p^*) = \mu_i^{vloeistof}(p^*)$

• toevoegen inert gas

$$\mu_i^g(p_{damp}) = \mu_i^g(p^*) + \int_{p^*}^{p_{damp}} V_m^g dp \qquad \mu_i^l(p_{tot}) = \mu_i^l(p^*) + \int_{p^*}^{p_{tot}} V_m^l dp$$

$$\boxed{p_{damp} \cong p^* \exp\left(V_m^l (p_{tot} - p^*)/RT\right) \cong p^* \exp(V_m^l/V_m^g)}$$

H_2O: $V_m^l/V_m^g \cong 0.018/24 \Rightarrow p_{damp} = 1.0008 \times p^*$

Fasenevenwicht bij mengsels

de fasenregel

fase (p)

homogeen deel v.e. systeem gescheiden door fasegrenzen

component (c)

onafhankelijke chemische species

• chemische relaties
• materiaalbalans
• neutraliteitsvoorwaarde

variantie (f)

aantal onafhankelijke intensieve variabelen

Fasenevenwicht bij mengsels

de fasenregel

fase (p)	**component (c)**	**variantie (f)**
homogeen deel v.e. systeem gescheiden door fasegrenzen	onafhankelijke chemische species • chemische relaties • materiaalbalans • neutraliteitsvoorwaarde	aantal onafhankelijke intensieve variabelen

aantal intensieve variabelen (p, T, x_i^α)

2+p(c-1)

Fasenevenwicht bij mengsels

de fasenregel

fase (p)	**component (c)**	**variantie (f)**
homogeen deel v.e. systeem gescheiden door fasegrenzen	onafhankelijke chemische species • chemische relaties • materiaalbalans • neutraliteitsvoorwaarde	aantal onafhankelijke intensieve variabelen

aantal evenwichtsvoorwaarden $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

c(p-1)

aantal intensieve variabelen (p, T, x_i^α)

2+p(c-1)

Fasenevenwicht bij mengsels

de fasenregel

fase (p)

homogeen deel v.e. systeem gescheiden door fasegrenzen

component (c)

onafhankelijke chemische species
- chemische relaties
- materiaalbalans
- neutraliteitsvoorwaarde

variantie (f)

aantal onafhankelijke intensieve variabelen

aantal evenwichtsvoorwaarden $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

c(p-1)

aantal intensieve variabelen (p, T, x_i^α)

2+p(c-1)

f=2+c-p

1 zuivere fase
f=2

2 zuivere fasen
f=1

3 zuivere fasen
f=0

Fasenevenwicht bij mengsels

componenten

zuiver water

thermische ontbinding NH_4Cl

Fasenevenwicht bij mengsels

componenten

zuiver water

H_2O, H_3O^+, OH^-

#species=3

maar

$H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ $\qquad n(H_3O^+) - n(OH^-) = 0$

chemische relatie neutraliteitsvoorwaarde

c=1

toevoegen HCl $\Rightarrow$ #species=5

$\left.\begin{array}{l} HCl + H_2O \leftrightarrow Cl^- + H_3O^+ \\ \text{extra chemische relatie} \end{array}\right\}$ **c=2**

thermische ontbinding NH_4Cl

Fasenevenwicht bij mengsels

componenten

zuiver water

H_2O, H_3O^+, OH^-

#species=3

maar

$H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ $\qquad n(H_3O^+) - n(OH^-) = 0$

chemische relatie neutraliteitsvoorwaarde

c=1

toevoegen HCl $\Rightarrow$ #species=5

$\left.\begin{array}{l} HCl + H_2O \leftrightarrow Cl^- + H_3O^+ \\ \text{extra chemische relatie} \end{array}\right\}$ **c=2**

thermische ontbinding NH_4Cl

$NH_4Cl(s)$, $NH_3(g)$, $HCl(g)$

#species=3

maar

$NH_4Cl(s) \leftrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$

chemische relatie

$n(NH_3) - n(HCl) = 0$

materiebalans

c=1