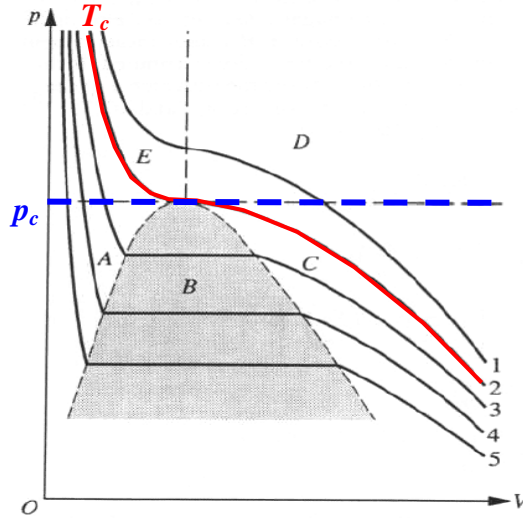


תרגול 11 – מעבר פאזה

חוק המצבים ההדדיים ; מעבר פאזה ; נקודה קריטית; חוק המנוף ;
דיאגרמת פאזות ; חוק הפאזות של גיבס ; משוואת קלפרון ; משוואת קלאוזיוס-קלפרון



חוק המצבים ההדדיים (law of corresponding states)

בכיתה ביטאתם את משוואת ון דר וולס באמצעות משתנים מצומצמים, כך שהמשוואה שהתקבלה אחידה לכל גז ון דר וולס, ללא תלות במקדמי ון דר וולס (a ו-b) או בכמות החומר (n):

$$\left(\hat{p} + \frac{3}{\hat{v}^2}\right)\left(\hat{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\hat{T}$$

$$\hat{p} = \frac{p}{p_c} \quad \hat{v} = \frac{v}{v_c} \quad \hat{T} = \frac{T}{T_c}$$

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

עבור טמפרטורה קבועה מתקבל הלחץ כפונקציה של הנפח כפולינום ממעלה שלישית. בגרף, 1-5 הן איזותרמות בטמפרטורות הולכות וקטנות. מכיוון **שלא הגיוני לדבר על לחץ הגדל כאשר הנפח גדל** (ב T ו n קבועים), לא יתכן שיפוע חיובי בגרף p(V) – לכן אותו חלק של הגרף לא מתאר מצב פיזיקלי ממשי. לכן הגז (לדוגמה בטמפרטורה T₃) לא יכול להיות בין הנקודה A לנקודה C. במילים אחרות, השטח הכהה, B, אסור פיזיקלית. לכן, גז שעובר התפשטות יגיע לנקודה A, ובהדרגה, חלק הולך וגדל ממנו יופיע בנקודה C על חשבון כמות הגז ב A. זהו תיאור של **מעבר פאזה**: הפאזה המגיעה מכיוון A נקראת נוזל והפאזה המגיעה מכיוון C נקראת אדים.

הנקודה E היא מיוחדת היות ועבור כל טמפרטורה הגדולה או שווה לטמפרטורה הקריטית, T₂, אין מעבר פאזה. הנקודה E נקראת **הנקודה הקריטית**. את שיעורי הנקודה הקריטית מוצאים על ידי מציאת נקודת הפיתול של הפונקציה p(V). בטמפרטורה גבוהה מזו הקריטית (T₂) תתקיים פאזה יחידה: אם הלחץ קטן מהלחץ הקריטי, היא נקראת זורם על-קריטי, אחרת היא נקראת נוזל דחיס.

חוק המנוף:

במערכת בה מתקיימות בו-זמנית שתי פאזות (לדוגמה, נוזל וגז) ניתן למצוא קשר בין השברים המוליים של כל פאזה באמצעות חוק המנוף (כאשר v הוא הנפח המולארי הכולל):

$$v = x_g v_g + x_\ell v_\ell = x_g v_g + (1 - x_g) v_\ell$$

$$x_\ell = \frac{v_g - v}{v_g - v_\ell} \quad x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell}$$

שאלה 1:

א. נשתמש בביטוי הנתון עבור האנרגיה החופשית של הלמהולץ לגז ון דר וולס, ונבטא את התלות בלחץ ובנפח:

$$\begin{aligned} \bar{A}(T, v) &= \bar{A}_0(T) - RT \ln(v - b) - \frac{a}{v} \\ &= \bar{A}_0(T) - R \frac{T}{T_c} T_c \ln\left(\frac{v}{v_c} v_c - b\right) - \frac{a}{\frac{v}{v_c} v_c} \\ &= \bar{A}_0(T) - RT^* \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \ln(v^* \cdot 3b - b) - \frac{a}{3bv^*} \\ &= \bar{A}_0(T) - T^* \frac{8}{27} \frac{a}{b} \ln(b) - T^* \frac{8}{27} \frac{a}{b} \ln(3v^* - 1) - \frac{a}{3bv^*} \\ &= \bar{A}'_0(T) - T^* \frac{8}{27} \frac{a}{b} \ln(3v^* - 1) - \frac{a}{3bv^*} \end{aligned}$$

קעת, נבטא את הטמפרטורה באמצעות הלחץ והנפח, כפי שנובע ממשוואת המצב

$$\frac{3}{8} \left(P^* + \frac{3}{(v^*)^2} \right) \left(v^* - \frac{1}{3} \right) = T^*$$

$$\begin{aligned} \bar{A}(T, v) &= \bar{A}'_0(T) - \frac{3}{8} \left(P^* + \frac{3}{(v^*)^2} \right) \left(v^* - \frac{1}{3} \right) \frac{8}{27} \frac{a}{b} \ln(3v^* - 1) - \frac{a}{3bv^*} \\ &= \frac{a}{b} \left[\frac{b}{a} \bar{A}'_0(T) - \frac{1}{9} \left(P^* + \frac{3}{(v^*)^2} \right) \left(v^* - \frac{1}{3} \right) \ln(3v^* - 1) - \frac{1}{3v^*} \right] \\ &= \frac{a}{b} \left[\bar{A}''_0(T) - \frac{1}{9} \left(P^* + \frac{3}{(v^*)^2} \right) \left(v^* - \frac{1}{3} \right) \ln(3v^* - 1) - \frac{1}{3v^*} \right] = \frac{a}{b} \bar{A}^*(T, P^*, v^*) \\ \bar{A}''_0(T) &\equiv \frac{b}{a} \left[\bar{A}_0(T) - \frac{T}{\frac{8}{27} \frac{a}{Rb}} \frac{8}{27} \frac{a}{b} \ln(b) \right] = \frac{b}{a} \bar{A}_0(T) - \frac{bRT}{a} \ln(b) \end{aligned}$$

ב. בשביל למצוא את הנפחים המולאריים של כל אחת משתי הפאזות בש"מ (v_{s1}, v_{s2})

נמצא את הנקודות הסטביליות של $P(v)$:

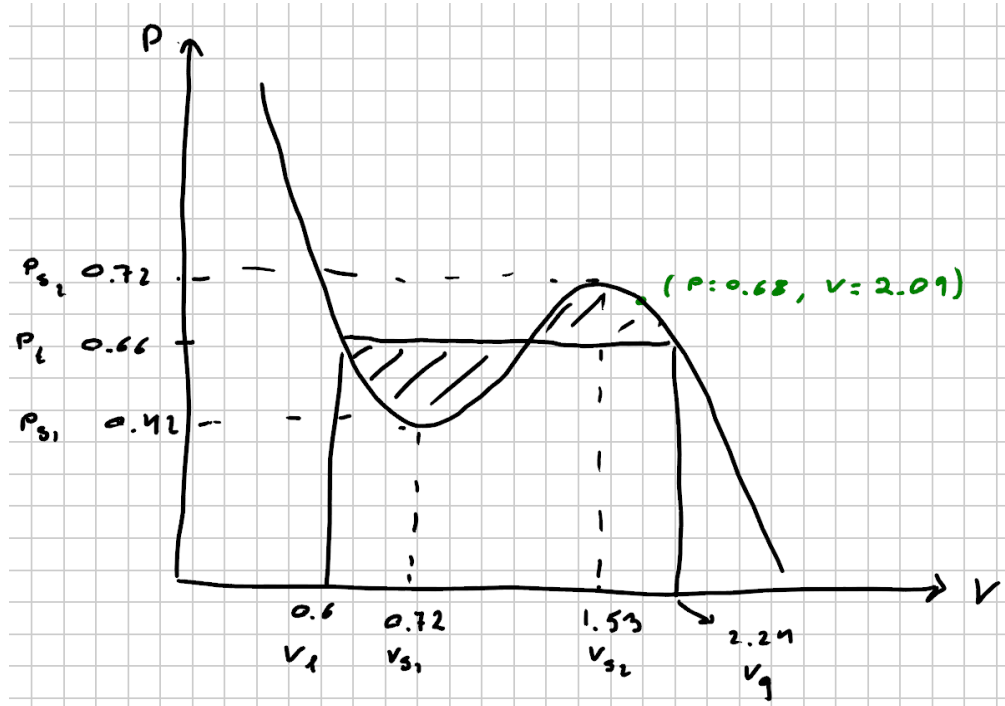
$$0 = \left(\frac{\partial P^*}{\partial v^*} \right)_{T^*} = -\frac{8}{3} \frac{T^*}{\left(v^* - \frac{1}{3} \right)^2} + \frac{6}{(v^*)^3} = -8T^* (v^*)^3 + 18 \left(v^* - \frac{1}{3} \right)^2$$

למשוואה זו שלושה פתרונות (פתירה אנליטית, גרפית, או נומרית - באיטרציות), כולם ממשיים וחיוביים: $v^* = \{0.253, 0.718, 1.528\}$. אולם עבור אחד מהם $(v_3^* = 0.253)$ מתקבל

לחץ שלילי, ולכן זהו אינו פתרון בעל משמעות פיזיקלית. בהצבת שני הפתרונות הנותרים במשוואת המצב מתקבלים הפתרונות $v_1^* = 1.528, P_1^* = 0.724$; $v_2^* = 0.718, P_2^* = 0.419$.

ג. נשתמש בשיעורי הפתרונות מהסעיף הקודם, יחד עם הנתונים לגבי לחץ מעבר

הפאזה, p_t , והנפחים של כל אחת מהפאזות לפני ואחרי מעבר הפאזה, v_ℓ, v_g :



ד. נבחר לחץ בין p_t ל p_{s2} , לדוגמה, $p = 0.68$. על ידי הצבה במשוואת המצב מתקבל

הנפח המתאים, $v(p = 0.68) = 2.085$. נציב במשוואה עבור האנרגיה החופשית של

הלמהולץ, שקיבלנו בסעיף א' ונקבל:

$$A^*(T^* = 0.9, P^* = 0.68, V^* = 2.085) = A_0''(T) - \frac{1}{9} \left(0.68 + \frac{3}{2.085^2} \right) \left(2.085 - \frac{1}{3} \right) \ln(3 * 2.085 - 1) - \frac{1}{3 * 2.085}$$

$$A^* - A_0''(T) = -0.602$$

כעת נבדוק מה תהיה האנרגיה החופשית לו הגז היה נפרד לפרקציה נוזלית ופרקציה אדיית. נמצא את השבר המולי של כל אחת מהפרקציות באמצעות חוק המנוף:

$$x_l = \frac{v_g - v}{v_g - v_l} = \frac{2.24 - 2.09}{2.24 - 0.6} = 0.1$$

$$x_g = \frac{v - v_l}{v_g - v_l} = \frac{2.09 - 0.6}{2.24 - 0.6} = 0.9$$

נחשב את האנרגיה החופשית של המערכת כסכום האנרגיות החופשיות של כל אחת מהפאזות:

$$A_{tot}^* = x_g A_g^* + x_l A_l^* = 0.9 A_g^* + 0.1 A_l^*$$

נציב עבור כל A_α^* את הביטוי שמצאנו בסעיף א' ונקבל

$$A_g^*(T^* = 0.9, P^* = 0.66, V^* = 2.24) = A_0''(T) - \frac{1}{9} \left(0.66 + \frac{3}{2.24^2} \right) \left(2.24 - \frac{1}{3} \right) \ln(3 * 2.24 - 1) - \frac{1}{3 * 2.24}$$

$$A_l^*(T^* = 0.9, P^* = 0.66, V^* = 0.6) = A_0''(T) - \frac{1}{9} \left(0.66 + \frac{3}{0.6^2} \right) \left(0.6 - \frac{1}{3} \right) \ln(3 * 0.6 - 1) - \frac{1}{3 * 0.6}$$

$$A_g^* - A_0''(T) = -0.62$$

$$A_l^* - A_0''(T) = -0.49$$

$$A_{tot}^* - A_0''(T^* = 0.9) = -0.609 < -0.602$$

קיבלנו שהאנרגיה החופשית של המערכת כשהיא מופרדת לשתי פאזות הינה נמוכה מאשר הייתה לו נשארה בפאזה אחת.

הסבר כללי לשאלה:

המטרה בסעיף א: לקבל ביטוי עבור האנרגיה החופשית של הלמהולץ, אשר תהיה בנויה משני איברים:

איבר ראשון – תלוי ב v^*, p^* בלבד!

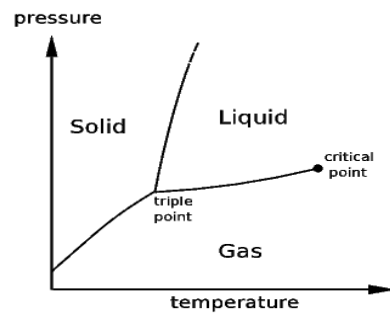
איבר שני – תלוי ב T בלבד!

ולכן, יש צורך להכפיל ולחלק את T ב Tc, ולא מספיק רק להכפיל ולחלק את V ב Vc. במידה ולא נפריד את A לשני איברים, אשר אחד תלוי ב T ואחד לא תלוי ב T (או לחילופין, נישאר עם T*) לא נצליח לבטל את התלות של A* ב a ו-b.

סעיף ב': הערכים השונים שהתקבלו, הם עבור v^* - p^* סעיף ג': הגרף המתואר בתשובה הוא גרף של p^* כפונקציה של v^* . (שימו לב כי גרף זה, זהה לגרף המתואר בעמוד הראשון של התרגיל כיתה. אך זהו גרף "מדויק" עבור טמפרטורה ספציפית, והגרף בעמוד הראשון – הוא גרף "מקורב", עבור מספר טמפרטורות) סעיף ד': ולכן, כאשר נרצה לחשב את האנרגיה החופשית של הלמהולץ, נשתמש בביטוי שקיבלנו בסעיף א'. יש לשים לב, כי הביטוי שקיבלנו עבור האנרגיה החופשית של הלמהולץ, תלוי ב T , p^* ו- v^* . ולא ב T^* ! מכיוון שאנו לא יודעים את T , אין צורך לחשב את האיבר שתלוי אך ורק ב T . בנוסף, יש לשים לב, כי בחישוב של השבר המולי, הנפח הכללי אותו מציבים הוא הנפח של המערכת לו הייתה בפאזה בודדת.

דיאגרמת פאזות:

בעקרון, משוואת המצב צריכה להיות פונקציה של T, P, S ולא T, P, V , אך מכיוון שניתן לבטא את S באמצעות T, P, V ונוח יותר לעבוד איתם, אין התייחסות ל S . דיאגרמת הפאזות היא דו-ממדית ($P-T$) רק כאשר אנו מניחים S קבוע. הדיאגרמה הכללית היא תלת-ממדית (לפחות).



חוק הפאזות של גיבס:

כמה משתנים תרמודינמיים בלתי תלויים (דרגות חופש תרמודינמיות) קיימים עבור מערכת בת c רכיבים המצויים ב p פאזות ויכולים להגיב ב r ריאקציות שונות? האנרגיה החופשית של גיבס, למשל, היא פונקציה של P, T ושל כמות המולים של כל אחד מ- c הרכיבים במערכת, n_i , ובסה"כ $c + 2$ משתנים תרמודינמיים ב"ת.

מאידך, מהומוגניות אנחנו יודעים ש $G = \sum_i^c \mu_i n_i$. נשווה את הדיפרנציאל dG משני הקשרים

$$-SdT + VdP + \sum_i^c \mu_i dn_i = dG = \sum_i^c d\mu_i n_i + \sum_i^c \mu_i dn_i$$

$$VdP - SdT = \sum_i^c n_i d\mu_i$$

תלות זו מורידה דרגת חופש אחת.

אולם משוואה זו מתקיימת עבור כל פאזה בנפרד:

$$V_\alpha dP - S_\alpha dT = \sum_i^c n_{\alpha,i} d\mu_{\alpha,i}$$

סה"כ ישנן p משוואות כאלו. בנוסף, אילו יתכנו r ריאקציות שונות, אנו מקבלים תלות נוספת עבור כל ריאקציה בעקבות התלות ההדדית בין כמויות החומרים המעורבים בתגובה. לסיכום, מספר דרגות החופש שנתרו הוא $F = c + 2 - p - r$. כמובן שבתנאים של טמפרטורה קבועה או לחץ קבוע תרד דרגת חופש, ובתנאים ששניהם קבועים תדרנדה שתי דרגות חופש.

שאלה 2:

עבור רכיב טהור, $c=1, r=0$, ולכן $F=1+2-p-0$. מכיוון שמספר דרגות החופש לא יכול להיות שלילי, ברור שלא תיתכנה יותר מ $p=1+2-0=3$ פאזות בדו-קיום, וזאת ההוכחה לכך שבדיאגרמת הפאזות של חומר טהור לא יתכנו קודקודים מסדרים גבוהים מאשר הנקודה המשולשת. כאשר אנו "מטיילים" לאורך הקו המפריד שתי פאזות ($p=2$) מתקבלת תלות של הלחץ בטמפרטורה (או להיפך), מכיוון שמספר דרגות החופש צריך להישמר ($0 \leq F = c + 2 - p - r = 1 + 2 - 2 - 0 = 1$).

עבור רכיב טהור ($c = 1, r = 0$)			
דוגמה	משתנים בלתי תלויים	מספר דרגות חופש $F = c + 2 - p - r$	מספר פאזות בדו-קיום p
גז	T,P	2	1
ש"מ נוזל-גז	P(T)	1	2
נקודה משולשת (ש"מ מוצק-נוזל-גז)	T=const., P=const.	0	3

שאלה 3:

מערכת בת 3 מרכיבים שיכולים להגיב באופן מסוים (אחד) תוכל להיפרד ל $p=3+2-1=4$ פאזות, לכל היותר. מעבר לטמפרטורה וללחץ, המשתנים הב"ת הנוספים יכולים להיות השבר המולי של כל רכיב בכל אחת מהפאזות.

משוואת קלפרון:

במעבר פאזה בש"מ, טמפרטורה קבועה ולחץ קבוע ראינו שמספר החלקיקים העובר מפאזה

α ל β צריך להיות שווה בממוצע למספר שמבצעים את המעבר ההפוך, כלומר: $\mu_\alpha = \mu_\beta$

במקרה שהטמפרטורה משתנה והלחץ נשאר קבוע, אחת מהפאזות תעלם, מכיוון שעבור המשתנים התרמודינמיים החדשים כבר אין דו-קיום בשתי הפאזות.

(בגרף שבעמוד הראשון: בהזזה מהנקודות C-A לאיזותרמה אחרת, ללא שינוי בערכי ה p

של הנקודות – שתי הנקודות כבר לא תהיינה משני צידי השטח B)

כך גם במקרה שהלחץ משתנה והטמפרטורה נשארת קבועה.

אך יש מצב ששניהם משתנים כך ששתי הפאזות ימשיכו להתקיים בש"מ.

נבדוק מהו התנאי לכך ששתי הנקודות (לפני ואחרי השינוי) יימצאו בש"מ:

$$\mu = \mu(T, P, n)$$

$$(d\mu)_n = \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{T,n} dP$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{P,n} = -\frac{S}{n} = -\bar{S} \quad ; \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{V}{n} = \bar{V}$$

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta$$

$$\bar{V}_\alpha dP - \bar{S}_\alpha dT = \bar{V}_\beta dP - \bar{S}_\beta dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha}{\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha} = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}} \stackrel{(i)}{=} \frac{\Delta\bar{H}}{T\Delta\bar{V}}$$

$$(i) \quad \Delta\bar{G} = \Delta\bar{H} - T\Delta\bar{S} = 0 \quad \text{in equilibrium}$$

והמשוואה הינה:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}}{T\Delta\bar{V}}$$

זהו בעצם שיפוע הקו המגדיר את דו-הקיום בין הפאזות.

באופן עקרוני, כל אחד מהגדלים המעורבים יכול להשתנות (לדוגמה עם שינוי בטמפרטורה)

ולכן השיפוע לא קבוע ברחבי דיאגרמת הפאזות:

$$\frac{dP(T)}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} \bar{H}(T)}{T[\bar{V}_\beta(T) - \bar{V}_\alpha(T)]}$$

משוואת קלאוזיוס-קלפרון:

עבור אידי (או המראה), נניח שניתן להתייחס אל הגז כאידיאלי, ושצפיפותו נמוכה בהרבה משל הנוזל (או מוצק):

$$\frac{dP}{dT} \stackrel{(ii)}{=} \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{T \bar{V}_g} \stackrel{(iii)}{=} \frac{P \Delta \bar{H}_{vap}}{RT^2} \quad (ii) \quad \bar{V}_g \gg \bar{V}_s, \bar{V}_l \Rightarrow \Delta \bar{V} \approx \bar{V}_g$$
$$(iii) \quad \bar{V}_g = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{RT^2} dT$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta \bar{H}_{vap}(T)}{T^2} dT$$

כאשר הנקודות (P_1, T_1) ו- (P_2, T_2) הן שתי נקודות סמוכות הנמצאות על הקו המגדיר את דו-הקיום בין שתי הפאזות.

אם ניתן להזניח את התלות של האנתלפיה בטמפרטורה בתחום הטמפרטורות מ T_1 עד T_2 ,

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1}\right) \right] = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

שאלה 4:

$$\Delta \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)} = 40.69 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}(l)} = 0.019 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} ; \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}(g)} = 30.199 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{dT}{dP} = ?$$

בהינתן $\Delta \bar{V}$ מפורשות, נשתמש במשוואת קלפרון (יותר כללי – אין הנחת גז אידיאלי):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}} = \frac{40690 \frac{\text{J}}{\text{mole}} \cdot 0.08314 \frac{\text{Lbar}}{\text{J}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{L}}}{373.15 \text{K} (30.199 \cdot 10^{-3} - 0.019 \cdot 10^{-3}) \frac{\text{m}^3}{\text{mole}}} = 0.03613 \frac{\text{bar}}{\text{K}} = 3613 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$$

$$\frac{dT}{dP} = 2.768 \cdot 10^{-4} \frac{\text{K}}{\text{Pa}}$$

שאלה 5:

נשתמש במשוואת קלאוזיוס – קלפרון כאשר T_b הינה טמפרטורת רתיחה:

$$\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) = \frac{\Delta \bar{H}(T_b - T_b^\circ)}{RT_b T_b^\circ} = \frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_b^\circ} - \frac{1}{T_b}\right)$$

$$T_b = T_b^\circ \frac{\Delta \bar{H}}{\Delta \bar{H} - RT_b^\circ \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)}$$

מתוך המשוואה הברומטרית:

$$P = P^\circ e^{\frac{-gMh}{RT}}$$

$$\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) = \frac{-gMh}{RT}$$

נציב את הביטוי במשוואת הטמפרטורה:

$$T_b = T_b^\circ \frac{\Delta \bar{H}}{\Delta \bar{H} - RT_b^\circ \left(\frac{-gMh}{RT_{2km}}\right)} = T_b^\circ \frac{\Delta \bar{H}}{\Delta \bar{H} + Mgh\left(\frac{T_b^\circ}{T_{2km}}\right)} =$$

$$373 \text{K} \frac{44 \frac{\text{KJ}}{\text{mole}}}{44 \frac{\text{KJ}}{\text{mole}} + 0.0289 \frac{\text{Kg}}{\text{mole}} \cdot 9.8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 2000 \text{m} \left(\frac{373 \text{K}}{300 \text{K}}\right) 10^{-3} \frac{\text{KJ}}{\text{J}}} = 367 \text{K} = 94^\circ \text{C}$$

שאלה 6:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \left(\frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}(l)}} - \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}(s)}}\right)} = \frac{333.5 \frac{\text{J}}{\text{gr}} \cdot 0.08314 \frac{\text{Lbar}}{\text{J}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{L}} \cdot 10^6 \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3}}{273.15 \text{K} \left(\frac{1}{0.9998} - \frac{1}{0.9168}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}}} = -134.8 \frac{\text{bar}}{\text{K}}$$

ניתן לראות כי העלאת הלחץ מורידה את טמפרטורת ההיתוך.

שאלה 7 (מועד א תשס"ח):

א. נתון לנו כי הגז אידיאלי ולכן:

$$C_v = \frac{3}{2}R \quad C_p = \frac{5}{2}R$$

ב. עבור הנוזל נזכר בכמה הגדרות:

$$dH = C_p dT$$

$$\Rightarrow C_p = \frac{d}{dT} H(l) = 7.1 \times 10^{-3} + 2 \times 0.55 \times 10^{-6} T$$

ג. למרות שנתון שהגז מתנהג כאידיאלי, נשתמש במשוואת קלפירון כדי להעריך את לחץ אדי האבץ ב $773K$. זאת מכיוון שנתונה תלות אנתלפיית המעבר בטמפרטורה ולכן יש לבצע את האינטגרציה מפורשות:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T \Delta V}$$

$$\Delta V = V_g - V_l \approx V_g = \frac{nRT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T \frac{nRT}{P}} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{vap}}{nRT^2} dT \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{nRT^2} dT$$

על מנת לבצע את האינטגרציה, נמצא את אנתלפיית האידיוי כפונקציה של הטמפרטורה $\Delta H = H(g) - H(l)$

$$\begin{aligned} &= H(g, 1173K) + \frac{5}{2}R(T - 1173) - H(l, 1173K) - 7.1 \times 10^{-3}(T - 1173) - 0.55 \times 10^{-6}(T^2 - 1173^2) \\ &= \Delta H(1173K) + \left(\frac{5}{2}R - 7.1 \times 10^{-3} \right) (T - 1173) - 0.55 \times 10^{-6}(T^2 - 1173^2) \end{aligned}$$

נבצע את האינטגרל (עבור $n = 1$ mole)

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT &= \frac{1}{R} \left[-\frac{\Delta H(1173K)}{T} + \left(\frac{5}{2}R - 7.1 \times 10^{-3} \right) \left(\ln T + \frac{1173}{T} \right) - 0.55 \times 10^{-6} \left(T + \frac{1173^2}{T} \right) \right]_{T_1}^{T_2} \\ &= \frac{1}{R} \left[\Delta H(1173K) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \left(\frac{5}{2}R - 7.1 \times 10^{-3} \right) \left(\ln \frac{T_2}{T_1} + 1173 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right) \right. \\ &\quad \left. - 0.55 \times 10^{-6} \left(T_2 - T_1 + 1173^2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right) \right] = -6.196 \end{aligned}$$

ולסיכום,

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{nRT^2} dT = -6.196$$

$$P_2 = P_1 e^{-6.196} = 2.04 \times 10^{-3} atm$$

ד. בהזנחת תלות הטמפרטורה אנו מקבלים חזרה את משוואת קלאוזיוס-קלפירון. ולכן:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] = -6.08$$

$$\Rightarrow P_2 = 2.28 \times 10^{-3} atm$$

שאלה 8:

א. נתונים:

$$P = 1 \text{ atm} \quad T = 273.15 \text{ K} \quad \Delta H_{fus} = 6009 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \rho_{ice} = 0.92 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \quad \rho_{water} = 1 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$$

נשתמש במשוואת קלפרון בכדי למצוא את טמפרטורת ההתכה בלחץ של 50 אטמוספרות:

$$P_2 = 50 \text{ atm}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{T \Delta \bar{V}} \Rightarrow dP = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{\Delta \bar{V}} \frac{dT}{T} \Rightarrow P_2 - P_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{\Delta \bar{V}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$T_2 = T_1 \exp \left[\frac{\Delta \bar{V}}{\Delta \bar{H}_{fus}} (P_2 - P_1) \right]$$

$$\Delta \bar{V} = V_{water} - V_{ice} = \frac{M_{H_2O}}{\rho_{water}} - \frac{M_{H_2O}}{\rho_{ice}}$$

$$= 18 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \left(\frac{1}{1 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}} - \frac{1}{0.92 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}} \right) = -1.565 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$T_2 = 273.15 \text{ K} \exp \left[\frac{-1.565 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \frac{\text{m}^3}{(100 \text{ cm})^3} (50 - 1) \text{ atm} \cdot 1.013 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{atm} \cdot \text{m}^3}}{6009 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \right] = 272.7 \text{ K}$$

ב. נתון:

$$M = 70 \text{ kg}$$

$$l = 7.6 \text{ cm} = 0.076 \text{ m}$$

$$w = 0.25 \text{ mm} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

נשתמש כעת במשוואת ניוטון:

$$P \cdot A = F = ma = mg$$

$$P = \frac{mg}{A} = \frac{70 \text{ kg} \cdot 9.8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{0.076 \text{ m} \cdot 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}} \approx 36105263 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 361.05263 \text{ bar} \approx 356.33 \text{ atm}$$

הלחץ הכולל הפועל על הקרח נובע מתרומה זו ומהלחץ האטמוספרי (הזניח יחסית):

$$P_{tot.} = P_{man} + P_{atm.} \square P_{man}$$

ולכן אם נשתמש במשוואת קלפרון:

$$T_2 = T_1 \exp \left[\frac{\Delta \bar{V} \cdot P_{tot.}}{\Delta \bar{H}_{fus}} \right]$$

$$\approx 273.15 \text{ K} \exp \left[\frac{-1.565 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \frac{\text{m}^3}{(100 \text{ cm})^3} 36105263 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}}{6009 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \right] \approx 270.6 \text{ K} \approx -2.5^\circ \text{ C}$$