Universitetet i Trondheim
Institutt for teoretisk fysikk
NTH

Eksamen i
fag 71517 TEORETISK FYSIKK ID – TERMODYNAMIKK
Fredag 4. juni 1976
kl. 0900 - 1500

(Tillatte hjelpemidler: Regnestav og logaritmetabell)

Oppgave 1

a) Hva er likevektsbetingelsene for trykk, temperatur og kjemisk potensial i et flerkomponentsystem som består av flere faser? Utled Gibbs faseregel.

For en fortynnet oppløsning av et stoff A i et løsningsmiddel L ved temperatur T og trykk p gjelder følgende tilnærmede uttrykk for komponentenes kjemiske potensialer

$$\mu_i(p,T,x_i) \simeq \psi_i(p,T) + kT \ln x_i \qquad (i = A,L) \qquad (1)$$

For hvilken av komponentene er funksjonen $\psi_i(p,T)$ lik det kjemiske potensial $\mu_i^0(p,T)$ for ren komponent i ? Begrunn deretter svaret ved å gå ut fra at avviket G^{ex} fra ideell-blandingstilnærmelsen for Gibbs funksjon kan rekkeutvikles i molbrøken x_A for det oppløste stoff:

$$G^{ex}(p,T,x_A) = N \sum_{n=1}^{\infty} g_n(p,T) x_A^n \quad ,$$

der N er det totale partikkeltall. Beregn også laveste ordens korreksjon til μ_L og μ_A , ut over de to første ledd som er gitt i likning (1).

b) Ved 20°C er en viss mengde A i fast tilstand i likevekt med to ikke blandbare løsningsmidler L_1 og L_2 , med en molbrøk $x_1 = 0.02$ av A i L_1 og en molbrøk $x_2 = 0.03$ av A i L_2 .

Ved oppvarming til 80°C, fremdeles under atmosfæretrykk, øker molbrøken av A i L_2 til $x_2' = 0.04$. Beregn hva som skjer i

den andre væskefasen og i den faste fasen.

Oppgitt:

Ved atmosfæretrykk gjelder med god tilnærmelse i det relevante temperaturintervall:

$$\mu_f^o(T) = \mu_f^o(T_o) - 0.1k(T-T_o)$$

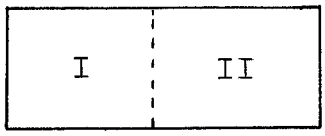
$$\psi_1(T) = \psi_1(T_o) - 1.5k(T-T_o)$$

$$\psi_2(T) = \psi_2(T_o) - 1.4k(T-T_o) \quad ,$$

der $T_o = 293.2K$ og k er Boltzmanns konstant. Her betegner ψ_1 og ψ_2 verdiene av funksjonen ψ for stoffet A i løsningsmidlene L_1 og L_2. Indeks f refererer seg til fast fase av stoff A.

Oppgave 2

En blanding av to stoffer 1 og 2 er atskilt i to faser I og II v.h.a. en stiv membran. Ingen kjemiske reaksjoner finner sted. Temperaturene er $T_I = T - \frac{1}{2}\Delta T$ og $T_{II} = T + \frac{1}{2}\Delta T$. Det er oppgitt at entropiproduksjonen $\dot{S}$ for systemet er



$$\dot{S} = J_Q \, \Delta \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \hat{J}_1 \, \Delta\mu_1^c - \frac{1}{T} J_v \, \Delta p \quad , \qquad (2)$$

der $\hat{J}_1 = J_1 - J_2 x_2/x_1$ og $J_v = v_1 J_1 + v_2 J_2$. Her er J_Q varmestrømmen gjennom membranen. J_i, x_i og $v_i = (\partial V/\partial N_i)_{p,T,N_{k\neq i}}$ er antallsstrøm, molbrøk og partielt volum for partikkeltype i. Den konsentrasjonsavhengige del av det kjemiske potensial for partikkeltype i er betegnet med μ_i^c, slik at $\Delta\mu_i^c(p,T,x_i^I,x_i^{II}) = \mu_i(p,T,x_i^{II}) - \mu_i(p,T,x_i^I)$. Δ betegner differansen mellom de to sider av membranen; alle slike differanser forutsettes små.

Vi skal nå se på ulike spesialtilfeller.

a) Bevis (2) for det spesialtilfelle at det bare er temperaturforskjeller tilstede ($\Delta\mu_i^c = 0$, $\Delta p = 0$).

b) Anta nå $\Delta T = 0$. Anvend Onsagers resiprositetsrelasjon til å stille opp en relasjon mellom størrelsene

$$(\hat{J}_1/J_v)_{\Delta\mu_1^c=0} \qquad \text{og} \qquad (\Delta p/\Delta\mu_1^c)_{J_v=0} \quad .$$

Finn trykkforskjellen Δp for det spesielle tilfellet at membranen er absolutt ugjennomtrengelig for partikkeltype 2 $(T_2=0)$.

Vis at en får samme uttrykk for det osmotiske trykk Δp over membranen ved en direkte likevektsberegning. Forskjellen Δx_1 i molbrøk antas liten. (Ideell-blanding-tilnærmelsen skal ikke benyttes her.)

c) Anta nå at de eksperimentelle betingelser er slik at $\Delta p = 0$.

En måler følgende størrelser: "Overføringsvarmen" $q^* = (J_Q/\hat{J}_1)_{\Delta T=0}$, og konsentrasjonsforskjell ved fastholdt temperaturforskjell under stasjonære forhold, $C = (\Delta x_1/\Delta T)_{\hat{J}_1=0}$.

Nytt resiprositetsrelasjonen og ideell-blandingtilnærmelsen til å finne sammenhengen mellom størrelsene q^* og C .