

Eksamens i Termodynamikk
28/5 - 1980

Løsninger:

Oppgave 1a

Fra $dF = -SdT - PdV$

kan vi $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ og $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

Derved

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Oppgave 2a

Det totale differential av en kasse skrives på to måter

$$dG = \sum_i (N_i d\mu_i + \mu_i dN_i)$$

$$\text{og } dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i} dN_i$$

$$= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$$

slår ut at vi også har

$$\sum_i N_i d\mu_i = -SdT + VdP$$

Derned Gibbs-Duhem

$$\sum_i N_i d\mu_i = 0 \text{ for } dT = dP = 0$$

Før blanding er det kjemiske potensial

$$\mu_i = \mu_i^\circ - T(\delta s_i)_{\text{blanding}}$$

der $(\delta s_i)_{\text{blanding}} = -k \ln x_i$ for ideal blanding

Derned

$$\underline{\mu_i = \mu_i^\circ + kT \ln x_i}$$

Blandingsentropien kan finnes ved å la ideale gasser haer med volum V_i diffundere sammen til volumet $\sum V_i$. For dette er total blanding δS

$$\delta S = \sum_i N_i k \ln \left(\frac{\sum V_i}{V_i} \right) = - \sum_i N_i k \ln x_i$$

fra den statistiske definisjonen av entropi

$$S = k \ln W$$

Oppgave 2b

Korreksjonsmenne til det kjemiske potensialet skrives som pressrekke i listen nedbøte x for det oppløste stoffet.

For løsningsmidlet

$$\mu_i = \mu_i^\circ + kT \ln(1-x) + a_1 x + a_2 x^2 + \dots$$

$$\rightarrow \mu_i^\circ \text{ for } x \rightarrow 0$$

For oppløst stoff

$$\mu_i = \mu_i^\circ + kT \ln x + b_1(1-x) + b_2(1-x)^2 + \dots$$

$$\rightarrow \mu_i^\circ \text{ for } x \rightarrow 1$$

μ_i og μ_r er ikke uavhengige, men må oppfylle Gibbs-Duhems relasjon

$$\sum_i N_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = 0$$

Med $\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \frac{\partial \mu_i}{\partial x} dx$ og $\frac{N_i}{N} = x$

bli Gibbs-Duhem må

$$(1-x) \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + x \frac{\partial \mu_r}{\partial x} = 0$$

Treratt

$$(1-x) \left\{ kT \left(\frac{1}{1-x} \right) + a_1 + 2a_2 x + \dots \right\} + x \left\{ kT - b_1 - 2b_2 (1-x) \right\}$$

För $x \rightarrow 0$ må vi ha $\alpha_i = 0$

Det ideale blandingstrycket
 $\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln(1-x)$

er därför en god tillnärmning
för lösningsgräddet för di korrek-
tionsen till detta koncentrat först
i 2. ordet i x .

Oppgave 3a

Osundisk trykk

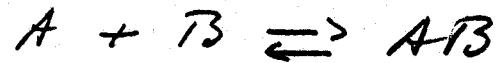
$$\begin{aligned}\mu^*(P) &= \mu(P + \Delta P, x) = \mu^*(P + \Delta P) + kT \ln(1-x) \\ &\approx \mu^*(P) + \underbrace{\frac{\partial \mu^*}{\partial P} \Delta P}_{\approx 0} + kT(-x)\end{aligned}$$

Därmed

$$\Delta P = \frac{kT x}{v^0} = \frac{nRT}{V}$$

Tallverdier: 18 g glukose/l
tilsvarer $n/V = 0,1 \text{ mmol/l}$

$$\begin{aligned}\Delta P &= 0,1 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \cdot 300 \text{K} = 249 \text{ J/l} \\ &= 249 \cdot 10^3 \text{ N/mi} \\ &= \underline{2,47 \text{ Atmosf}}$$

oppgave nr

Ved likevekt er forandring i
kjemisk potensial = 0 slik at

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

$$\mu_A + \mu_B - \mu_{AB} = 0$$

Med $\mu_i = \mu_i^\circ + kT \ln x_i$ får vi

$$\mu_A^\circ + \mu_B^\circ - \mu_{AB}^\circ + kT \ln \left(\frac{x_A x_B}{x_{AB}} \right) = 0$$

$$\frac{x_{AB}}{x_A x_B} = \exp \left(\frac{\mu_A^\circ + \mu_B^\circ - \mu_{AB}^\circ}{kT} \right) = K$$

Tegnendelegigheit for K ved
konstante temperatur

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial P} (\mu_A^\circ + \mu_B^\circ - \mu_{AB}^\circ)$$

$$= \frac{1}{kT} (v_A^\circ + v_B^\circ - v_{AB}^\circ)$$

Før ideale gasser $P v_i = kT$. dermed

$$\frac{\partial \ln K}{\partial P} = \frac{1}{P} \text{ som gir } \ln K = \ln P + konst$$

$$\underline{K/P = konst}$$

Oppgave 4a

Entropiproduksjon

$$G = -(q_u - \tilde{\mu} \dot{f}) \frac{\partial \bar{T}}{\partial \dot{f}} - \dot{f} \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial \bar{T}}$$

med $\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial \bar{T}} = \left(\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial T}\right)_P \bar{T} + \left(\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial P}\right) \bar{P}$

$$= -\tilde{s} \bar{T} + \tilde{\nu} \bar{P}$$

eller

$$G = \left[-(q_u - \tilde{\mu} \dot{f}) \frac{1}{\bar{T}^2} + \frac{\dot{f}}{\bar{T}} \tilde{s} \right] \bar{T} - \dot{f} \tilde{\nu} \bar{P}$$

$$= \underbrace{\left[q_u - (\tilde{\mu} + \bar{T} \tilde{s}) \dot{f} \right]}_{q_Q} \underbrace{\frac{\partial(1)}{\partial \bar{T}}}_{x_1} - \dot{f} \underbrace{\tilde{\nu} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{T}}}_{-x_2}$$

der q_Q er varmestrøm og \dot{f} er partikkelstrøm. I lineal tilnærming

$$\dot{q}_Q = L_{11} x_1 + L_{12} x_2 = L_{11} \alpha \left(\frac{1}{\bar{T}}\right) - L_{12} \tilde{\nu} \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{T}}\right)$$

$$\dot{f} = L_{21} x_1 + L_{22} x_2 = L_{21} \alpha \left(\frac{1}{\bar{T}}\right) - L_{22} \tilde{\nu} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{T}}$$

Før $\dot{f} = 0$ får vi $\alpha = \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{T}}\right)_{\dot{f}=0} = -\frac{L_{21}}{L_{22}} \frac{1}{\bar{T}^2}$

Før $\partial \bar{T} = 0$ får vi

$$\frac{\dot{q}_Q}{\dot{f}} = \frac{q_u - (\tilde{\mu} + \bar{T} \tilde{s}) \dot{f}}{\dot{f}} = \frac{L_{12}}{L_{22}}$$

slirk at nead $\beta = (\partial u / \partial T)_{\delta T=0}$
og $L_{12} = L_{21}$ får vi

$$\alpha = -\frac{\beta - (\tilde{u} + \tilde{T}\tilde{s})}{T\tilde{v}} = \frac{\tilde{u} - \beta}{T\tilde{v}}$$

Oppgave 4b

β er et mål for middelenhetsprisen til partiklene som i en gjennomsnitt membranet

For $\beta = \tilde{u}$ blir $\alpha = 0$ fra resultatet av a). Dette er et rimelig resultat ettersom vi ikke serer noe påtrykk forskjell over et ikke-selectivt membran.

Dersom membranet slipper raske partikler lettest i gjennomsnitt $\beta = \tilde{u} + \delta\tilde{u}$ får vi

$$\alpha = \frac{\tilde{u}}{T\tilde{v}} = -\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_{q=0}$$

Tetrykkesforskjellen blir da negativ for alle positive temperaturer - forskjell, dvs. størst trykk på høytemperatursida, som er hensikt