UNIVERSITETET I TRONDHEIM
NORGES TEKNISKE HØGSKOLE
INSTITUTT FOR TEORETISK FYSIKK

Faglig kontakt under eksamen:
P.C.Hemmer, tlf. 3648

EKSAMEN I FAG 71517
TERMODYNAMIKK OG IRREVERSIBLE PROSESSER

Lørdag 31.mai 1986
kl.0900-1500

Tillatte hjelpemidler: Godkjent lommekalkulator
Rottmann: Mathematische Formelsammlung

Oppgave 1

a) Vis følgende sammenheng mellom entalpi H og Gibbs funksjon G :

$$H = - T^2 \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_p \quad .$$

b) Ved omvandling fra rombisk til monoklint svovel er temperaturavhengigheten til den molare varmetoning Q_p eksperimentelt bestemt (under atmosfæretrykk) til

$$Q_p = Q_0 + cT^2 \ ,$$

med $Q_0 = 210$ J og $c = 1.54 \cdot 10^{-3}$ J K^{-2} .

Beregn forskjellen $\Delta G = G_r - G_m$ mellom de Gibbske funksjoner for de to svovelmodifikasjonene. (Bruk at $\Delta S = -\partial \Delta G / \partial T = 0$ ved $T=0$ til å bestemme integrasjonskonstanten).
Ved hvilken temperatur skjer faseovergangen ?

Oppgave 2

a) Definer det kjemiske potensial μ_i for et stoff i en blanding. Vis at for rent stoff i gassform vil trykkavhengigheten av det kjemiske potensial være logaritmisk:

$$\mu_i^0(p,T) = kT \ \ell n \ p + \phi(T) \ ,$$

når gassen følger tilstandslikningen for en ideell gass.

b) I en binær blanding av stoff 1 og stoff 2, med et totalt partikkeltall $N=N_1+N_2$, er molbrøken x_2 for stoff 2 liten. Korreksjonene til ideell blandingstilnærmelsen utvikles derfor i potensrekke i x_2. For Gibbs funksjon $G(p,T,x_2)$ settes

$$G = \sum_{i=1}^{2} N_i(\mu_i^0 + kT\,\ell n x_i) + N\sum_{n=1}^{\infty} f_n(p,T)x_2^n \quad ,$$

der $\mu_i^0(p,T)$ er det kjemiske potensial for rent stoff i. Vis at for slike svake oppløsninger fås følgende resultater for de kjemiske potensialer:

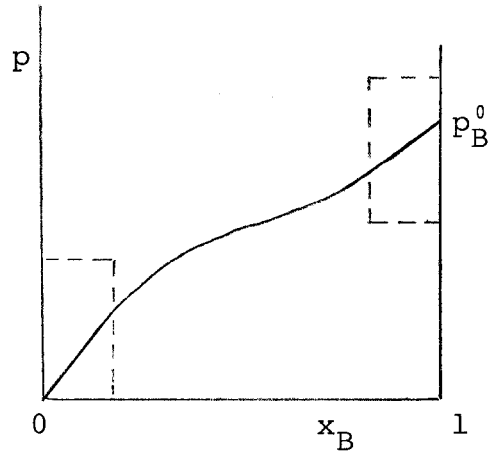
$$\mu_1 = \mu_1^0 + kT\,\ell n\, x_1 + \mathcal{O}(x_2^2)$$

$$\mu_2 = \chi_2 + kT\,\ell n\, x_2 + \mathcal{O}(x_2) \quad ,$$

der $\chi_2(p,T)$ er uavhengig av sammensetningen.

c) Et tofasesystem består av en dampfase og en væskefase i likevekt. Væskefasen er en blanding av to komponenter A og B med molbrøker x_A og x_B. Stoff A kan anses som ikke flyktig slik at dampfasen er ren B-gass. Denne kan betraktes som en ideell gass. Hva er likevektsbetingelsen i dette tilfellet ?

Likevektstrykket p er en funksjon av molbrøken x_B. Eksperimentelle resultater er skissert i figuren, og oppgaven går ut på å beregne trykkforløpet i de to grensetilfellene x_B liten og $x_B \simeq 1$ (stiplede områder på figuren.)



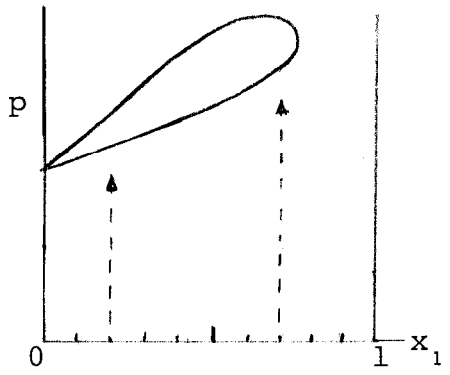
Se først på $x_B \simeq 1$. Anta at væskevolum pr.partikkel er neglisjerbart i forhold til gassvolum pr. partikkel, og beregn damptrykknedsettelsen til laveste orden i $1-x_B$.

d) Se dernest på tilfellet $x_B \ll 1$. Vis at dersom en i væskefase neglisjerer trykkavhengigheten av funksjonen χ_i i punkt b, så følger Henrys lov om proporsjonalitet mellom oppløselighet av gass i en væske og trykket. Ved hvilke (temperaturavhengige) størrelser kan proporsjonalitetskonstanten uttrykkes ?

Oppgave 3

For et tokomponent gass-væske system ser isoterme likevektslinjer mellom sammensetning og trykk ut som på figuren.

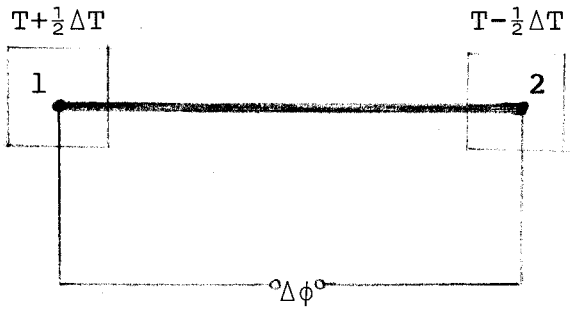
Forklar hva som skjer når en gassblanding med sammensetning $x_1, x_2=1-x_1$ komprimeres isotermt, først med $x_1=0.20$, så med $x_1=0.70$.



Oppgave 4

En strømkrets består av to ulike metaller loddet sammen i punktene 1 og 2. På grunn av en temperaturforskjell ΔT mellom loddepunktene og/eller en ytre spenning $\Delta\phi$ kan varmestrøm J og elektrisk strøm I flyte i trådene.

For et svakt potensial $\Delta\phi$ og små temperaturavvik ΔT fra romtemperatur T er entropiproduksjonen for disse irreversible prosessene gitt ved



$$\dot{S} = -JT^{-2}\Delta T - IT^{-1}\Delta\phi$$

(skal ikke utledes her).

a) Sett opp lineære fenomenologiske likninger. Hva gir Onsagers resiprositetsrelasjon i det tilfellet ?

b) Eksperimentelt kan en måle potensialforskjellen $\Delta\phi$ som en påtrykt temperaturforskjell genererer. Det kvantitative mål for denne effekten er den såkalte termoelektriske kraft

$$\varepsilon = \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T}\right)_{I=0}$$

I et annet eksperiment kan en måle varmestrømmen J (korrigert for Joulesk varmeutvikling) som en påtrykt spenning genererer. Peltierkoeffisienten

$$\Pi = (J/I)_{\Delta T=0}$$

brukes som mål for denne effekten.

Bruk resultatet under a) til å uttrykke Peltierkoeffisienten ved ε .

c) La nå nedre ledning på figuren være forbundet slik at $\Delta\phi=0$. Da vil en temperaturforskjell mellom loddepunktene gi både en varmestrøm J og en elektrisk strøm I . Forholdet mellom disse er

$$f = (I/J)_{\Delta\phi=0} \ .$$

Uttrykk f ved de fenomenologiske koeffisienter L_{rs} . I hvilket intervall må verdien av produktet

$$f\Pi$$

av f og Peltierkoeffisienten ligge ?