

# LØSNINGSSKISSE

## TERMODYNAMIKK OG IRREVERSIBLE PROSESSEN

31. 5. 1986

### Oppgave 1

a) Av  $H = G + TS$  og  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$  [av  $dH = -SdT + Vdp$ ]  
 følges

$$H = G - T \frac{\partial G}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}$$

- b) Under konstant trykk er  $dQ = dU + pdV = d(U+pV) = dH$   
 så varmetoninga er forskjellen i entalpi (pr. mol):

$$-\Delta H = H_m - H_r = Q_0 + cT^2$$

$dQ = \underline{\text{tilført varme}}$   
 $Q_0 = \underline{\text{avgitt varme}}$

Resultatet i a) gir da

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta G}{T} &= \frac{Q_0}{T^2} + c \\ \downarrow \\ \frac{\Delta G}{T} &= -\frac{Q_0}{T} + CT + \text{konst} \\ \downarrow \\ \Delta G &= -Q_0 + cT^2 + \text{konst} \cdot T \end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right|_{T=0} = 0 \Rightarrow \text{konst} = 0, \therefore$$

$$\underline{\underline{G_r - G_m = -Q_0 + cT^2}}$$

Ved temperaturen

$$T_f = \sqrt{\frac{Q_0}{c}} = \sqrt{\frac{210}{1.54 \cdot 10^3}} = \underline{\underline{369 \text{ K}}}$$

er  $G_r = G_m$ . For lavere temperaturer er  $G_m > G_r$ ,  
 og derfor er rombisk modifikasjon stabil under  $T_f$ ,  
 for  $T > T_f$  er  $G_m < G_r$  og monoklin modifikasjon er  
 derfor stabil her. Faseovergangen skjer altså ved 369 K.

## Oppgave 2

a)  $\mu_i \stackrel{\text{def}}{=} \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j \neq i}$

For sent stoff er  $\mu_i^0 = G/N$ . Da det er trykksavhengigheten vi er på jakt etter dannes vi

$$\left( \frac{\partial \mu_i^0}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{N} V = \frac{kT}{p},$$

siste skritt vha tilstandslikningen  $pV = NkT$  for ideell gass. Integrasjon gir

$$\mu_i^0(p, T) = kT \ln p + \varphi(T), \quad \text{ged.}$$

b) Uttrykt ved partikkeltallene er.

$$G = G^{\text{ideell blanding}} + \sum_{m=1}^{\infty} f_m \frac{N_2^m}{(N_1 + N_2)^{m-1}}$$

Vha definisjonen  $\mu_i = \partial G / \partial N_i$  fås

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_2^{\text{ideell blanding}} + \sum_{m=1}^{\infty} f_m (1-m) \left( \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^m \\ &= \mu_2^0 + kT \ln x_2 + \sum_{m=2}^{\infty} f_m x_2^m = \underline{\mu_2^0 + kT \ln x_2 + O(x_2^2)}, \quad \text{og} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_2^{\text{ideell blanding}} + \sum_{m=1}^{\infty} f_m \left[ m \left( \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^{m-1} - (m-1) \left( \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^m \right] \\ &= \underline{\mu_2^0 + kT \ln x_2 + f_1 + O(x_2)} \end{aligned}$$

c) Siden komponent B kan være i begge fasene er likevektsbetingelsen

$$\mu_B^{\text{gass}}(p, T) = \mu_B^{\text{væske}}(p, T, x_B),$$

foruten de trivielle  $p$  og  $T$  konstant over systemet.

Først  $x_A$  liter, slik at  $\mu_B$  etter pkt b) er gitt ved ideell-blending uttrykket

$$\mu_B^{\text{gass}}(p, T) = \mu_B^{\text{væske}}(p, T) + kT \ln x_B$$

(3)

For  $x_B = 1$  er  $p = p_B^\circ$ , damptrykket for rent B ved den herskende temperatur. For små  $x_A$  kan vi utvike både

$$\ln x_B = \ln(1-x_A) \approx -x_A$$

og

$$\begin{aligned}\mu_B^\circ(p, T) &= \mu_B^\circ(p_B, T) + (p-p_B) \left(\frac{\partial \mu_B^\circ}{\partial p}\right)_T + \dots \\ &= \mu_B^\circ(p_B, T) + (p-p_B) v_B^\circ\end{aligned}$$

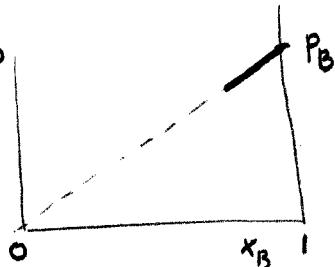
Innsetting gir da  $\mu_B^\circ \text{gass}(p_B, T) = \mu_B^\circ \text{væske}(p_B, T)$ :

$$(p-p_B)(v_B^\circ \text{gass} - v_B^\circ \text{væske}) = +kT(1-x_B)$$

Med  $v_B^\circ \text{væske} \ll v_B^\circ \text{gass} \approx \frac{kT}{p} \approx \frac{kT}{p_B}$  blir dette

$$p - p_B = -p_B(1-x_B)$$

$$\underline{\underline{p = p_B x_B}}$$



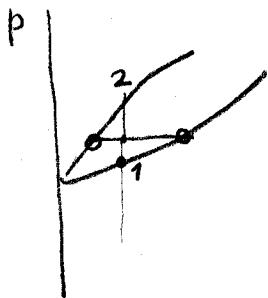
d) Si var det  $x_B \ll 1$ . Da må vi bruke det andre uttrykket i punkt b, og likevektsbetingelsen tar formen

$$\begin{aligned}\mu_B^\circ \text{gass}(p, T) &= \chi_B(p, T) + kT \ln x_B \\ &\downarrow \\ &kT \ln p + \varphi(T)\end{aligned}$$

Som kom skrives

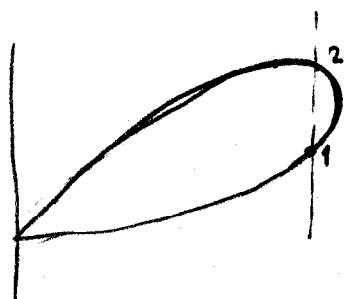
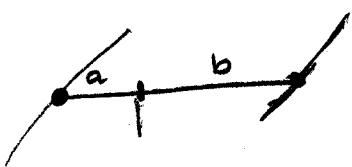
$$\underline{\underline{p = x_B \cdot e^{\frac{\chi_B(p, T) - \varphi(T)}{kT}}}}$$

Når  $\chi_B$  kan anses trykkuavhengig viser dette at  $p \propto x_B$ , og proporsjonalitetskonstanten er gitt ovenfor.

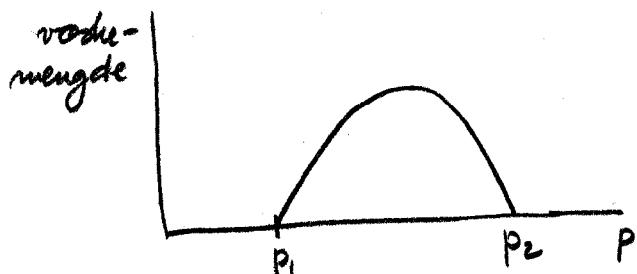
Oppgave 3

Når trykket nær punktet 1 vil de første væskedrapene kondensere ut, og i mellomrområdet vil væskerolummet stadig øke og gassvolumet avta. Fra punkt 2 og oppover er det ren væske. Massefordelingen i tafasområdet er gitt ved vektstangsregelen:

$$m_{\text{væske}} \cdot a = m_{\text{gas}} \cdot b$$



I  $x_1 = 0.70$  tilfellet vil også væskefasen komme tilsynne i punkt 1, men nå vil den nå en maksimal størrelse etsted imellom 1 og 2, og så forsvinne igjen i punkt 2.



Dette siste er retrograd kondensasjon.

Oppgave 4

a) Ta  $J_1=J$  og  $J_2=I$  som steinimer. De tilsvarende generaliserte krefter er definert ved

$$\dot{S} = \sum_i J_i X_i,$$

dvs.  $X_1 = -T^{-2} \Delta T$ ,  $X_2 = -T^{-1} \Delta \phi$ . Lineære likninger:

$$J = -L_{11} T^2 \Delta T - L_{12} T^{-1} \Delta \phi$$

$$I = -L_{21} T^{-2} \Delta T - L_{22} T^{-1} \Delta \phi,$$

og Onsager sier  $L_{12} = L_{21}$ .

(5)

b)  $I=0 \Rightarrow$

$$\varepsilon = \left( \frac{\Delta \phi}{\Delta T} \right)_{I=0} = - \frac{L_{21}}{T L_{22}}$$

$$\Delta T \rightarrow 0 \Rightarrow \Pi = \left( \frac{I}{J} \right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}}$$

Altså

$$\Pi = -\varepsilon \frac{T L_{12}}{L_{21}} = -\varepsilon T \quad \text{vha } L_{12} = L_{21}$$

c)

$$\Delta \phi = 0 \Rightarrow f = \left( \frac{I}{J} \right)_{\Delta \phi=0} = \frac{L_{21}}{L_{11}}$$

Vi skal også se på produktet  $f \Pi = \frac{L_{12} L_{21}}{L_{11} L_{22}} = \frac{L_{12}^2}{L_{11} L_{22}}$

Kravet om at entropien ikke kan avta, at  $\dot{S} \geq 0$ , begrenser verdien av produktet. Vi har

$$\begin{aligned} \dot{S} &= J_1 X_1 + J_2 X_2 = (L_{11} X_1 + L_{12} X_2) X_1 + (L_{21} X_1 + L_{22} X_2) X_2 \\ &= L_{11} X_1^2 + 2 L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 \\ &= L_{11} \left( X_1 + \frac{L_{12}}{L_{11}} X_2 \right)^2 + \left( L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}} \right) X_2^2 \end{aligned}$$

som viser at

$L_{11} \geq 0$  og  $L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}} \geq 0$  er nødvendig for alltid å ha  $\dot{S} \geq 0$ . Dette viser at

$$0 \leq f \Pi \leq 1$$