

Forslag til løsning.

Oppgave 1.

a) Etter Boltzmanns prinsipp er entropien

$$S = k \ln W$$

der W er antall mikrotilstander. Ved blanding øker W da nye konfigurasjoner kan dannes ved at ulike partikler kan bytte plass etter blanding. Med N_i partikler av komponent i kan partiklene byttes om på

$$W = \frac{N!}{\prod_{i=1}^c N_i!} \quad \left(N = \sum_{i=1}^c N_i \right)$$

ulike måter. Disse nye konfigurasjonene gir blandingsentropien.

$$\Delta S_{\text{mix}} = k \ln W = k \left[\ln N! - \sum_{i=1}^c \ln(N_i!) \right]$$

Bruk av oppgitt formel gir så

$$\ln N! = N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} N \ln N - N$$

(da $\frac{1}{N} \ln \sqrt{2\pi N} \rightarrow 0$ når $N \rightarrow \infty$).

Med $N = \sum_{i=1}^c N_i$ gir dette

$$\Delta S_{\text{mix}} = k \left(N \ln N - \sum_{i=1}^c N_i \ln N_i \right) = -k \sum_{i=1}^c N_i \ln \left(\frac{N_i}{N} \right)$$

$$= -k \sum_{i=1}^c N_A n_i \ln \left(\frac{N_A n_i}{N_A n} \right) = -R \sum_{i=1}^c n_i \ln \left(\frac{n_i}{n} \right)$$

der N_A er Avogadros tall ($R = N_A k$, $n_i = \frac{N_i}{N_A}$).

(2)

- b) Ideell blanding er definert ved at
1. Blandingsentropien er som for ideelle gasser.
 2. Ingen endring av indre energi ved blanding.
 3. Ingen endring av totalt volum ved blanding.
- (Dette forutsetter blanding ved konstant trykk og temperatur.)

Gibbs fri energi er gitt ved

$$G = U + pV - ST$$

Før blanding har en

$$G_0 = (U_0 + pV_0 - S_0 T) = \sum_{i=1}^c N_i \mu_{0i}$$

der $\mu_{0i} = \mu_{0i}(p, T)$ er kjemiske potensial for komponent i alene. Ved blanding er U_0 og V_0 uendret mens S endres med beløpet ΔS_{mix} slik at etter blanding får en

$$G = G_0 - \Delta S_{\text{mix}} T = \sum_{i=1}^c N_i (\mu_{0i} - kT \ln x_i)$$

der $x_i = n_i/n = N_i/N$ er molbrøken.

Det kjemiske potensialet er så gitt ved

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{k \neq i}} = \mu_{0i} + kT \ln x_i +$$

$$\sum_{l=1}^c N_l k \frac{1}{x_l} \frac{\partial x_l}{\partial N_i} = \mu_{0i} + k \ln x_i + N k \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum_{l=1}^c x_l \right)$$

$$= \underline{\underline{\mu_{0i} + kT \ln x_i}}$$

(da $\sum_{l=1}^c x_l = 1$ og $x_l = N_l/N$).

3

c) Molvekten til Ar vil være det samme som atomvekten som er 40, mens molvekten til N_2 vil være $2 \cdot 14 = 28$. Antall mol Ar og N_2 blir da henholdsvis

$$n_A = \frac{5}{40} = \frac{1}{8} = 0,125$$

$$n_N = \frac{7}{28} = \frac{1}{4} = 0,25$$

$$n = n_A + n_N = \frac{3}{8} = 0,375$$

Blandingsentropien blir følgelig

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \left(n_A \ln \frac{n_A}{n} + n_N \ln \frac{n_N}{n} \right)$$

$$= -Rn \left(\frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} \right) = 0,6365 \cdot nR = \underline{\underline{1,984 \text{ J/K}}}$$

Når gassene skilles endres ikke indre energi når T er konstant (ideelle gasser). Utført arbeid er derfor lik tilført varme. Minste tilførte arbeidet skjer ved reversibel prosess. Da gjelder $dQ = T ds$. Minste tilførte arbeid for å skille gassene blir følgelig (W_u er utført arbeid)

$$W \left[= -W_u = -(\Delta Q - \Delta U) = -\Delta Q = -(-T \Delta S_{\text{mix}}) \right]$$

$$= T \Delta S_{\text{mix}} = 293 \cdot 1,984 \text{ J} = \underline{\underline{581 \text{ J}}}$$

Oppgave 2.

a) Kritisk punkt er bestemt av horisontal vendetangent på isoterme

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0 \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0$$

Med $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

finnes $\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2}{V^3}a = 0$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = -\frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6}{V^4}a = 0$$

Første likning gir

$$RT = \frac{2}{V^3}(V-b)^2 a$$

som innsatt i andre likning gir

$$-\frac{4}{V^3(V-b)} + \frac{6}{V^4} = 0$$

$$-4V + 6(V-b) = 0$$

$$V = \underline{3b}$$

slik at kritisk temperatur blir

$$T = T_c = \frac{2}{R(3b)^3}(2b)^2 a = \underline{\underline{\frac{8a}{27Rb}}}$$

6/ Når gassen ekspanderer fritt vil ⑤
 $\Delta U = U_s - U_0 = 0$ da tilført varme $Q = 0$ og
 utført arbeid $W = 0$ ($Q = \Delta U + W$). Med
 $U_s = U_0$ finner en da

$$C_v T_0 - \frac{a}{V_0} = C_v T_s - \frac{a}{V_s}$$

$$\Delta T = T_s - T_0 = \frac{a}{C_v} \left(\frac{1}{V_s} - \frac{1}{V_0} \right) = \frac{a}{\frac{5}{2}R} \left(-\frac{1}{5b} \right) = \underline{\underline{-\frac{2a}{25Rb}}}$$

Ved Joule Thomson effekten er
 enthalpien bevart, dvs. $H_s = H_0$. Dette gir
 $U_s + p_s V_s = U_0 + p_0 V_0$

Med $V_0 = 5b$ og $V_s = \infty$ finnes så

$$C_v T_{sj} + R T_{sj} = C_v T_0 - \frac{a}{5b} + \left(\frac{R T_0}{4b} - \frac{a}{(5b)^2} \right) 5b$$

$$\frac{7}{2} R T_{sj} = \left(\frac{5}{2} + \frac{5}{4} \right) R T_0 - \frac{2}{5} \frac{a}{b}$$

$$T_{sj} = \frac{15}{14} T_0 - \frac{4}{35} \frac{a}{Rb}$$

$$\Delta T_{JT} = T_{sj} - T_0 = \frac{1}{14} T_0 - \frac{4}{35} \frac{a}{Rb}$$

Med $\Delta T_{JT} = \frac{1}{2} \Delta T$ finner en så

$$\frac{1}{14} T_0 - \frac{4}{35} \frac{a}{Rb} = -\frac{1}{25} \frac{a}{Rb}$$

$$\frac{1}{14} T_0 = \left(\frac{4}{35} - \frac{1}{25} \right) \frac{a}{Rb} = \frac{13}{175} \frac{a}{Rb}$$

$$T_0 = \frac{26}{25} \frac{a}{Rb} = \underline{\underline{1,04 \frac{a}{Rb}}}$$

Oppgave 3.

a) Som funksjon av λ og $\langle v \rangle$ er D gitt ved

$$D = \underline{C \lambda \langle v \rangle}$$

der C er en (dimensjonsløs) konstant.

For molekyler som er harde kuler (dvs. fast størrelse) vil fri veilengde mellom molekylstøt være omvendt proporsjonal med tettheten

$n = N/V$. ($\lambda \sim \frac{1}{n\sigma}$ der σ er molekyltverrsnittet.)

Med ideell gass, $p = \frac{N}{V} kT = n kT$, har en

$$\text{dermed } \lambda = \frac{C_1}{n} = \frac{C_1}{p} kT$$

der C_1 er en konstant.

Middlere molekylhastighet varierer med temperaturen som (fra Maxwellfordelingen)

$$\langle v \rangle = C_2 \sqrt{T} \quad (C_2 \text{ er konst.})$$

Innsatt gir dette

$$D = C \frac{C_1}{p} kT \cdot C_2 \sqrt{T} = C_3 \left(\frac{T}{p} \right)^{3/2} \quad (C_3 \text{ er konst.})$$

Med $D = D_0$ ved $T = T_0$ og $p = p_0$ får vi følgende

$$[C_3 = D_0 (p_0 / T_0^{3/2})]$$

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{p_0}{p}$$

For N_2 ved $20^\circ C$ og atmosfæretrykk ($p = p_0$) finnes

følgelig

$$D = 1,85 \cdot 10^{-5} \frac{m^2}{s} \left(\frac{293}{273} \right)^{3/2} = \underline{\underline{2,06 \cdot 10^{-5} \frac{m^2}{s}}}$$

b/ Ved diffusjon er partikkelstrømtettheten ⑦
 $\vec{j} = -D \nabla n$ der n er tettheten av partikler.
 Forskjellen i tetthet av Cl_2 mellom de
 2 rørendene er lik $\Delta n(t)$ slik at

$$|\nabla n| = \frac{\Delta n(t)}{L} = \frac{\Delta n}{L}$$

Total partikkelstrøm blir så

$$J = jA = D \frac{A}{L} \Delta n$$

I et lite tidsrom dt blir endringen av
 partikkel tallet i de 2 beholderne henholdsvis

$$dN_1 = -J dt \quad dN_2 = -dN_1 = J dt,$$

og endringen i tetthetsforskjellen blir følgelig

$$\begin{aligned} d(\Delta n) &= \frac{dN_1}{V} - \frac{dN_2}{V} = \frac{1}{V} (dN_1 - dN_2) = -\frac{2J}{V} dt \\ &= -\frac{2DA}{VL} \Delta n dt \end{aligned}$$

Dette gir differensiallikningen

$$\frac{d(\Delta n)}{\Delta n} = -\frac{dt}{\tau} \quad \text{med } \tau = \frac{VL}{2DA}$$

som har løsningen

$$\ln \Delta n = -\frac{t}{\tau} + \text{konst}$$

$$\text{eller } \Delta n(t) = \Delta n_0 e^{-t/\tau}$$

Decay-tiden τ blir følgelig

$$\tau = \frac{VL}{2DA} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 0,20 \text{ m}}{2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \cdot 10^{-4} \text{ m}^2} = \underline{\underline{5 \cdot 10^5 \text{ s}}} \approx \underline{\underline{5,8 \text{ døgn}}}$$