Eksamen i TEORETISK FYSIKK ID – TERMODYNAMIKK 4.6.76.

Løsningsskisse.

Oppgave 1.

a) Likevektsbetingelser: Trykk, temperatur, kjemisk potensial for hver komponent konstante over rommet.

Gibbs faseregel: Med c komponenter i p faser er antall termodynamiske frihetsgrader $\boxed{f = c+2-p}$

Bevis: $f = \#$ termodyn. variable $- \#$ likevektslikninger

$\#$ variable $= p, T$ og $p(c-1)$ molbrøker, ialt $pc-p+2$.

$\#$ likninger av typen $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(p)}$: $c(p-1)$

$\therefore f = pc-p+2-c(p-1) = c+2-p.$

Fortynnet oppløsning: For oppløsningsmidlet er $\psi_L(p,T) = \mu_L^\circ(p,T)$.

Av definisjonen $\mu_i = (\partial G/\partial N_i)_{p,T,N_{k\neq i}}$ følger

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

Her er $G^{ex} = (N_A+N_L)\sum_{m=1}^{\infty} g_m(p,T)\left(\frac{N_A}{N_A+N_L}\right)^m$ når

en setter inn $N = N_A+N_L$ og $x_A = N_A/(N_A+N_L)$.

Derivasjon gir nå

$$\mu_L = \mu_L^\circ + kT\ln x_L + \sum_{m=1}^{\infty}(1-m)\,g_m x_A^m = \mu_L^\circ + kT\ln x_L - g_2 x_A^2 + O(x_A^3)$$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + kT\ln x_A + \sum_{m=1}^{\infty} g_m\left[(1-m)\,x_A^m + m x_A^{m-1}\right] = \mu_A^\circ + g_1 + kT\ln x_A + 2g_2 x_A + O(x_A^2)$$

Vi ser for det første at for stor fortynning, d.v.s. x_A liten, er

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

med

$$\psi_L(p,T) = \mu_L^\circ(p,T)$$
$$\psi_A(p,T) = \mu_A^\circ(p,T) + g_1(p,T).$$

Videre er meste korreksjon til (1)

For μ_L: $-g_2 x_A^2$

For μ_A: $g_2 x_A$.

b) Likevekt ved temperatur $T_0 = 293.2$ K krever samme μ_A i alle faser:

$$\psi_1(T_0) + kT_0\ln x_1 = \psi_2(T_0) + kT_0\ln x_2 = \mu_f^\circ(T_0) \qquad (*)$$

Ved temperatur T er molbrøken x_1' i A-L_1 blandingen gitt ved

$$\psi_1(T) + kT\ln x_1' = \psi_2(T) + kT\ln x_2', \text{ eller}$$

$$x_1' = x_2' \, e^{[\psi_2(T) - \psi_1(T)]/kT}$$

Innsetting av de oppgitte uttrykk for $\psi_2(T)$ og $\psi_1(T)$ og bruk av (*) gir

$$x_1' = x_2' \, e^{[\psi_2(T_0) - \psi_1(T_0)]/kT + 0.1(T-T_0)/T} = x_2' \, e^{\frac{T_0}{T} \ln \frac{x_1}{x_2} + 0.1 \frac{T-T_0}{T}} = \underline{\underline{0.029}},$$

når tallverdiene $T_0 = 293.2\,K$, $T = 353.2\,K$, $x_1 = 0.02$ og $x_2 = 0.03$, $x_2' = 0.04$ innsettes.

Vi kan sammenlikne det kjemiske potensial $\mu_f^0(T)$ for fast A med det kjemiske potensial for A i L_2, $\mu_{A2}(T)$. Vi har

$$\mu_f^0(T) - \mu_{A2}(T) = \mu_f^0(T) - \psi_2(T) - kT \ln x_2' = \mu_f^0(T_0) - 0.1\,k(T-T_0) - \psi_2(T_0) + 1.4\,k(T-T_0) - kT \ln x_2'$$

P.g.a. (*) har $\mu_f^0(T_0) - \psi_2(T_0) = kT_0 \ln x_2$ ⇒:

$$\mu_f^0(T) - \mu_{A2}(T) = 1.3\,k(T-T_0) + kT_0 \ln x_2 - kT \ln x_2' =$$
$$= k\{1.3 \cdot 60K + (\ln 0.03)\,293K - (\ln 0.04)\,353K\} > 0.$$

når det regnes ut. At $\mu_f^0(T) > \mu_{A2}(T)$ betyr at fast A <u>ikke</u> er i likevekt med væskefasene, <u>alt fast stoff går i løsning</u>.

Oppgave 2.

a) La varmemengden dQ transporteres i tida dt fra en beholder med temperatur T_I til en beholder med temperatur T_{II}. Entropiendringen er

$$dS = \frac{dQ}{T_{II}} + \frac{(-dQ)}{T_I} = dQ \, \Delta \frac{1}{T},$$

og

$$\dot{S} = \frac{dQ}{dt} \Delta \frac{1}{T} = \underline{\underline{J_Q \Delta \frac{1}{T}}}.$$

b) Når $\Delta T = 0$ er

$$\dot{S} = -\frac{1}{T} \hat{J}_1 \Delta\mu_1^c - \frac{1}{T} J_v \Delta p.$$

Vi tar $\hat{J}_1$ og J_v som strømmer. De tilhørende drivende krefter X_1 og X_v er, utfra definisjonslikningen $\dot{S} = \sum_m J_m X_m$,

$$X_1 = -\frac{\Delta\mu_1^c}{T} \; ; \; X_v = -\frac{\Delta p}{T}$$

(En kan, om ønsket, istedet sette $\sigma = \sum J_n X_m$, $\sigma = \dot{S}/\text{volum}$). De lineære fenomenologiske likninger er

$$\hat{J}_1 = L_{11}\left(-\frac{\Delta\mu_1^c}{T}\right) + L_{1v}\left(-\frac{\Delta p}{T}\right)$$
$$J_v = L_{v1}\left(-\frac{\Delta\mu_1^c}{T}\right) + L_{vv}\left(-\frac{\Delta p}{T}\right).$$

Herav:

$$\left(\frac{\hat{J}_1}{J_v}\right)_{\Delta\mu_1^c = 0} = \frac{L_{1v}}{L_{vv}} \quad \text{og} \quad \left(\frac{\Delta p}{\Delta\mu_1^c}\right)_{J_v = 0} = -\frac{L_{v1}}{L_{vv}}.$$

Resiprositetsrelasjonen $L_{1v} = L_{v1}$ medfører

$$\boxed{\left(\frac{\hat{J}_1}{J_v}\right)_{\Delta\mu_1^c=0} = -\left(\frac{\Delta p}{\Delta\mu_1^c}\right)_{J_v=0}}$$

Når $J_2 = 0$ er ifølge definisjonene på $\hat{J}_1$ og J_v: $\frac{\hat{J}_1}{J_v} = \frac{1}{v_1}$,
og $J_v = v_1 J_1$, dvs

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta\mu_1^c}\right)_{J_1=0} = -\frac{1}{v_1}.$$

Trykkforskjellen i det stasjonære tilfellet ($J_1 = 0$) er derfor

$$\boxed{\Delta p = -\frac{\Delta\mu_1^c}{v_1}}$$

<u>Likevektsberegning</u>: Det kjemiske potensial for den komponent (1) som kan vandre gjennom membranen har samme verdi på begge sider i likevekt:

$$\mu_1^{I}(p, T, x_1^{I}) = \mu_1^{II}(p+\Delta p, T, x_1^{II}) =$$
$$= \mu_1^{II}(p, T, x_1^{II}) + \Delta p \frac{\partial\mu_1}{\partial p} = \mu_1^{II}(p, T, x_1^{II}) + v_1 \Delta p,$$

da $\frac{\partial\mu_1}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p}\frac{\partial G}{\partial N_1} = \frac{\partial V}{\partial N_1} = v_1$. D.v.s.

$$\Delta p = \frac{\mu_1^{I}(p, T, x_1^{I}) - \mu_1^{II}(p, T, x_1^{II})}{v_1} = \underline{\underline{-\frac{\Delta\mu_1^c}{v_1}}}$$

Har brukt at når Δx_1 er liten er Δp liten.

c) Når $\Delta p = 0$ er

$$\dot{S} = J_Q \Delta\frac{1}{T} - \frac{1}{T}\hat{J}_1 \Delta\mu_1^c.$$

Med strømmene J_Q, $\hat{J}_1$ blir tilhørende drivende krefter $X_Q = \Delta\frac{1}{T}$ og $X_1 = -\frac{\Delta\mu_1^c}{T}$. De fenomenologiske likninger er

$$J_Q = L_{QQ}\Delta\frac{1}{T} + L_{Q1}\left(-\frac{\Delta\mu_1^c}{T}\right)$$
$$\hat{J}_1 = L_{1Q}\Delta\frac{1}{T} + L_{11}\left(-\frac{\Delta\mu_1^c}{T}\right).$$

Herav:

$$q^* = \left(\frac{J_Q}{\hat{J}_1}\right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{Q1}}{L_{QQ}}, \quad \text{og med } \hat{J}_1 = 0$$

$$\left(\frac{\Delta\mu_1^c}{T\,\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_{\hat{J}_1=0} = \frac{L_{1Q}}{L_{QQ}}$$

Det gjenstår å finne sammenhengen mellom $\Delta\mu_1^c$ og Δx, i ideell blandingstilnærmelsen $\mu_1 = \mu_1^0 + kT\ln x_1$

$$\Delta\mu_1^c = kT\,\Delta\ln x_1 = kT\frac{\Delta x_1}{x_1},$$

og å benytte $\Delta\frac{1}{T} = -\frac{\Delta T}{T^2}$ samt resiprositeten $L_{1Q} = L_{Q1}$ til å finne

$$q^* = -\left(\frac{kT\,\Delta x_1/x_1}{T\,\Delta T/T^2}\right)_{\hat{J}_1=0} = \underline{\underline{-\frac{kT^2}{x_1}C}}.$$