

①

Forslag til løsning.

Oppgave 1.

I likevekt er temperatur, trykk og kjemisk potensial konstante over systemet.

I den gitte formelen er R gasskonstanten for 1 mol, T er temperaturen, ϑ er fordampningsvarmen pr. mol og x er molbrøkten av det opplosste stoffet.

Ved kokepunktet vil væske være i likevekt med damp. Det kjemiske potensialet for væsken skal være det samme i både væskefasen og gassfasen ved likevekt. Da løsningen antas å være fortynnet kan en bruke antagelsen med ideell blanding for opplosningsmidlet. Det kjemiske potensial i væske og gassfasen blir da henholdsvis

$$\mu_v(p_0, T) = \mu_v^\circ(p_0, T) + kT \ln x$$

$$\mu_g(p_0, T) = \mu_v^\circ(p_0, T) + kT \ln x'$$

Her er $x = 1 - \sum_s x_s$ og $x' = 1 - \sum_s x'_s$ der x_s og x'_s er molbrøkene av opplosste stoffer i henholdsvis væske og gassfase.
Likevekt er bestemt av

$$\mu_v(p_0, T) = \mu_g(p_0, T)$$

For opplosningsmidlet alene er likevekten bestemt av

$$\mu_v^\circ(p_0, T_0) = \mu_g(p_0, T_0)$$

(2)

Utvikler nå om temperaturen T_0 og setter
 $\Delta T = T - T_0$

$$\mu^\circ(p_0, T) = \mu^\circ(p_0, T_0) + \frac{\partial \mu^\circ}{\partial T} \Delta T + \dots = \mu^\circ(p_0, T_0) - S \Delta T$$

der S er entropi pr. partikkell, $S = -\frac{\partial \mu^\circ}{\partial T} = -\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial N} = \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{S}{N}$.
 Innsatt i likevektsbetingelsene finnes dermed

$$-S \Delta T + kT \ln x = -S' \Delta T + kT \ln x'$$

som gir høyepunktetendensen

$$\Delta T = \frac{kT}{S' - S} (\ln x' - \ln x) \approx \frac{RT^2}{Q} \left(\sum_s x_s - \sum_s x'_s \right)$$

for små x_s og x'_s . Fordampningsvarmen for en partikkell er $(S' - S)T$ og for ett mol er denne $Q = (S' - S)TN_A$ der N_A er Avogadros tall. Videre er $R = kN_A$ der k er Boltzmanns konstant.

Molbrøfe av opplyst stoff

$$x = \Delta T \frac{Q}{RT^2} = 0,2 \text{ deg} \frac{4 \cdot 10^4 \text{ J/mol}}{8,32 \text{ J/mol deg} (373 \text{ deg})^2} = 0,0069$$

$$\text{Antall mol vann: } n_{H_2O} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 55,5 \text{ mol}$$

Antall mol opplyst stoff er n slik at

$$x = \frac{n}{n + n_{H_2O}} \quad \text{eller} \quad n = \frac{x}{1-x} n_{H_2O} \approx x n_{H_2O} = 0,38 \text{ mol}$$

$$\text{Vekt pr. mol: } \frac{110 \text{ g}}{0,38 \text{ mol}} \approx 290 \text{ g/mol}$$

Dvs. molekylvekten av opplyst stoff er ca 290.

(3)

Oppgave 2.

Før ideell blanding har en

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\circ(T, P) + kT \ln x_i$$

Ved likevekt i kraftfelt er temperaturen T konstant mens tykket vil variere.

Likheitsketingelsen på det kjemiske potensial brukes på stedene $r=0$ og $r=a$. Dette gir

likningene [Det burde være minus fortegn her!]
[Det er feil i oppgaveteksten!]

$$\mu_i^\circ(T, P_0) + kT \ln x_{0i} = \mu_i^\circ(T, P_a) + kT \ln x_{ai} + \frac{1}{2} m_i w^2 a^2$$

der $i = 235$ representerer U^{235} og $i = 238$ representerer U^{238} i UF_6 . Ved å benytte at $\mu_{235}^\circ(T, P) = \mu_{238}^\circ(T, P)$ finner en ved å trekke disse likningene fra hverandre

$$kT \ln \left(\frac{x_{0235}}{x_{0238}} \right) = kT \ln \left(\frac{x_{a235}}{x_{a238}} \right) + \frac{1}{2} (m_{235} - m_{238}) w^2 a^2$$

De to U isotopene adskiller seg med 3 mytroner som hvert har (nesten) samme masse som et proton. Masseforskjellen mellom de typiske UF_6 molekyler blir dermed

$$m_{238} - m_{235} = 3 m_H$$

Ved maksimal anringing finnes

$$\xi_0 = \frac{x_{a235}}{x_{a238}}$$
 som blandingsforholdet før og

$$\xi_1 = \frac{x_{a235}}{x_{a238}}$$
 som blandingsforholdet etter centrifugering.

En finner dermed

(4)

$$kT \ln \xi_0 = kT \ln \xi_1 - \frac{3}{2} m_H w^2 a^2$$

eller

$$\xi_1 = \xi_0 \exp\left(\frac{-3 m_H w^2 a^2}{2 kT}\right)$$

Generelt finnes dermed $\xi_n = \xi_{n-1} \left(\frac{\xi_1}{\xi_0} \right)$ slik at

$$\xi_n = \left(\frac{\xi_1}{\xi_0} \right)^n \xi_0 = \xi_0 \exp\left(n \frac{-3 m_H w^2 a^2}{2 kT}\right)$$

Følgelig blir mest antall sentrifuger som behøves

$$n = \frac{2 k T}{3 m_H w^2 a^2} \ln\left(\frac{\xi_n}{\xi_0}\right)$$

Med innsatte tallverdier

$$n = \frac{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/deg} \cdot 293 \text{deg}}{3 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{kg} (900 \text{ s}^{-1} 6 \cdot 10^{-2} \text{m})^2} \ln\left(\frac{0,035}{0,007}\right)$$

$$= 554 \cdot \ln 5 = 892 \approx \underline{\underline{900}}$$

(5)

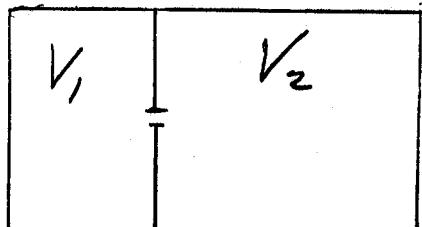
Oppgave 3.

Den termodynamiske identiteten er

$$T dS = dU + pdV - \mu dN$$

hvor T er temperatur, p er trykk, μ er kjemisk potensial, S er entropi, U er indre energi og N er partikkeltallet.

I likevekt er entropien til et system maksimal når indre energi, volum og antall partikler holdes konstant (likket system).



Rekken vitrer entropiene og finnes for avvik fra likevektsverdiene (med $dV = 0$)

$$\Delta S = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial N} dN + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} dU^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N} dUDN \\ + \frac{\partial^2 S}{\partial N^2} dN^2 + \dots$$

Fra den termodynamiske identiteten finnes

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad \text{og} \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$$

Videre finnes

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \left(dU \frac{\partial}{\partial U} + dN \frac{\partial}{\partial N}\right) \frac{\partial S}{\partial U}$$

$$\Delta\left(-\frac{\mu}{T}\right) = \left(dU \frac{\partial}{\partial U} + dN \frac{\partial}{\partial N}\right) \frac{\partial S}{\partial N}$$

slik at

$$\Delta S = \frac{1}{T} dU - \frac{\mu}{T} dN + \frac{1}{2} \left[\Delta\left(\frac{1}{T}\right) dU + \Delta\left(-\frac{\mu}{T}\right) dN \right]$$

(6)

Ved å benytte indeksene $i=1$ eller 2 for de 2 delvolumene finnes for endringen av totalentropien

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \sum_{i=1,2} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_i}{\partial U^2} \Delta U^2 + \frac{\partial^2 S_i}{\partial U \partial N} \Delta U \Delta N + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_i}{\partial N^2} \Delta N^2 \right]$$

da likevektsverdiene på T og μ er de samme for de 2 delene. Da systemet er lukket er videre $\Delta U = \Delta U_1 = -\Delta U_2$ og $\Delta N = \Delta N_1 = -\Delta N_2$.

Entropiproduksjonen

$$\Delta S = \sum_{i=1,2} \left[\frac{\partial^2 S_i}{\partial U^2} \Delta U \Delta U + \frac{\partial^2 S_i}{\partial U \partial N} (\Delta U \Delta N + \Delta U \Delta N) + \frac{\partial^2 S_i}{\partial N^2} \Delta N \Delta N \right]$$

(Se redusert formeside)

$$= \left[\Delta \left(\frac{1}{T_1} \right) - \Delta \left(\frac{1}{T_2} \right) \right] \Delta U + \left[\Delta \left(-\frac{\mu_1}{T_1} \right) - \Delta \left(-\frac{\mu_2}{T_2} \right) \right] \Delta N$$

Generaliserte styrkene: $J = \Delta N$ og $J_U = \Delta U$

Generaliserte krefter: $X_u = \Delta \left(\frac{1}{T_1} \right) - \Delta \left(\frac{1}{T_2} \right) = -\frac{\Delta T_2}{T^2} + \frac{\Delta T_1}{T^2} = -\frac{\Delta T}{T^2}$

$$X = \Delta \left(-\frac{\mu_1}{T_1} \right) - \Delta \left(-\frac{\mu_2}{T_2} \right) = -\frac{\Delta \mu + \Delta \mu_2}{T} + \frac{\mu}{T^2} (\Delta T_1 - \Delta T_2) = -\frac{\Delta \mu}{T} + \frac{\mu}{T^2} \Delta T =$$

$$\frac{S \Delta T - V \Delta p}{T} + \frac{\mu}{T^2} \Delta T = -\frac{V}{T} \Delta p + \frac{h}{T^2} \Delta T \quad \text{der } h = \mu + ST.$$

Lineare fenomenologiske likninger

$$J = L_{11} X + L_{12} X_u = -\frac{L_{11} V}{T} \Delta p + \frac{L_{11} h - L_{12}}{T^2} \Delta T$$

$$J_u = L_{21} X + L_{22} X_u = -\frac{L_{21} V}{T} \Delta p + \frac{L_{21} h - L_{22}}{T^2} \Delta T$$

Onsagerrelasjonene gir symmetrien $L_{12} = L_{21}$.

For ideell gass har en $p = \frac{kT}{V} N$. Derved finner vi med konstant T

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \frac{kT_1}{V_1} N_1 - \frac{kT_2}{V_2} N_2 = kT \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) J$$

da $T_1 \approx T_2 \approx T$ og $N_1 = -N_2 = \Delta N = J$. Så

$$\alpha = \underline{kT \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)}$$