Eksamen i Termodynamikk, 8. juni 1985

Løsningsforslag:

Oppgave 1.

a) Blandings-entropi for en ideell blanding

$$S_{mix} = -k\sum_i N_i \ln x_i$$

(sto i medbragt kompendium). Her:

Før videre blanding:

$$S_{mix} = -Nk(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad \text{Venstre delsystem}$$

$$S'_{mix} = -N'k(x'_A \ln x'_A + x'_B \ln x'_B) \qquad \text{Høyre delsystem}$$

Etterpå

$$\bar{S}_{mix} = -(N+N')k(\bar{x}_A \ln \bar{x}_A + \bar{x}_B \ln \bar{x}_B)$$

der

$$\bar{x}_A = \frac{Nx_A + N'x'_A}{N+N'} \quad ; \quad \bar{x}_B = \frac{Nx_B + N'x'_B}{N+N'}$$

Altså

$$\underline{\Delta S_{mix}} = \bar{S}_{mix} - S_{mix} - S'_{mix} =$$

$$= -Nk\left(x_A \ln \frac{\bar{x}_A}{x_A} + x_B \ln \frac{\bar{x}_B}{x_B}\right) - N'k\left(x'_A \ln \frac{\bar{x}_A}{x'_A} + x'_B \ln \frac{\bar{x}_B}{x'_B}\right)$$

b) Fra kompendiet:

$$L_{max} = T_0 \Delta S - \Delta U - p_0 \Delta V.$$

Her er $\Delta U = \Delta V = 0$, dvs

$$\underline{L^1_{max} = T_0 \Delta S_{mix}}$$

c) Maksimalt arbeid fås et ved en reversibel prosess, dvs når entropien er bevart: $= 0$

$$\Delta S = \Delta S_{mix} + C\int_{T_0}^{T} \frac{dT'}{T'} = \Delta S_{mix} - C\ln\left(\frac{T_0}{T}\right) \Rightarrow$$

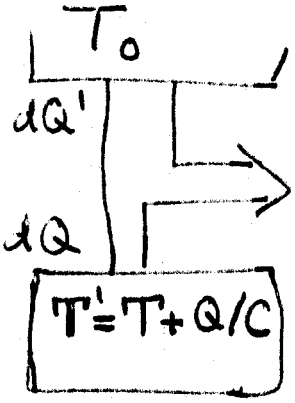
$$T = T_0 \exp(-\Delta S_{mix}/C)$$

Energikonservering $\Rightarrow$

$$\underline{L^2_{max}} = -\Delta U = C(T_0 - T) = \underline{CT_0[1-\exp(-\Delta S_{mix}/C)]}$$

d) Prosessen i pkt b) kan tenkes å gå via prosess c), med etterfølgende oppvarming fra temperaturen T til reservoir-temp. T_0. Under denne siste prosessen kan vi trekke ut mere arbeid, altså må $L^1_{max} > L^2_{max}$.

[Sjekk: Beregner det maksimale arbeidet som kan tas ut ved oppvarming av et system med varmekapasitet C fra temp. T til reservoir-temp. T_0



$$dL^3 = dQ\left(\frac{T_0 - T'}{T'}\right) = dQ\left[\frac{T_0}{T + Q/C} - 1\right] \Rightarrow$$

$$L^3_{max} = \int_0^{C(T_0 - T)} dQ\left[\frac{T_0}{T + Q/C} - 1\right] = CT_0 \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) - C(T_0 - T)$$

$$= L^2_{max} - L^1_{max} \,. \quad]$$

e) Dette er prosessen fra pkt a) kjørt i motsatt retning. Kjente: $N, x_A, \bar{x}_A$. Ukjente: N', x_A'

Eliminerer N' fra

$$(N + N')\bar{x}_A = N x_A + N' x_A' \Rightarrow N' = N\,\frac{x_A - \bar{x}_A}{\bar{x}_A - x_A'}$$

(Vi må nå $x_A' < \bar{x}_A < x_A$, $x_B' > \bar{x}_B > x_B$).

Setter inn i uttrykket fra pkt. b), og snur fortegnet siden prosessen kjøres i motsatt retning:

$$\Delta S_{mix} = kN\left\{\left[x_A \ln\frac{\bar{x}_A}{x_A} + x_B \ln\frac{\bar{x}_B}{x_B}\right] + (x_A - \bar{x}_A)\left[\frac{x_A'}{\bar{x}_A - x_A'}\ln\frac{\bar{x}_A}{x_A'} - \frac{x_B'}{\bar{x}_B - x_B'}\ln\frac{\bar{x}_B}{x_B'}\right]\right.$$

(Har brukt at $\bar{x}_A - x_A' = -(\bar{x}_B - x_B')$.)

f) Droppes fra bedømmingen.

$\Delta S_{mix} < 0$. Ønsker å maksimere ΔS_{mix}, dvs. maksimere

$$f(x_A') = \frac{x_A'}{\bar{x}_A - x_A'} \ln \frac{\bar{x}_A}{x_A'} - \frac{x_B'}{\bar{x}_B - x_B'} \ln \frac{\bar{x}_B}{x_B'}$$

Vi har at

$$\frac{d}{dx_A'} f(x_A') = \frac{1}{(\bar{x}_A - x_A')^2} \left[\bar{x}_A \ln \frac{\bar{x}_A}{x_A'} + \bar{x}_B \ln \frac{1-\bar{x}_A}{1-x_A'} \right] > 0 \text{ for } x_A' < \bar{x}_A$$

fordi den siste parantesen er monotont synkende

$$\frac{d}{dx_A'} \left[\bar{x}_A \ln \frac{\bar{x}_A}{x_A'} + \bar{x}_B \ln \frac{1-\bar{x}_A}{1-x_A'} \right] = -\frac{\bar{x}_A - x_A'}{x_A'(1-x_A')} < 0 \text{ for } x_A' < \bar{x}_A$$

og $\left[\bar{x}_A \ln \frac{\bar{x}_A}{x_A'} + \bar{x}_B \ln \left(\frac{1-\bar{x}_A}{1-x_A'} \right) \right]$ blir null først for $x_A' = \bar{x}_A$

Altså oppnås maksimum når $x_A' \to \bar{x}_A$. I denne grensen finner vi

$$f(x_A') \xrightarrow[x_A' \uparrow \bar{x}_A]{} 0 .$$

g) Minimalt arbeid pr. mol anriket uran blir

$$\underline{\underline{L_{min}}} = T_0 |\Delta S_{mix}|_{min}$$

$$= -RT_0 \left[x_A \ln \frac{\bar{x}_A}{x_A} + (1-x_A) \ln \frac{1-\bar{x}_A}{1-x_A} \right]$$

$$= 8.3 \cdot 300 \text{ J/mol} * \left\{ 0.9 \ln\left(\frac{0.9}{0.007}\right) + 0.1 \ln\left(\frac{0.1}{0.993}\right) \right\}$$

$$= \underline{\underline{10.3 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}}$$

(Heldigvis ikke den begrensende faktoren for U_{235} produksjon.)

Oppgave 2.

a) T konstant, $\mu_i + \phi_i(r)$ konstant. (Står i kompendiet)

b) Det var meningen at man skulle benytte resultatene for en isoterm atmosfære, diskutert i kompendiet:

$$p(z)\,x_i(z) = p(0)\,x_i(0)\exp(-m_i g z/kT)$$

Her medfører dette at

$$\frac{[x_A(k)/x_B(k)]}{[x_A'(k)/x_B'(k)]} = e^{(m_B - m_A)\Delta\phi/kT} \equiv K$$

der $\Delta\phi = 5000$ J/kg.

c) Anrikningen i hvert trinn er avhengig av forholdet r mellom den mengden som pumpes videre og den mengden som går til spille. Maksimal anrikning fås når $r \to 0$, for da blir $[x_A(k-1)/x_B(k-1)] = [x_A'(k)/x_B'(k)]$.

Altså

$$\frac{x_A(k+1)}{1 - x_A(k+1)} = K\,\frac{x_A(k)}{1 - x_A(k)}$$

og

$$\frac{x_A(N)}{1 - x_A(N)} = K^N\,\frac{x_A(0)}{1 - x_A(0)}$$

$x_A(N) = 0{,}9$, $x_A(0) = 0{,}007 \Rightarrow$

$$K^N = \frac{0{,}9}{0{,}1}\cdot\frac{0{,}993}{0{,}007} = e^{7.152}$$

$$N = 7.1512\cdot\frac{kT_0}{(m_B - m_A)\Delta\phi} = \frac{7.1512\cdot 300\cdot 1.38\cdot 10^{-23}}{3\cdot 1.67\cdot 10^{-27}\cdot 5\cdot 10^{3}} \simeq 1182$$

Oppgave 3.

Fra kompendiet

$$\left.\begin{aligned} I &= -L_{11}\frac{\Delta\phi}{T_0} - L_{12}\frac{\Delta T}{T_0^2} \\ J &= -L_{21}\frac{\Delta\phi}{T_0} - L_{22}\frac{\Delta T}{T_0^2} \end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$\underline{\underline{\varepsilon\varepsilon'}} = \frac{L_{12}L_{22}}{L_{21}L_{11}T_0^2} \overset{\text{Onsager relasjonene}}{=} \frac{L_{22}}{L_{11}T_0^2} \underline{\underline{\geq 0}}$$

fordi positiv entropi-produksjon medfører at $L_{22} \geq 0$ og $L_{11} > 0$.