

Forslag til løsning.

①

Oppgave 1.

a) Krittisk 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

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

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

$$V = 3b$$

slik at krittisk temperatur blir

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

②

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

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

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

Ved Joule Thomson effekten er
entalpien 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

$$C_v T_{sv} + R T_{sv} = C_v T_0 - \frac{a}{5b} + \left(\frac{RT_0}{4b} - \frac{a}{(5b)^2} \right) 5b$$

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

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

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

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

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

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

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

(3)

Oppgave 2.

a) Likevekt er temperatur, trykk og kjemisk potensial konstante over hele systemet

I det oppgitte uttrykket er R gasskonstanten, L_{sm} er smeltevarmen pr. mol og x_s er molbrøken av de oppløste stoffene.

Ved frysepunktet vil fast stoff være i likevekt med væsken. For likevekt har en da

$$\mu_f^\circ(p, T_0) = \mu_v^\circ(p, T_0)$$

for kjemiskpotensial i henholdsvis fast fase og væskefase for det rene oppløsningsmidlet på frysepunktet T_0 ved trykk p . Ved svak oppløsning kan antagelsen om ideell blanding brukes for oppløsningsmidlet brukes slik at det kjemiske potensial i væskefasen blir

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

der $x = 1 - x_s$ er molbrøken til oppløsningsmiddelet. Faselikevekt gir så

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

der $T = T_0 + \Delta T$. Ved utvikling om $T = T_0$ finner en så (for små ΔT)

$$\mu^\circ(p, T) = \mu^\circ(p, T_0) + \frac{d\mu^\circ}{dT} \Delta T = \mu^\circ(p, T_0) - S \Delta T$$

(4)

$$\text{der } S = - \frac{d\mu^\circ}{dT} = - \frac{1}{N} \left(\frac{dG}{dT} \right)_p = \frac{S}{N}$$

er entropi pr. partikkel. Likevektsbetingelsen for oppløsningen blir dermed

$$\mu_f^\circ(p, T_0) - S_f \Delta T = \mu_v^\circ(p, T_0) - S_v \Delta T + kT \ln x$$

$$(S_v - S_f) \Delta T = kT \ln x = kT \ln(1 - x_s) = -kT_0 x_s \quad (x_s \rightarrow 0)$$

Smeltevarmen pr. mol er så $L_{sm} = T_0 (S_v - S_f) = T_0 N_A (S_v - S_f)$ der N_A er Avogadro's tall. Med $R = N_A k$ finner en da følgende

$$L_{sm} \Delta T = T_0 N_A (S_v - S_f) \Delta T = -N_A k T_0^2 x_s = -R T_0^2 x_s$$

$$\Delta T = - \frac{R T_0^2}{L} x_s$$

b) Antall mol Na^+ : $n_1 = \frac{15}{58,5} = 0,256$
— " — Cl^- : $n_2 = n_1 = 0,256$
— " — vann: $n_3 = 1000/18 = 55,6$

Totalt antall mol: $n = n_1 + n_2 + n_3 = 56$ ($\approx n_3$).

Molbrøker: $x_1 = n_1/n$, $x_2 = n_2/n$, $x_s = x_1 + x_2 = 2 \frac{0,256}{56} = 9,1 \cdot 10^{-3}$

Frysepunktnedsettelsen blir følgende

$$\Delta T = - \frac{8,314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot (273 \text{ K})^2}{330 \cdot 18 \text{ J/mol}} 9,1 \cdot 10^{-3} = -0,95 \text{ K.}$$

(5)

Oppgave 3.

a) Ved derivering finner en

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -a D k^2 \sin(kx) e^{-Dk^2 t} = -Dk^2 T$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = a k \cos kx e^{-Dk^2 t}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -a k^2 \sin kx e^{-Dk^2 t} = -k^2 T$$

Følgelig er den gitte T løsning av $\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$.

b) Med den gitte T er grensebetingelsen ved $x=0$ automatisk oppfylt. Betingelsen $T=T_0$ ved $x=L$ medfører derfor (da den skal være oppfylt for alle t)

$$\sin(k_n L) = 0$$

eller

$$k_n L = \pi n$$

$$k_n = n \frac{\pi}{L}$$

der n er heltall

c) Ved å sette inn finner en for koeffisientene

$$a_n = \frac{2}{L} \int_0^L T_0 \sin(k_n x) dx = \frac{2}{L} \left| \frac{T_0}{k_n} (-\cos k_n x) \right|_0^L =$$

$$\frac{2T_0}{L k_n} [1 - \cos(k_n L)] = \frac{2T_0}{\pi n} (1 - (-1)^n) = \begin{cases} \frac{4T_0}{\pi n}, & n=1,3,5,\dots \\ 0, & n=2,4,6,\dots \end{cases}$$

(6)

d) For store tider blir løsningen

$$T - T_0 = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin(k_n x) e^{-Dk_n^2 t} \rightarrow a_1 \sin(k_1 x) e^{-Dk_1^2 t}$$

Ved tiden $t = \tau$ og midt i platta, $x = \frac{L}{2}$

har en se

$$\begin{aligned} a_1 \sin(k_1 \frac{L}{2}) e^{-Dk_1^2 \tau} &= \frac{4T_0}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) e^{-D\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \tau} \\ &= \frac{4T_0}{\pi} \exp\left(-D\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \tau\right) = \frac{1}{10} T_0. \end{aligned}$$

Løst m.h.p. τ gir dette

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{-\ln\left(\frac{\pi}{4 \cdot 10}\right) \left(\frac{L}{\pi}\right)^2}{D} = \frac{-\ln(\pi/40) \cdot (0,05 \text{ m})^2}{0,0005 \text{ m}^2/\text{s} \cdot \pi} \\ &= 1,29 \text{ h} \approx \underline{\underline{1 \text{ time } 17 \text{ min}}} \approx \underline{\underline{4640 \text{ s}}}. \end{aligned}$$