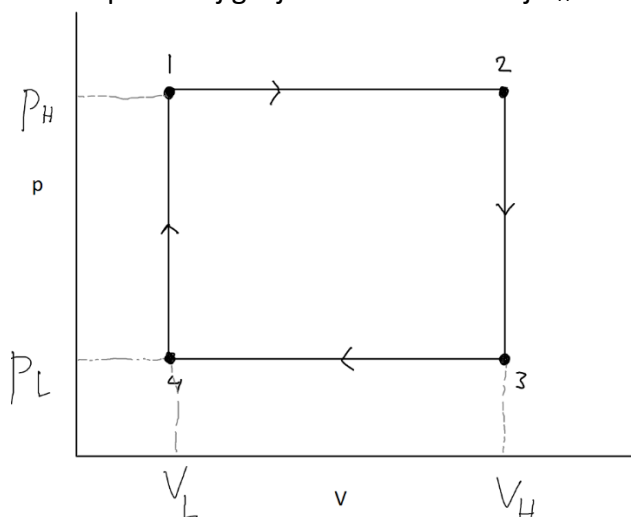


Deeltoets Fysische Chemie 2, 17 dec 2021, onderdeel thermodynamica

1. Beschouw een reversibel doorlopen kringproces zoals schematisch aangegeven in het onderstaande pV diagram. Het proces vindt plaats met 1 mol 1-atomig ideaal gas waarvoor geldt $pV=RT$ en $U = \frac{3}{2}RT$. Er zijn twee isobare processen: 1 → 2 bij druk p_H en 3 → 4 bij druk p_L . De andere twee processen vinden plaats bij gelijk volume: 2 → 3 bij V_H en 4 → 1 bij V_L .



a.[20] Bewijs dat de reversibele warmte uitgewisseld tussen systeem en omgeving door het proces 1→2→3→4→1 gelijk is aan het oppervlak opgespannen door de punten 1, 2, 3, 4 in het pV diagram, namelijk $q_{rev} = (p_H - p_L)(V_H - V_L)$. Hint: dit kan via tenminste 2 routes. Voor één van de routes kun je gebruik maken van het gegeven dat $C_p = C_V + R$ met C_p en C_V de warmtecapaciteit per mol bij constante druk en bij constant volume. Foutloos uitwerken van 1 van de routes levert het maximaal aantal punten op.

b.[15] Gegeven dat de reversibele entropieverandering $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$ met dq_{rev} de reversibel uitgewisselde warmte. Laat zien dat voor een reversibel proces van toestand 1 naar toestand 2 in de figuur hierboven de entropieverandering gegeven is door $\Delta S = C_p \ln\left(\frac{V_H}{V_L}\right)$, en voor een reversibel proces van toestand 2 naar toestand 3 $\Delta S = C_V \ln\left(\frac{p_L}{p_H}\right)$.

c.[15] Laat zien dat $\oint \frac{dw_{rev}}{p} = 0$. Hier is dw_{rev} de reversibele volume arbeid. Bespreek dit resultaat in termen van eigenschappen van toestandsgröotheden.

2. Een zuivere component 1 vormt buiten de klassieke aggregatie toestanden gas, vloeistof en vast onder bepaalde omstandigheden een vloeibaar kristal, een toestand met zowel vloeistof als kristal-achtige eigenschappen. We beschouwen hier het evenwicht tussen de vloeistof fase L en de vloeibaar kristallijne fase LC (dat staat voor 'Liquid Crystalline'). De temperatuur waarbij L in evenwicht is met LC, voor de zuivere component 1 en bij een druk van 1 atmosfeer, is T^* . Men voegt een component toe die oplost in zowel L als LC, en wel in een verhouding gegeven door de partitie coëfficiënt $K = \frac{x_2^{LC}}{x_2^L}$. Hier is x_2 de molfractie van de toegevoegde component (component 2). Het superscript geeft de aggregatie toestand aan waarin component 2 is opgelost. K is in goede benadering onafhankelijk van de temperatuur. Neem aan dat component 2 zich ideaal gedraagt in zowel L als LC.

a.[10] De concentratie - afhankelijkheid van de chemische potentiaal van 1 in termen van de molfractie van 1, x_1 , bij temperatuur T is gegeven door $\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1$. Hier is μ_1^* de chemische potentiaal van de zuivere component 1. De temperatuur- en druk afhankelijkheid van de chemische potentiaal van 1 is in het algemeen $d\mu_1(T, p) = -s_1 dT + v_1 dp$. Hier zijn s_1 en v_1 de partieel molaire entropie en het partieel molair volume van 1. Die waarden hangen weer af van de aggregatie toestand. Laat zien dat de chemische potentiaal van component 1 in aggregatie toestand X geschreven kan worden als

$$\mu_1^X = \mu_1^{*X} + RT^* \ln x_1^X - s_1^X (T - T^*).$$

b.[20] Laat zien, (en maak gebruik van vraag a ook als je de afleiding niet hebt kunnen geven) dat de temperatuur waarbij L en LC in evenwicht zijn, in termen van de totale molfractie van component 2 in L en LC, x_2^t , met $x_2^t = x_2^L + x_2^{LC}$, gegeven is door

$$T = T^* + \frac{RT^{*2}}{\Delta h_1} x_2^t \frac{K-1}{K+1}$$

In deze vergelijking is $\Delta h_1 = h_1^L - h_1^{LC}$ met h_1^X de partieel molaire enthalpie van component 1 in X (met X = L of LC) en is gebruik gemaakt van $\mu_1^X = h_1^X - T s_1^X$. Er is een subtiliteit met betrekking tot de definitie van x_2^t ; die mag je negeren. Verder is gegeven de Taylor ontwikkeling tot in eerste orde voor $\ln(1-x) \approx -x$.

c.[20] Bespreek de waarde van de evenwichtstemperatuur T ten opzichte van de evenwichtstemperatuur van de zuivere component 1, T^* . Wat verwacht je voor het teken van Δh_1 ? Wanneer is $T=T^*$ bij $x_2^t > 0$? Schets μ_1^X als functie van de temperatuur voor X = L en LC, en voor de situaties $K < 1$, $K > 1$ en $K=1$. Laat daarmee geometrisch zien hoe de evenwichtstemperatuur verandert ten gevolge van toegevoegd component 2.

UITWERKINGEN

1.a. Route 1. Wegens $\oint dU = 0 = q + w$ geldt $q = -w$. Berekening via de arbeid: Bij 2→3 en bij 4→1 wordt geen arbeid verricht want het volume blijft constant en dus geldt $w_{2\rightarrow3} = w_{4\rightarrow1} = -\int p(V)dV = 0$. Bij de andere twee processen blijft de druk constant en dus $w_{1\rightarrow2} = -p_H \int dV = -p_H(V_H - V_L)$ en $w_{3\rightarrow4} = -p_L \int dV = -p_L(V_L - V_H)$. De totaal verrichte arbeid bij het proces is $w = w_{1\rightarrow2} + w_{3\rightarrow4} = (p_L - p_H)(V_H - V_L) = -(p_H - p_L)(V_H - V_L)$. Omdat $q = -w$ geldt $q = (p_H - p_L)(V_H - V_L)$ en QED.

Route 2: $q = q_{1\rightarrow2} + q_{2\rightarrow3} + q_{3\rightarrow4} + q_{4\rightarrow1}$ met $q_{1\rightarrow2} = C_p(T_2 - T_1) = \frac{C_p p_H}{R} (V_H - V_L)$. $q_{2\rightarrow3} = C_V(T_3 - T_2) = \frac{C_V V_H}{R} (p_L - p_H)$. Hier is gebruik gemaakt van de ideale gaswet. Werk analoog uit voor de andere twee deelprocessen. Vervolgens gebruik maken van $C_p = C_V + R$. Dan vallen alle termen met de warmtecapaciteiten tegen elkaar weg en de overgebleven termen kunnen worden geschreven als $(p_H - p_L)(V_H - V_L)$.

b. Isobaar: $dq_{rev} = C_p dT$ en dus $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$. Voor een isochoor (gelijk volume) proces geldt $dq_{rev} = C_V dT$ en (zie hierboven) $\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_3}{T_2}\right)$. Vervolgens de ideale gaswet gebruiken: $T_1 = p_H V_L / R$, $T_2 = p_H V_H / R$, $T_3 = p_L V_H / R$. Invullen in bovenstaande uitdrukkingen voor de entropie veranderingen en QED.

c. Via uitwerken van alle stappen zoals bij a. Er blijven alleen volumes over en die vallen tegen elkaar weg. Formeel: $\oint \frac{dw_{rev}}{p} = \oint \frac{-pdV}{p} = -\oint dV$. En dat wordt voor de hele cyclus $-[(V_2 - V_1) + (V_3 - V_2) + (V_4 - V_3) + (V_1 - V_4)] = 0$. Het kan ook a priori via het argument dat $dw_{rev} = -pdV$ en dus $dw_{rev}/p = -dV$. Omdat het hier over volume-veranderingen gaat en volume een toestandsgrrootheid is moet elk kringproces 0 opleveren. Dit is een analogie met de toestandsgrrootheid $dS = dq_{rev}/T$, een vergelijkbare combinatie van een geconjugeerde extensieve (q_{rev}) en intensieve (T) variabele.

2a. Zie handout (2021-22) p.38-39 voor de chemische potentiaal van de vloeistof. Deze afleiding geldt voor alle gevallen waarbij een component (ideaal) mengt met een andere component.

2b. (1) gelijkstellen van de chemische potentialen $\mu_1^L = \mu_1^{LC}$ met

$\mu_1^X = \mu_1^{*X} + RT^* \ln x_1^X - s_1^X(T - T^*)$ ($X=L, LC$). Dan vinden we

$$\begin{aligned} T - T^* &= \frac{RT^* \left(\ln x_1^L - \ln x_1^{LC} \right)}{s_1^L - s_1^{LC}} \\ &= \frac{RT^* \left(\ln(1 - x_2^L) - \ln(1 - x_2^{LC}) \right)}{\Delta s_1} \end{aligned}$$

met $\Delta s_1 = s_1^L - s_1^{LC}$

Gebruik $\ln(1-x) \approx -x$ voor $x \ll 1$

$$\rightarrow T - T^* = \frac{RT^* (x_2^{LC} - x_2^L)}{\Delta S_1}$$

nu x_2^{LC} en x_2^L in termen van x_2^L en k

$$k = \frac{x_2^{LC}}{x_2^L} \quad \text{gegeven} \quad x_2^L = x_2^L + x_2^{LC} \\ = x_2^L + k x_2^L \\ = x_2^L (1+k)$$

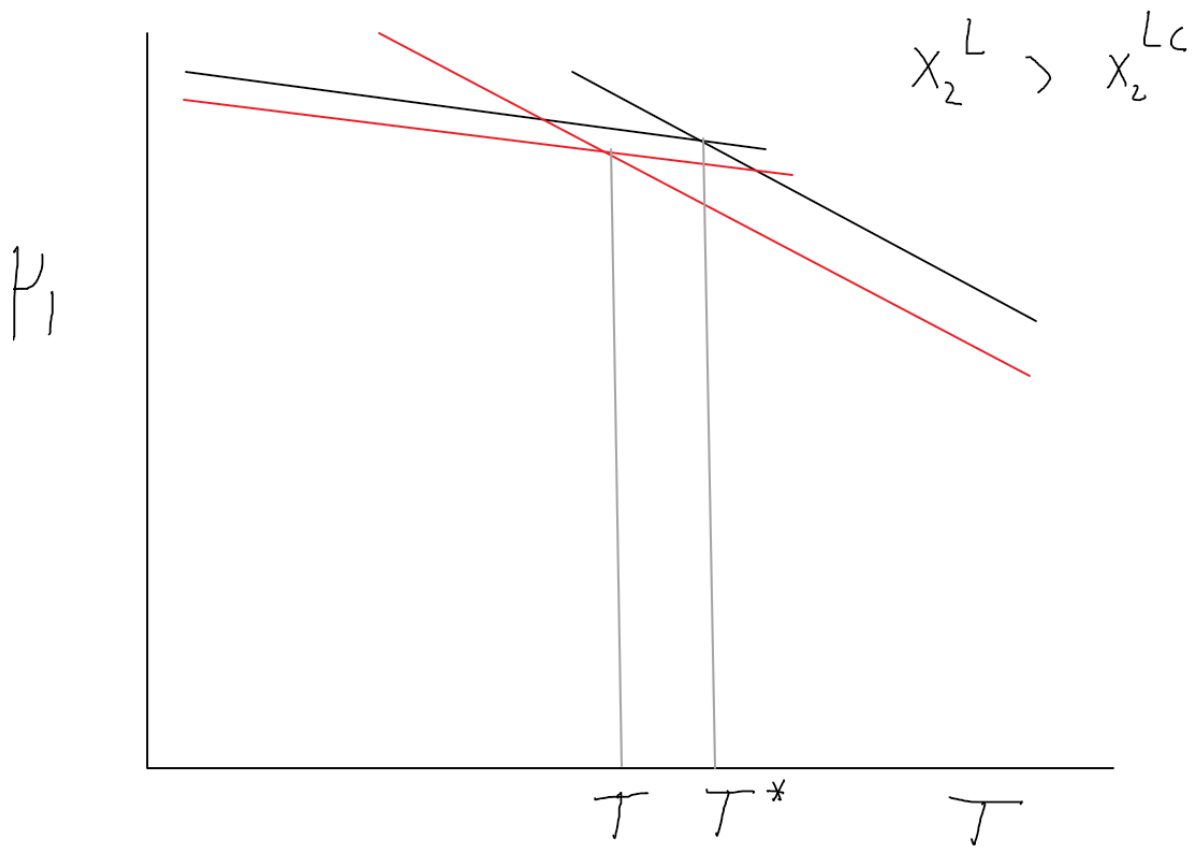
$$\text{Dus } x_2^L = \frac{x_2^L}{1+k}, \quad x_2^{LC} = k x_2^L = \frac{k x_2^L}{1+k}$$

$$\text{invullen: } T - T^* = \frac{RT^*}{\Delta S_1} x_2^L \frac{k-1}{k+1} = \frac{RT^*}{\Delta h_1} x_2^L \frac{k-1}{k+1}$$

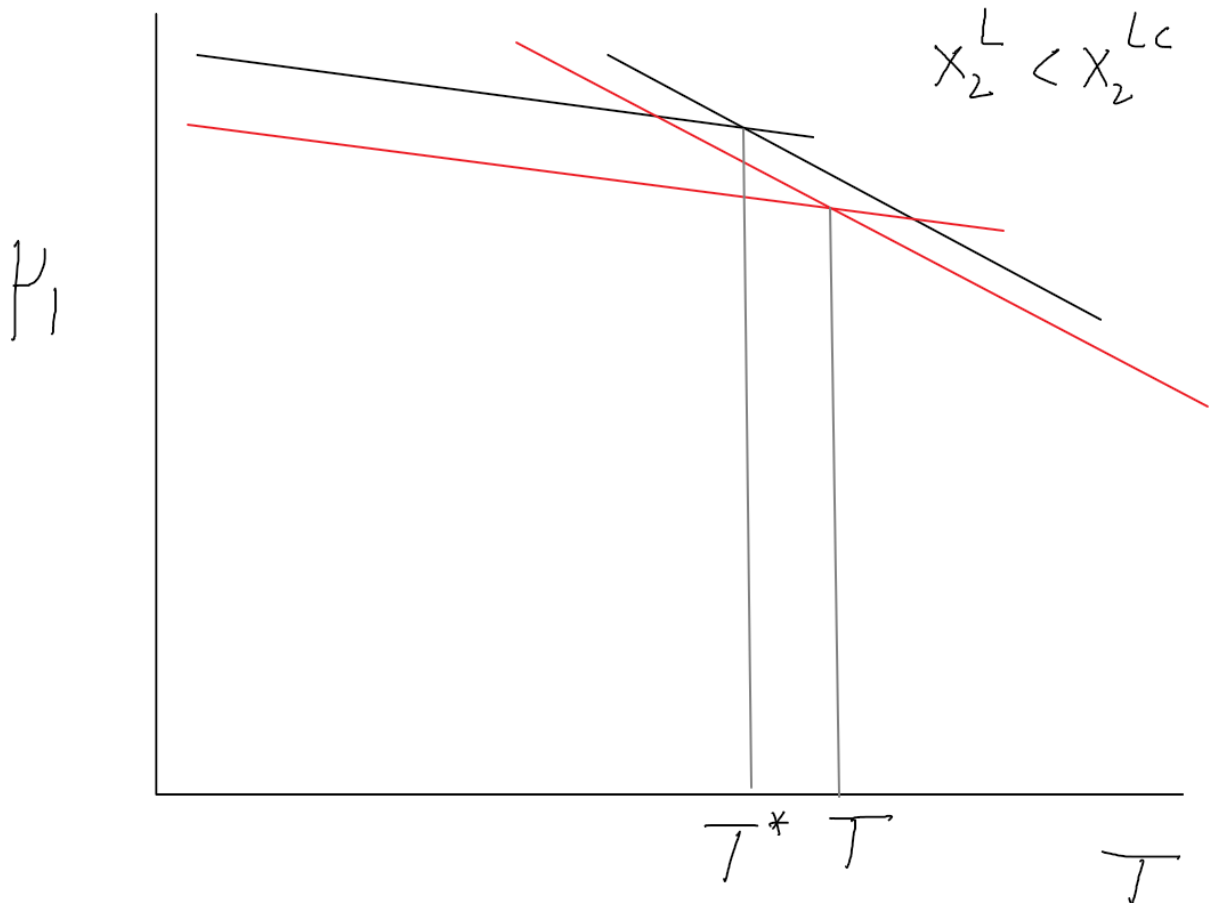
$$\text{Want uit } \mu_1^L = \mu_1^{LC} \text{ volgt } \Delta h_1 = T \Delta S_1 \quad (Q=0)$$

c. De entropie van L is naar verwachting hoger dan die van LC want een vloeibaar kristal is minder wanordelijk dan een vloeistof. Dus $\Delta h_1 = T \Delta S_1 > 0$. Derhalve geldt bij $x_2^L > 0$ dat $T > T^*$ als $K > 1$, dus component 2 heeft een voorkeur voor LC. Als $K < 1$ dus als de tweede component een voorkeur heeft voor L, dan zien we dat $T < T^*$. Bij $K=1$, dus als component 2 zich gelijk verdeelt over L en LC hebben we het bijzondere geval dat $T=T^*$. Geometrisch, zie ook handout (2021-22) Fig. 4.2 p. 41 is de daling van de chemische potentialen gegeven door $RT^* x_2^L$ en $RT^* x_2^{LC}$. De richtingscoëfficiënten van de lijnen het $\mu_1 - T$ vlak in de figuren hieronder zijn $-s_1^X$ en dus de lijnen zullen minder stijl lopen voor LC dan voor L. Het snijpunt van de zwarte lijnen is bij T^* en de snijpunten van de rode lijnen zijn de nieuwe evenwichtstemperaturen ten gevolge van het toevoegen van de tweede component. Het eerste plaatje hieronder is de situatie voor $K < 1$, het tweede voor $K > 1$ en het laatste voor $K=1$. De blauwe lijnstukken in de onderste figuur zijn precies even lang bij $K=1$, en dat leidt geometrisch tot hetzelfde snijpunt op de T-as als bij de zuivere component.

$K < 1$



$K > 1$



K=1

μ

$$X_2^L = X_2^{Lc}$$

$$T^* = T$$

T

