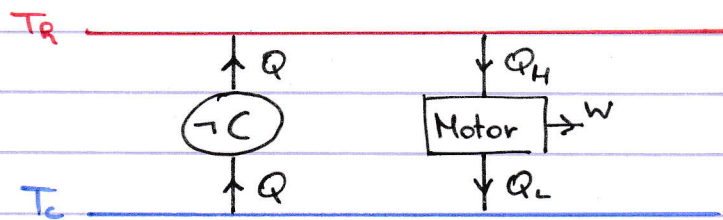
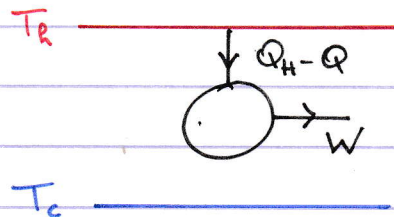


Oefening 1

Beschouw een cyclisch proces waarbij telkens een hoeveelheid warmte wordt onttrokken uit een thermisch reservoir op lage temperatuur en integraal afgegeven aan een thermisch reservoir op een hoge temperatuur. Beschouw nu eveneens een motor die opereert tussen deze 2 reservoirs. We kunnen dit schematisch voorstellen als:



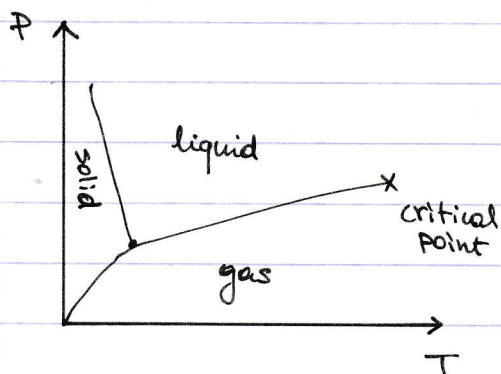
We stellen nu de motor zodanig af dat $|Q_C| = |Q|$ en dus wordt er geen netto warmte opgenomen uit het koude reservoir. Het equivalente schema van dit systeem wordt gegeven door:



Dit is echter in strijd met de Kelvin formulering van de 2^e wet.

Oefening 2.

We leggen de Clausius-Clayperon vergelijking toe aan de hand van een voorbeeld.



Deze schets toont het fasendiagram van water in P-T grafiek.

De lijnen in de grafiek zijn coëxistentielijnen die aangeven bij welke druk en temperatuur 2 verschillende fasetoestanden

kunnen coëxisteren. Deze conditie volgt uit een gelijkheid van de chemische potentiaal van de 2 fasetoestanden:

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T).$$

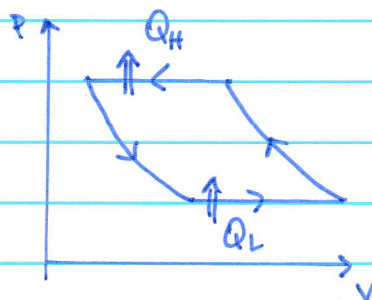
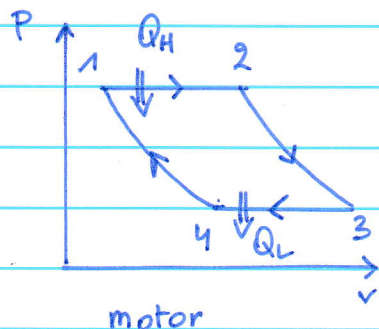
De Clausius-Clayperon relateert de richtingscoëfficiënt van deze coëxistentielijnen aan in het P-T vlak aan de entropie per deeltje in beide fasen (S_1 en S_2) en ~~de~~ het volume per deeltje in beide fasetoestanden (V_1 en V_2).

Voor water geldt: $\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{coex.}} < 0$ omdat de dichtheid van water nabij het smeltpunt groter is aan die van ijs: en dus $V_{\text{ve}} < V_{\text{ijs}}$. Verder is de latente warmte bij het smelten positief ($S_{\text{ve}} > S_{\text{ijs}}$) zodanig dat

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{coex.}} = \frac{S_{\text{ve}} - S_{\text{ijs}}}{V_{\text{ve}} - V_{\text{ijs}}} < 0.$$

Oefening 3

a)



koelkast

b) $E = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} P V$

$$\Rightarrow dE = \frac{3}{2} P dV + \frac{3}{2} V dP = -P dV = dW$$

$$\Rightarrow \frac{5}{2} \frac{dV}{V} = \frac{3 dP}{2P} \Rightarrow P V^{5/3} = P_0 V_0^{5/3}$$

$$\Rightarrow P V^{5/3} = \text{cte}$$

c) $Q_H = C_p (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} N k_B (T_2 - T_1)$
 $= \frac{5}{2} P_a (V_2 - V_1)$

$$Q_L = C_p (T_4 - T_3) = \frac{5}{2} N k_B (T_4 - T_3)$$

$$= \frac{5}{2} P_b (V_4 - V_3)$$

$$\eta = 1 - \frac{P_b (V_3 - V_4)}{P_a (V_2 - V_1)}$$

adiabats: $V_1 = \left(\frac{P_b}{P_a}\right)^{3/5} V_4$ and $V_2 = \left(\frac{P_b}{P_a}\right)^{3/5} V_3$

$$= 1 - \left(\frac{P_b}{P_a}\right)^{-3/5} \cdot \left(\frac{P_b}{P_a}\right)^{2/5} = 1 - \left(\frac{P_b}{P_a}\right)^{1/5}$$

d) $W_{\text{tot}} = m \cdot g \cdot h = 5 \eta Q^*$

$$\Rightarrow h = \frac{5 \eta Q^*}{m g} = \frac{5 \left[1 - \left(\frac{1}{32}\right)^{1/5}\right] Q^*}{m g} = \frac{15}{4} \frac{Q^*}{m g}$$

Oefening 4

a) $Z_{\text{tot}} = \frac{h^{3N}}{N_a! \cdot N_b!} \int e^{-\beta E_{\text{tot}}} \prod_{i=1}^{N_a} d\vec{p}_{ai} d\vec{q}_{ai} \prod_{j=1}^{N_b} d\vec{p}_{bj} d\vec{q}_{bj}$

where $E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{N_a} \frac{p_{ai}^2}{2m} + \sum_{j=1}^{N_b} \frac{p_{bj}^2}{2m}$
 $\equiv E_a \quad \equiv E_b$

$$Z_{\text{tot}} = \frac{h^{3N}}{N_a! N_b!} \int e^{-\beta E_a} \prod_{i=1}^{N_a} d\vec{p}_{ai} d\vec{q}_{ai} \cdot \int e^{-\beta E_b} \prod_{j=1}^{N_b} d\vec{p}_{bj} d\vec{q}_{bj}$$

$$= \frac{h^{3N_a}}{N_a!} \cdot \frac{V^{N_a}}{N_a! \lambda_T^{3N_a}} \cdot \frac{h^{3N_b}}{N_b!} \cdot \frac{V^{N_b}}{N_b! \lambda_T^{3N_b}}$$

$$= Z_a \cdot Z_b$$

b)

$$F = -k_B T \log \left(\frac{V^N}{N_a! N_b! \lambda_T^{3N}} \right)$$

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = k_B \log \left(\frac{V^N}{N_a! N_b! \lambda_T^{3N}} \right) + \frac{3}{2} N k_B$$

$$\lambda_T = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B} \right)^{1/2} \cdot T^{-1/2}$$

$$= N k_B \log \left(V T^{3/2} \cdot \frac{(2\pi m k_B)^{3/2}}{h^3} \right) + \frac{3}{2} N k_B$$

$$+ -k_B N_a \log N_a - k_B N_b \log N_b + k_B N$$

$$= N k_B \log \left(\frac{(2\pi m k_B)^{3/2}}{h^3} e \cdot V T^{3/2} \right) + \frac{3}{2} N k_B$$

$$- k_B N_a \log(N_a/N) - k_B N_b \log(N_b/N) + k_B N \log N$$

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\Rightarrow T = \frac{2}{3} \frac{E}{N k_B} = N k_B \log \left(\frac{(2\pi m k_B)^{3/2}}{h^3} \cdot e \cdot \left(\frac{2}{3 k_B} \right)^{3/2} \frac{VE^{3/2}}{N^{5/2}} \right) + \frac{3}{2} N k_B$$

$$- k_B N_a \log(N_a/N) - k_B N_b \log(N_b/N)$$

$$= N k_B \log \left(\alpha \frac{VE^{3/2}}{N^{5/2}} \right) + \frac{3}{2} N k_B + AS_{\text{mix}}(N_a, N_b)$$

c) In equilibrium: $N_1^{(1)} = N_1^{(2)}$ and $T^{(1)} = T^{(2)}$

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{\partial S_1}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln \left(\frac{\alpha E^{3/2} V}{N^{5/2}} \right) \right)$$

$$= \frac{3}{2} \frac{N k_B}{E^{(1)}}$$

$$\frac{1}{T^{(2)}} = \frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln \left(\frac{\alpha E^{3/2} V}{N^{5/2}} \right) + \Delta S_{\text{mix}} \right)$$

$$= \frac{3}{2} \frac{N k_B}{E^{(2)}}$$

$$\Rightarrow \frac{E^{(2)}}{N^{(2)}} = \frac{E^{(1)}}{N^{(1)}}$$

$$\frac{N^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{3}{2} k_B + k_B \ln \left(\frac{\alpha E^{3/2} V}{N^{5/2}} \right) - \frac{5}{2} \frac{N k_B}{N}$$

$$\frac{N^{(2)}}{T^{(2)}} = \frac{\partial S_2}{\partial N_1} = \frac{3}{2} k_B + k_B \ln \left(\frac{\alpha E^{3/2} V}{N^{5/2}} \right) - \frac{5}{2} k_B - k_B \log(N_1/N) - k_B$$

$$+ k_B \frac{N_1}{N} + k_B \frac{N_2}{N}$$

$$= \frac{3}{2} k_B - \frac{5}{2} k_B + \cancel{k_B} + k_B \ln \left(\frac{\alpha E^{3/2} V}{N^{3/2} N_1} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{\alpha E_{(2)}^{3/2} V_{(2)}}{N_{(2)}^{3/2} N_{1(2)}} = \frac{\alpha E_{(1)}^{3/2} V_{(1)}}{N_{(1)}^{3/2} N_{(1)}}$$

$$\Rightarrow \frac{N_{1(2)}}{V_{(2)}} = \frac{N_{(1)}}{V_{(1)}}$$

using $N_1 = N_{1(1)} + N_{1(2)}$

$$N_1^{(2)} = \frac{V_{(2)}}{V_{(1)} + V_{(2)}} N_1 \quad \text{and} \quad N_1^{(1)} = \frac{V_{(1)}}{V_{(1)} + V_{(2)}} N_1$$

Equilibrium temperature:

$$E_{\text{tot}} = \frac{3}{2} (N_1 k_B T_1 + N_2 k_B T_2) = \frac{3}{2} (N_1 k_B + N_2 k_B) T_{\text{eq}}$$

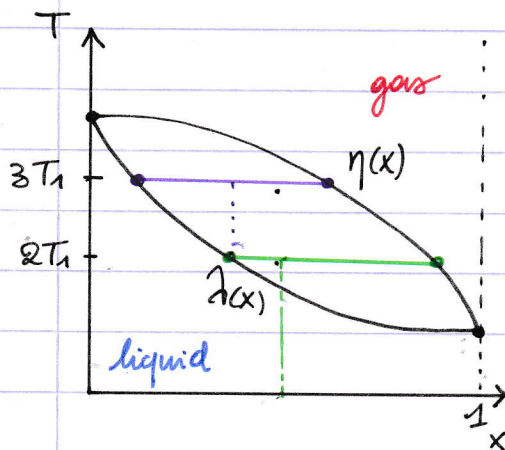
$$\Rightarrow T_{\text{eq}} = \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2}$$

d) no,

$$P_2 - P_1 = \frac{V_{(2)}}{V_{(1)} + V_{(2)}} \cancel{N_1 k_B T_{eq}} + \frac{N_2 k_B T_{eq}}{V_{(2)}} - \frac{V_{(1)}}{V_{(1)} + V_{(2)}} \cancel{N_1 k_B T_{eq}}$$

$$= \frac{N_2 k_B T_{eq}}{V_{(2)}} \rightarrow \text{osmotic pressure.}$$

Oefening 5



we bepalen x_g en x_l voor een $T = t \cdot T_1$.

vloeistof fractie:

$$T_1(3x^2 - 6x + 4) = T_1 \cdot t$$

$$\Rightarrow 3x^2 - 6x + (4-t) = 0$$

$$\Rightarrow x_l(t) = \frac{6 - \sqrt{36 - 3 \cdot 4(4-t)}}{6}$$

$$= 1 - \frac{\sqrt{3t-3}}{3}$$

voor de gasfractie:

$$T_1(-3x^2 + 4) = t \cdot T_1 \Rightarrow x_g(t) = \sqrt{\frac{4-t}{3}}$$

a) $x_l(2) = 1 - \frac{\sqrt{3}}{3} \approx 0.423$

$$x_g(2) = \sqrt{\frac{2}{3}} \approx 0.816$$

Het aantal deeltjes in de vloeistoffase:

$$N_l = N \cdot \left(\frac{x - x_g}{x_l - x_g} \right) \approx 0.804 N$$

b) $x_l(3) = 1 - \frac{\sqrt{6}}{3} \approx 0.184$

$$x_g(3) = \sqrt{\frac{1}{3}} \approx 0.577$$

Het aantal overblijvende deeltjes is

$$N_l = N \cdot (0.804) \cdot \frac{1 - \frac{\sqrt{3}}{3} - \sqrt{\frac{1}{3}}}{1 - \frac{\sqrt{6}}{3} - \sqrt{\frac{1}{3}}} = 0.316 N$$