

(1)

# Teoretisk fysikk ID, Termodynamikk, 30.5.78

## Løsning

1a.

$$\boxed{H = U + pV ; \quad U = \text{innre energi}, \quad p = \text{trykk}, \quad V = \text{volum}}$$

$$G = H - TS ; \quad T = \text{temperatur}, \quad S = \text{entropi}$$

$$\left. \begin{aligned} dG &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (\text{etter definisjonen}), \quad \text{og} \\ TdS &= dU + pdV \quad (\text{termodyn. identitet}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$dG = Vdp - SdT, \quad \therefore V = (\partial G / \partial p)_T \quad \text{og} \quad S = (\partial G / \partial T)_p; \quad \text{og}$$

$$\boxed{H = G + TS = G - T(\partial G / \partial T)_p} \quad (\text{Gibbs-Helmholtz})$$

$$\begin{aligned} (\partial H / \partial p)_T &= (\partial G / \partial p)_T - T(\partial^2 G / \partial p \partial T) \\ &= \dots - T(\partial / \partial T)_p (\partial G / \partial p)_T; \quad \therefore \end{aligned}$$

$$\boxed{(\partial H / \partial p)_T = V - T(\partial V / \partial T)_p} \quad (\text{Termodyn. tilst. lign.})$$

1b.

Isentalpisk ekspansjon;  $\Delta H = H(p_2, T_2) - H(p_1, T_1) = 0$

Til 1. orden i  $\Delta p, \Delta T$ :  $\Delta H = (\partial H / \partial p)_T \Delta p + (\partial H / \partial T)_p \Delta T := 0$

$$\underline{\mu_{ST}} = (\partial T / \partial p)_H = -(\partial H / \partial p)_T / (\partial H / \partial T)_p = -(\partial H / \partial p)_T / C_p$$

hvor  $C_p = (\partial H / \partial T)_p$  = varmekaparitet ved konstant trykk.

Vi skriver molvolumet som  $\bar{V}$  og varmekaparitet pr. mol som  $\bar{C}_p$ , og får da termodyn. tilstandsregn. omformet til

$$\underline{\mu_{ST}} = \{T(\partial \bar{V} / \partial T)_p - \bar{V}\} / \bar{C}_p$$

(2)

Virialutviklingen av tilstands ligningen gir

$$\bar{V} = (RT/p) \{ 1 + B(T)/\bar{V} + O(1/\bar{V}^2) \}$$

$$T(\partial \bar{V}/\partial T)_p = \bar{V} + (RT^2/p)(\partial/\partial T)_p \{ B(T)/\bar{V} + O(1/\bar{V}^2) \}$$

$$T(\partial \bar{V}/\partial T)_p - \bar{V} = (RT^2/p)(\partial/\partial T)_p \{ B(T)/\bar{V} + O(1/\bar{V}^2) \}$$

$$\xrightarrow[\bar{V} \rightarrow \infty]{} (RT^2/p)(\partial/\partial T)_p \{ \rho B/RT \} = T^2 \frac{d}{dT} \{ B(T)/T \} ;$$

$$\boxed{\mu_{JT}^\circ = (T^2/C_p) \frac{d}{dT} \{ B(T)/T \} = \{ T dB/dT - B \} / C_p}$$

Inversonstemperaturen  $T_{inv}$  er bestemt av  $\mu_{JT}^\circ(T_{inv}) = 0$ .

Imsetting for  $B(T)$  gir en transcendent ligning av form

$$(1+x)e^x = a \quad ; \quad x = 53,7k/T_{inv} \quad \text{og} \quad a = 1 + 1/5,49 \approx 1,182$$

$x$  må åpenbart ligge i intervallet  $0 < x < 0,182$ , og  $e^x$  kan representeres godt ved en Taylormekke;

$$(1+x)e^x = (1+x)(1+x + x^2/2 + \dots) = 1 + 2x + 3x^2/2 + \dots := 1,182 ;$$

$$x \approx 0.182/2 - 3x^2/4 \approx 0.091 (1 - 0.75 \cdot 0.091) \approx 0.085$$

$$\boxed{T_{inv} \approx 53,7k/0.085 \approx 630K}$$

2a.

Den termodyn. identitet (for system med variable partikkeltall) ;

$TdS = dU + pdV - \sum \mu_i dN_i$  ( $\mu_i$  = kjem. pot.,  $N_i$  = partikkeltall)  
antas gyldig lokalt i volumelement  $\Delta V$  ;

$$Td\Delta S = d\Delta U + pd\Delta V - \sum \mu_i d\Delta N_i$$

Substitusjonene  $\Delta S = \Delta V$ ,  $\Delta U = m \Delta V$  og  $\Delta N_i = m_i \Delta V$  gir

$$(Td\Delta S)_{\Delta V} = (dm - \sum \mu_i dm_i) \Delta V + (-Ts + m + p - \sum \mu_i m_i) d\Delta V$$

Gibbs funksjon kan skrives både som  $G = \sum \mu_i N_i$  og  
 $G = U + pV - TS$ ,  $\therefore (m + p - Ts) \Delta V = (\sum \mu_i m_i) \Delta V$ , og resterende  
parametres i ligningen over blir like null. Derned fås

$$TdS = dm - \sum_i \mu_i dm_i$$

(Lokal termodyn. identitet)

Kontinuitetsligningene for entropi, energi og partikkeltall kan skrives

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j}_s = \sigma$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j}_u = 0$$

(kontinuitetsligninger)

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j}_{i'} = 0$$

hvor  $\vec{j}_s$ ,  $\vec{j}_u$  og  $\vec{j}_i$  er entropi-, energi- og partikkelsstrømtetheter, og  $\sigma$  er entropiproduksjonen pr. volum- og tidsenhet.  
Entropiproduksjonen kan aldri være negativ;

(4)

$$\sigma \geq 0$$

(Utvistet 2. hovedsetning)

Ved innsetting fra kontinuitetsligningene for energi og partikkellall i den lokale termodynamiske identitet får

$$T \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} - \sum \mu_i \frac{\partial m_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_u + \sum \mu_i \nabla \cdot \vec{j}_i$$

Dette kan skrives om til formen

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{j}_u / T - \sum \mu_i \vec{j}_i / T) = \vec{j}_u \cdot \nabla (1/T) - \sum \vec{j}_i \cdot \nabla (\mu_i / T)$$

som er av form som kontinuitetsligningen for entropien, med  $\vec{j}_s = \{\vec{j}_u - \sum \mu_i \vec{j}_i\} / T$ , og entropiproduksjon

$$\sigma = \vec{j}_u \cdot \nabla (1/T) - \sum \vec{j}_i \cdot \nabla (\mu_i / T)$$

26.

Vi velger (andre valg er mulige)  $\vec{j}_Q$  og  $-\mu_{11} \vec{j}_1^d / T$  som strømmer og  $\nabla (1/T)$  og  $\nabla x_1$  som konjugerte kretter.

De fenomenologiske ligninger kan da skrives

$$\vec{j}_Q = L_{QQ} \nabla (1/T) + L_{QX} \nabla x_1$$

$$-\frac{\mu_{11}}{T} \vec{j}_1^d = L_{XQ} \nabla (1/T) + L_{XX} \nabla x_1$$

hvor koefisientene  $L_{QX}$  og  $L_{XQ}$  må oppfylle Onsagerrelasjonen.

(5)

$$L_{Qx} = L_{xQ}$$

(Omsager)

og hvor koefisientene videre må være slik at

$$\sigma = L_{QQ} (\nabla(1/T))^2 + \underbrace{(L_{Qx} + L_{xQ}) \nabla(1/T) \cdot \nabla x_1}_{= 2L_{Qx}} + L_{xx} (\nabla x_1)^2 \geq 0$$

for alle  $\nabla(1/T), \nabla x_1$ .

Dennet må for det første  $L_{QQ}$  og  $L_{xx}$  være positive.

Videre ser vi av omformingen

$$\sigma = L_{QQ} \left\{ \left[ \nabla(1/T) + \frac{L_{Qx}}{L_{QQ}} \nabla x_1 \right]^2 + \left[ \frac{L_{xx}}{L_{QQ}} - \left( \frac{L_{Qx}}{L_{QQ}} \right)^2 \right] (\nabla x_1)^2 \right\}$$

at  $L_{Qx}^2$  må være mindre enn  $L_{xx} L_{QQ}$ ;

$$\begin{aligned} L_{QQ} &> 0 \\ L_{xx} &\geq 0 \\ L_{Qx}^2 &\leq L_{xx} L_{QQ} \end{aligned}$$

(positiv definit-betingelsen)

Uttrykt ved  $L_{QQ}, L_{xx}$  og  $L_{Qx}$  er varmeledningsverne, binær diffusjonskoefisient og binær termodiffusjonskoefisient

$$\lambda = L_{QQ} / T^2$$

$$D_{12} = L_{xx} x_2 T / \mu_{11}$$

$$D_T = -L_{Qx} x_2 / \mu_{11}$$

og betingelsen  $L_{Qx}^2 \leq L_{xx} L_{QQ}$  kan skrives

(6)

$$D_T^2 \leq x_2 T \lambda D_{12} / \mu_{11}$$

Før det hejemiske potensial setter vi inn ideell blanding - uttrykket

$$\mu_i(p, T, x_i) = \mu_i^\circ(p, T) + kT \ln x_i \quad (k = \text{Boltzmanns konst.})$$

$$\mu_{11} = (\partial \mu_1 / \partial x_1)_{p, T} = kT / x_1$$

og får

$$D_T^{\max} = \sqrt{x_1 x_2 \lambda D_{12} / k}$$