

Oppgave 1.

a) Når to system settes i termisk kontakt hver med konstant trykk, kan de utveksle varme og arbeid, men de er materielt lukket.

i) I prosess med konstant trykk er varmen mottatt gitt ved:

$$Q_2 = C_p(T_f - T_{20}) \quad (Q_2 < 0 \text{ dvs. avgir varme fordi } T_{20} > T_{10})$$

ii) I prosess med konstant trykk er arbeid utført gitt ved:

$$W_2 = p(V_f - V_{20}) = nRT_f - nRT_{20} = nR(T_f - T_{20}) \quad (W_2 < 0 \text{ dvs. mottar arbeid})$$

iii) Siden systemene er isolert fra omgivelsene må varme mottatt av 2 være lik varme avgitt av 1:

$$Q_2 = C_p(T_f - T_{20}) \equiv -Q_1 = -C_p(T_f - T_{10}) \Rightarrow T_f = \frac{1}{2}(T_{10} + T_{20})$$

(Siden ingen energi utveksles med omgivelsene er også $W_2 = -W_1$.)

b)

Entropien er en tilstandsfunksjon slik at kun start- og slutt-tilstanden bestemmer entropiendringen. Vi regner derfor ut entropiendringen fra en tilsvarende reversibel prosess med samme start- og slutt-tilstand. Temperaturen T_1 for system 1 endres fra T_{10} til T_f med entropiendring

$$\Delta S_1 = \int_0^f \frac{dQ_{rev}}{T_1} = \int_0^f \frac{C_p dT_1}{T_1} = C_p \ln \frac{T_f}{T_{10}} \quad (> 0)$$

Temperaturen T_2 for system 2 endres fra T_{20} til T_f , med entropiendring

$$\Delta S_2 = \int_0^f \frac{dQ_{rev}}{T_2} = \int_0^f \frac{C_p dT_2}{T_2} = C_p \ln \frac{T_f}{T_{20}} \quad (< 0)$$

Siden prosessen er adiabatisk er det ingen entropiutveksling med omgivelser, slik at

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_f}{T_{10}} \frac{T_f}{T_{20}} = C_p \ln \frac{(T_{10} + T_{20})^2}{4T_{10}T_{20}} = 2C_p \ln \frac{(T_{10} + T_{20})}{2\sqrt{T_{10}T_{20}}}$$

Analyserer nest siste uttrykk for $\Delta S_{univers}$:

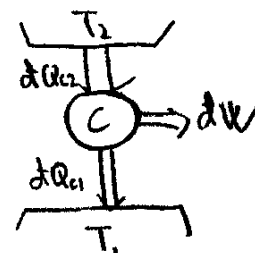
$$(T_{10} + T_{20})^2 = T_{10}^2 + 2T_{10}T_{20} + T_{20}^2 = T_{10}^2 - 2T_{10}T_{20} + T_{20}^2 + 4T_{10}T_{20} = (T_{10} - T_{20})^2 + 4T_{10}T_{20} \geq 4T_{10}T_{20}$$

Dette viser at telleren er større enn nevneren, og dermed $\Delta S_{univers} \geq 0$. Slik skulle det være da dette er en typisk irreversibel prosess.

c)

i) Carnot-maskinen må utføre mange sykluser, stadig med endrede temperaturer i reservoarene (men med forutsatt tilnærmet konstant temperatur innenfor en syklus). Temperaturen T_2 i system 2 senkes gradvis fra T_{20} til T_c og temperaturen T_1 i system 1 heves gradvis fra T_{10} til T_c . La videre $dQ_{C2} = -dQ_2$ (pos) = varmen som går inn i Carnotmaskinen fra system 2 og $dQ_{C1} = -dQ_1$ (pos) = varmen som går ut fra Carnotmaskinen til system 1. Effektiviteten η har ikke fast verdi men avtar fra $1 - T_{10}/T_{20}$ ved start til $1 - T_c/T_c = 0$ ved slutt. Den enkleste måten å beregne T_c er å bruke at Carnotprosessen er reversibel og at dermed total entropiendring lik null:

$$\begin{aligned} \Delta S_{tot} &= \int_{T_{20}}^{T_c} \frac{dQ_{C2}}{T_2} + \int_{T_{10}}^{T_c} \frac{dQ_{C1}}{T_1} = 0 \Rightarrow \int_{T_{20}}^{T_c} \frac{-C_p dT_2}{T_2} = - \int_{T_{10}}^{T_c} \frac{-C_p dT_1}{T_1} \\ &\Rightarrow \ln \frac{T_c}{T_{20}} = \ln \frac{T_{10}}{T_c} \Rightarrow T_c = \sqrt{T_{20}T_{10}}. \end{aligned}$$



ii) Arbeidet som er utført er lik differansen $Q_{C1} + Q_{C2}$ (med fortegn):

$$\begin{aligned} W &= Q_{C1} + Q_{C2} = \int_{T_{20}}^{T_c} (-C_p dT_2) + \int_{T_{10}}^{T_c} (-C_p dT_1) \\ &= -C_p(T_c - T_{20}) - C_p(T_c - T_{10}) = C_p \cdot (T_{10} + T_{20} - 2\sqrt{T_{20}T_{10}}). \end{aligned}$$

Oppgave 2.

a)

i) Ved likevekt er T og p lik til alle tider og alle steder, og det kjemiske potensial μ er lik overalt for alle stoffer i systemet.

ii) 20 g NaCl gir antall mol Na^+ -ioner: $N_{\text{Na}} = \frac{20 \text{ g}}{58,5 \text{ g/mol}} = 0,34 \text{ mol}$ og like mange mol Cl^- -ioner. 1 liter vann er $N_{\text{vann}} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 55,56 \text{ mol}$. Dermed er $x_s = \frac{N_{\text{Na}} + N_{\text{Cl}}}{N_{\text{vann}} + N_{\text{Na}} + N_{\text{Cl}}} = 0,0122$.

$$\Delta T = -\frac{8,31 \cdot 273^2 \text{ JK/mol}}{6,0 \text{ kJ/mol}} \cdot 0,0122 = \underline{-1,3 \text{ K}}$$

b) Utleddning av formelen baserer seg på at det kjemiske potensialet er likt for løsningsmiddelet i fast fase (f) og i væskeform (v):

$$\mu_f^0(p, T, X = 1) \equiv \mu_v(p, T, X = 1 - x_s)$$

I fast fase er antallskonsentrasjonen av salt $x_s = 0$, og dermed molbrøk $X = 1$ for løsningsmiddelet (derfor indeks 0 for reint stoff). I væskeformen er $X = 1 - x_s$. Trykk og temperatur er lik i alle faser (likevekt). Bruker formel for ideell blanding og får for små x_s :

$$\mu_v(p, T, X = 1 - x_s) = \mu_v^0(p, T) + kT \cdot \ln(1 - x_s) \approx \mu_v^0(p, T) - kT \cdot x_s.$$

Skal likevekt være mulig må likevektstemperaturen ved sameksistens endres fra T_0 som den er ved $x_s = 0$ til $T = T_0 + \Delta T$. Kjemisk potensial endres med T :

$$\mu(p, T_0 + \Delta T) = \mu(p, T_0) + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \Delta T = \mu(p, T_0) - s \cdot \Delta T$$

der vi har funnet den partiellderiverte fra oppgitt $dG = Vdp - SdT$, eller pr. molekyl: $d\mu = vdp - sdT$. Innsatt for f og v får vi likevektsbetingelsen

$$\mu_f^0(p, T_0) - s_f \cdot \Delta T = \mu_v^0(p, T_0) - s_v \cdot \Delta T - kT \cdot x_s$$

Likevekt i rein fase gir $\mu_f^0(p, T_0) = \mu_v^0(p, T_0)$, og vi ender opp med

$$\Delta T = -\frac{kT}{s_v - s_f} \cdot x_s = -\frac{kT^2}{\Delta s \cdot T} \cdot x_s = -\frac{kN_A T^2}{q_m N_A} \cdot x_s = -\frac{RT^2}{q} \cdot x_s, \text{ QED}$$

Der q er regnet pr. mol mens s og q_m er pr. molekyl og vi har brukt $q_m = T \cdot \Delta s$ (konstant T).

Oppgave 3.

Midlere inverse fart er, vha. Maxwell-fordelingen $f(v)$:

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \int_0^\infty \frac{1}{v} f(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty \frac{v^2}{v} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \cdot \frac{kT}{m} = \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}}$$

der integralet er løst med substitusjon $y = mv^2/2kT$ ($dy = mv dv/kT$), og deretter bruk av oppgitt integral med $k=1$: $\int_0^\infty v e^{-bv^2} dv = \frac{1}{2b} = \frac{kT}{m}$.

Ved å sammenlikne med uttrykket (fra formelark, ikke nødvendig å utlede) $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}$, ser vi at den midlere inverse fart er litt større enn den inverse av den midlere fart, mer presist er

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \frac{4}{\pi} \frac{1}{\langle v \rangle} = 1,27 \frac{1}{\langle v \rangle}$$

Oppgave 4. a)

i) Fouriers lov for stasjonær varmestrømstetthet:
$$j(r) = -\kappa_2 \vec{\nabla} T = -\kappa_2 \frac{dT}{dr}.$$

Total varmestrøm er lik P som igjen er lik $j(r) \cdot A$, dvs:
$$P = j(r) \cdot 4\pi r^2 \Rightarrow j(r) = \frac{P}{4\pi r^2}.$$

ii) Sammenstilling av de to likningene over gir
$$-\frac{dr}{r^2} = \frac{4\pi\kappa_2}{P} dT$$

som integrert fra (R_1, T_1) til (R_2, T_2) gir

$$\left[\frac{1}{r} \right]_{R_1}^{R_2} = \frac{4\pi\kappa_2}{P} [T]_{T_1}^{T_2} \Rightarrow \frac{P}{4\pi\kappa_2} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) = T_2 - T_1.$$

Dette gir

$$T_1 = 295 \text{ K} - \frac{30 \text{ W}}{4\pi \cdot 0,1 \text{ W/(Km)}} \left(\frac{1}{0,5 \text{ m}} - \frac{1}{0,3 \text{ m}} \right) = 295 \text{ K} + 32,0 \text{ K} = \underline{327 \text{ K}} \quad (54^\circ \text{C}).$$

b) Effekt produsert pr. volumenhet er $p = \frac{P}{4/3 \pi R_1^3}$, og varmen produsert i kule innenfor r er $P(r) = p \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = P \cdot \left(\frac{r}{R_1} \right)^3$. Ved stasjonære forhold må all denne varmen fraktes gjennom arealet $4\pi r^2$, slik at varmestrømstettheten (fluksen) blir:

$$j(r) = \frac{P(r)}{4\pi r^2} = \frac{P}{4\pi} \frac{r}{R_1^3}.$$

Sammen med Fouriers lov $j(r) = -\kappa_1 \frac{dT}{dr}$ gir dette en enkel diff.likning som kan integreres fra $(0, T_0)$ til (R_1, T_1) :

$$\frac{P}{4\pi} \frac{r}{R_1^3} = -\kappa_1 \frac{dT}{dr} \Rightarrow \frac{P}{4\pi\kappa_1 R_1^3} \frac{1}{2} [r^2]_0^{R_1} = -[T]_{T_0}^{T_1}$$

$$\Rightarrow T_0 = T_1 + \frac{P}{8\pi R_1 \kappa_1} = 327 \text{ K} + \frac{30 \text{ W}}{8\pi \cdot 0,3 \text{ m} \cdot 1,0 \text{ W/(Km)}} = \underline{331 \text{ K}} \quad (58^\circ \text{C}).$$

Oppgave 5.

a) Den termodynamiske identiteten og $U = aVT^4$ gir

$$TdS = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + pdV = (p + aT^4)dV + 4aVT^3 dT.$$

eller

$$dS = \left(\frac{p}{T} + aT^3 \right) dV + 4aVT^2 dT.$$

Totalt differensial for $S = V \cdot s(T)$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = s(T)dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT,$$

I disse to differensialer dS må koeffisienten foran hvert differensial være like:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 4aVT^2 \quad (1) \quad \text{og} \quad s(T) = \frac{p}{T} + aT^3 \quad (2)$$

i) Integrasjon av (1) gir $S = \frac{4}{3} aVT^3 + \text{konstant}$, der konstant = 0 fordi $S(0) = 0$. Dermed har vi

$$\underline{S(T, V) = V \cdot s(T) = \frac{4}{3} aT^3 V} \quad \text{og} \quad s(T) = \frac{S}{V} = \frac{4}{3} aT^3.$$

ii) Den funne $s(T)$ att i likning (2) over gir

$$\frac{4}{3}aT^3 = \frac{p + aT^4}{T}, \quad \text{dvs.} \quad \underline{p = \frac{a}{3}T^4 = \frac{1}{3}\frac{U}{V}} \quad \text{QED,}$$

Det godtas ikke å bruke p oppgitt på formelark, da man skulle finne p på grunnlag av den termodynamiske identitet.

b)

i) Når Q er varmen opptatt av systemet og T er temperaturen, finner vi fra definisjoner av varmekapasiteter og 1.hovedsetning:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU + pdV}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$
$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU + pdV}{dT}\right)_p = \left(\frac{d(U + pV)}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

Man skulle uttrykke varmekapasitetene med enkle partielle deriverte, da er disse de to eneste formler som duger.

ii) Toatomig ideell gass: $U = \frac{3}{2}NRT + NRT = \frac{5}{2}NRT$ fordi vi får bidrag fra translasjon med tre frihetsgrader og rotasjon med to frihetsgrader. Ingen bidrag fra vibrasjon ved romtemperatur. Dermed er $H = U + pV = U + NRT = \frac{7}{2}NRT$, og

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \underline{\frac{7}{2}NR.}$$

iii) C_p beskriver hvor mye varme Q tilføres for å få viss temperaturøkning ved konstant p . Siden $p = \frac{a}{3}T^4$ kan ikke T endres når p holdes konstant. Tilførsel av varme ved konstant trykk kan derfor aldri gi noen temperaturøkning, kun økning av volum (pdV -arbeid). Med $dQ \neq 0$ og $dT = 0$ er derfor

$$\underline{C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \infty.}$$

Alternativt kan man regne via entalpien H :

$$H = U + pV = aVT^4 + \frac{a}{3}T^4 \cdot V = \frac{4a}{3}VT^4 = 4Vp,$$

slik at

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 4p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \infty.$$

Argumentet er som ovenfor: Vi kan endre volum så mye vi vil med T og p holdt konstant, dvs. $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \infty$, eller sagt på en annen måte: når p er konstant må også T være konstant (pga. $p = \frac{a}{3}T^4$), dermed er $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0$.

A.M. 27. mai 1999