

Løsning øving 7.

①

Oppgave 1

a) Den riktige relasjonen kan vises ved å erstatte den indre energi U med Gibbs fri energi $G = U - TS + p dV$ i den termodynamiske identitet

$$T ds = dU + p dV$$

$$dG = dU - T ds - S dT + p dV + V dp$$

som innsett gir

$$dG = -S dT + V dp$$

Dette betyr at

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad \text{og} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

Ved å benytte at

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)$$

medfører dette at

$$\underline{\underline{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}}$$

b) Arbeidet som utføres på Cu-blokken

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{p_1}^{p_2} p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \kappa_T V \int_{p_1}^{p_2} p dp$$

$$= \frac{1}{2} V \kappa_T (p_2^2 - p_1^2) = \frac{1}{2} \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot 0,721 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$$

$$\times [(1,3 \cdot 10^8)^2 - (1,1 \cdot 10^5)^2] \left(\frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right)^2 = \underline{\underline{0,061 \text{ J}}}$$

c) For å bestemme endringen i entropi benyttes resultatet fra punkt a). Med $(\partial V/\partial T)_p$ antatt konstant finnes

$$dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = -V \alpha_V dp.$$

Dette integrert gir endringen i entropi ($V \approx \text{konst}$)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -V \alpha_V (p_2 - p_1) =$$

$$-10^{-6} \cdot 50,4 \cdot 10^{-6} (1,3 \cdot 10^8 - 1,1 \cdot 10^5) \text{ J/K} = \underline{\underline{-6,55 \cdot 10^{-3} \text{ J/K}}}$$

Tilført varme er gitt ved

$$Q = T \Delta S = \Delta U + (-W)$$

Endringen i indre energi er følgelig

$$\Delta U = T \Delta S + W = (-100 \cdot 6,55 \cdot 10^{-3} + 0,061) \text{ J}$$

$$= -0,594 \text{ J} \approx \underline{\underline{-0,59 \text{ J}}}$$

Oppgave 2.

a) Det maksimale arbeidet er gitt ved

$$W_{\text{max}} = T_0 \Delta S - \Delta U - p_0 \Delta V \quad (= -\Delta G)$$

For ideell gass er entropien tidligere funnet som

$$S = C_V \ln T + nR \ln V \quad \text{slik at med } \Delta V = 0 \text{ får en}$$

$$\Delta S = S_0 - S = C_V \ln(T_0/T)$$

Endringen i indre energi blir (C_v er konstant, U er avh. av volum for ideell gass)

$$\Delta U = U_0 - U = C_v(T_0 - T)$$

Følgelig $W_{\max} = C_v(T - T_0) - C_v T_0 \ln(T/T_0)$

b/ For toatomig gass er adiabathkonstanten $\gamma = C_p/C_v = 1,4$ da $C_v = \frac{5}{2}nR$ og $C_p = C_v + nR = \frac{7}{2}nR$. For ett mol er da avgitt varme (til omgivelsene, $n=1$)

$$Q_0 = -Q = -\Delta U - W_{\max} = -T_0 \Delta S = C_v T_0 \ln(T/T_0)$$

$$\frac{5}{2} \cdot 8,314 \text{ J/K} \cdot 293 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{373}{293}\right) = \underline{1,470 \text{ kJ}}$$

Arbeidet blir

$$W_{\max} = -\Delta U - Q_0 = \frac{5}{2} \cdot 8,314 \text{ J/K} \cdot 80 \text{ K} - 1,470 \text{ kJ} = \underline{193 \text{ J}}$$

c/ Carnot maskin ($T > T_0 \Rightarrow T_2 = T$ og $T_1 = T_0$)

$$dW = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) dQ_2 = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) (-C_v dT)$$

$$W = \int dW = -\int_{T_0}^T \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_v dT = C_v(T - T_0) - C_v T_0 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

$$[T < T_0 \Rightarrow T_1 = T \text{ og } T_2 = T_0, dQ_1 = dW - dQ_2 = -\frac{T_1}{T_2} dQ_2 (< 0)]$$

$$\text{ slik at } dW = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) (-\frac{T_2}{T_1} dQ_1) = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) (-C_v dT), \text{ dvs. uendret.}$$

d/ Adiabatiske ekspansjon ($p, V, \gamma = pV^\gamma, T V^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1}$, $\gamma - 1 = C_p/C_v - 1 = (C_p - C_v)/C_v = nR/C_v, pV = nRT$)

$$W_a = \int_{V_0}^V p, dV = \int_{V_0}^V n \left(\frac{p_0}{V_0}\right)^\gamma dV = \frac{nV}{\gamma-1} \left[-\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1} + 1\right] = \frac{nRT}{\gamma-1} \left(\frac{T_0}{T} + 1\right) = C_v(T - T_0)$$

Isoterm kompresjon ($p, V = p_0 V_0 = nRT_0$)

$$W_i = \int_{V_0}^V p, dV = nRT_0 \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = nRT_0 \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \frac{nRT_0}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1} = -C_v T_0 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

$$W_{\max} = W_a + W_i$$

(3)

Oppgave 3.

Tidligere har vi funnet

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Trykkstigningskoeffisienten $(\partial p/\partial T)_v$ kan uttrykkes ved de gitte koeffisientene ved å benytte relasjonen

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -1.$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -1$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\right]^{-1} = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

da $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x^{-1}$. Følgelig finner vi

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 = T V \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$

$$\text{Volum av 1 mol vann: } V = \frac{18 \text{ g/mol}}{0,99719 \text{ g/ml}} = \underline{18,05 \text{ ml}}$$

La α ved $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ har en altså

$$C_p - C_v = 298 \text{ K} \cdot 18,05 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \frac{(2,572 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1})^2}{4,52 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}} =$$

$$\underline{0,786 \text{ J/K}} \approx \underline{0,095 R} \quad (R = 8,314 \text{ J/K, ideell gass } C_p - C_v = R)$$

(4)