

Forslag til løsning.

①

Oppgave 1.

a) Den termodynamiske identitet er

$$Tds = dU + pdV$$

Nå er videre $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

som innsett gir

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right) dV$$

Da S er tilstandsfunksjon vil dS være totalt differensial og vi finner

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Da disse 2 uttrykkene må være like hverandre får vi følgende

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

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

b) For å bestemme indre energi U benyttes

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

②

Resultatet fra pkt. a) benyttes til å bestemme $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ og Van der Waals tilstandsligning benyttes i tillegg.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V-b} - p = \frac{a}{V^2}$$

eller $dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$

Integrering gir så

$$U = f(T) - \frac{a}{V} = \underline{\underline{C_V T - \frac{a}{V}}} \quad (+ \text{konst.})$$

(f(T) er integrasjonskonstant ved integrering m. h. p. V)

Entropien bestemmes ved å sette inn resultatet fra pkt. a) i den termodynamiske identitet

$$dS = \frac{1}{T} C_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV =$$

$$\frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV$$

Integrering gir så

$$S = f(T) + R \ln(V-b) = C_V \ln T + R \ln(V-b) + K$$

Integrasjonskonstanten K bestemmes ved at $S = S_0$ ved $T = T_0$ og $V = V_0$

$$\underline{\underline{S = C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right) + S_0}}$$

Oppgave 2

a) Fra $G = U - TS + pV$ finner en først
 $dg = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$

Dette benyttes så til å eliminere dU i den
termodynamiske identitet
 $TdS = dU + pdV$

som så gir

$$dg = -SdT + Vdp$$

Av dette finner en først

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

Ved å derivere 2 ganger finner en så

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

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

Når en erstatter U med $h = U + pV$ i
den termodynamiske identitet finnes
 $dH = dU + pdV + Vdp$

som innsatt gir

$$TdS = dH - Vdp$$

Fra denne likningen følger så

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

Ved å benytte Maxwellrelasjonen følger
dermed

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

b) For Joule-Thompson koeffisienten finner vi

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{-1}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T} = \frac{-1}{C_p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}$$

Her har vi først benyttet $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$.

Videre er $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z^{-1} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$ benyttet, og til slutt
er spesifikk varme ved konstant trykk

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

Ved å sette inn resultatet fra punkt a) følger

se
$$\underline{\underline{\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]}}$$

c) Differensiering av tilstandslikningen gir

$$0 = dp = \left(\frac{R}{V} + \frac{dB}{dT} \frac{1}{V^2}\right) dT - \left(\frac{RT}{V^2} + 2 \frac{B}{V^3}\right) dV$$

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V \left(R + \frac{dB}{dT} \frac{1}{V}\right) / \left(R + 2 \frac{B}{TV}\right)$$

og følgelig
$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right)$$

$$= \frac{1}{C_p} V \left(R + \frac{dB}{dT} \frac{1}{V} - R - 2 \frac{B}{TV} \right) / \left(R + 2 \frac{B}{TV} \right) = \frac{\left(\frac{dB}{dT} - \frac{2B}{T} \right)}{\left(R + 2 \frac{B}{TV} \right)} \frac{1}{C_p}$$

$\xrightarrow{V \rightarrow \infty} \frac{1}{R} \left(\frac{dB}{dT} - \frac{2B}{T} \right) \frac{1}{C_p}$

Oppgave 3.

(5)

a) Ved derivering finner en

$$\nabla^2 T = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \left(\frac{A}{r} + B \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left(-\frac{A}{r^2} \right) - \frac{2A}{r^3} = 0$$

som viser at varmeledningstiligningen er oppfylt. Grensebetingelsene gir likningene

$$\frac{A}{R_1} + B = T_1$$

$$\frac{A}{R_2} + B = T_2$$

som gir

$$A \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) = T_1 - T_2$$

$$A = \frac{T_1 - T_2}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} = \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1} (T_1 - T_2)$$

$$B = T_2 - \frac{A}{R_2} = T_2 - \frac{R_1}{R_2 - R_1} (T_1 - T_2) = \frac{R_2 T_2 - R_1 T_1}{R_2 - R_1}$$

Den radiale varmestromtettheten er gitt ved

$$j = -k \frac{\partial T}{\partial r} = -k \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{A}{r} + B \right) = \frac{kA}{r^2}$$

Med kuleareal $S = 4\pi r^2$ blir varmestrommen:

$$\dot{Q} = S j = 4\pi r^2 \frac{kA}{r^2} = 4\pi k \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1} (T_1 - T_2)$$

Følgelig

$$D = \frac{4\pi k R_1 R_2}{R_2 - R_1}$$

b) Ved å løse uttrykket for D , med hensyn (6) på k finner en

$$k = \frac{(R_2 - R_1) D}{4\pi R_1 R_2} = \frac{(0,15 - 0,10) \text{ m} \cdot 0,18 \text{ W/K}}{4\pi \cdot 0,10 \cdot 0,15 \text{ m}^2} = \underline{\underline{0,048 \text{ W/mK}}}$$

Volum av hulrom

$$V = \frac{4\pi}{3} R_1^3$$

Vektene av isen blir da $M = \rho V$ slik at total smeltevarme blir $Q = ML$. Tiden for å smelte isen blir følgelig

$$t = \frac{Q}{|\dot{Q}|} = \frac{\rho V L}{|\dot{Q}|} = \frac{4\pi \rho R_1^3 L}{3 \cdot D (T_2 - T_1)} =$$

$$\frac{4\pi \cdot 0,92 \text{ kg/dm}^3 \cdot (1,0 \text{ dm})^3 \cdot 333 \text{ kJ/kg}}{3 \cdot 0,18 \text{ W/K} \cdot (20 - 0) \text{ K}} = \underline{\underline{356 \cdot 10^5 \text{ s}}} =$$

$$\underline{\underline{99 \text{ timer} = 4,1 \text{ døgn}}}$$

c) Når alle lengder endres med en faktor α endres tiden med en faktor α^2 . Med dette blir tiden for smelting

$$t_\alpha = \alpha^2 t = 1,2^2 t = 5,13 \cdot 10^5 \text{ s} = 142 \text{ timer} = \underline{\underline{5,9 \text{ døgn}}}$$