

Oppgave 1

Entropiendring for klass 1:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_0} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{C dT}{T} = C \ln \frac{T_0}{T_1}.$$

Entropiendring for klass 2:

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_0} \frac{dQ}{T} = \int_{T_2}^{T_0} \frac{C dT}{T} = C \ln \frac{T_0}{T_2}.$$

Siden total entropi ikke forandrer seg ved reversible prosesser i et termisk isolert system, har vi

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = C(\ln(T_0/T_1) + \ln(T_0/T_2)) = C \ln(T_0^2/T_1 T_2) = 0,$$

dvs

$$T_0 = \sqrt{T_1 T_2}.$$

Her er altså $\Delta S = 0$, og vi har også $\Delta V = 0$ siden volumutvidelsen kan neglisjeres. Dermed er

$$\Delta G = \Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C(T_0 - T_1) + C(T_0 - T_2) = C(2T_0 - T_1 - T_2),$$

dvs

$$W_{\max} = -\Delta G = -\Delta U = C(T_1 + T_2 - 2T_0) = C(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}) = C(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1})^2.$$

Med andre ord, alltid *positiv* eksergi (dersom $T_1 \neq T_2$), som ventet. Og likevektstemperaturen er som ventet størst dersom vi ikke tar ut noe energi i form av arbeid:

$$T_0^{(I)} - T_0^{(R)} = \frac{T_1 + T_2}{2} - \sqrt{T_1 T_2} = \frac{1}{2}(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2 > 0.$$

Oppgave 2

a) Maksimalt arbeid er gitt ved

$$W_{\max} = T_0 \Delta S - \Delta U - p_0 \Delta V = -\Delta G.$$

For ideell gass har vi tidligere vist at

$$S = C_V \ln T + nR \ln V$$

så med $\Delta V = 0$ får en

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

For ideell gass er C_V konstant og U er uavhengig av volumet. Dermed er endringen i indre energi

$$\Delta U = U_0 - U = C_V(T_0 - T).$$

Dermed:

$$W_{\max} = C_V(T - T_0) - C_V T_0 \ln(T/T_0).$$

b) For toatomig ideell gass er $C_V = 5nR/2$, dvs $5R/2$ for ett mol gass ($n = 1$). Varmer avgitt til omgivelsene blir

$$Q_0 = -Q = -\Delta U - W_{\max} = -T_0 \Delta S = C_V T_0 \ln(T/T_0) = 1.47 \text{ kJ}.$$

Maksimalt arbeid:

$$W_{\max} = -\Delta U - Q_0 = 193 \text{ J.}$$

c) Vi kan drive en Carnotmaskin med varmen som trekkes ut av den ideelle gassen. Omgivelsene er da lavtemperaturreervoaret, med fast temperatur T_0 , mens den ideelle gassen er høytemperaturreervoaret, med varierende temperatur τ , der τ avtar fra T til T_0 . Når gassen avkjøles fra τ til $\tau + d\tau$, avgis varmen $dQ = -C_V d\tau$ til omgivelsene ($d\tau < 0$). Virkningsgraden er $\eta(\tau) = 1 - T_0/\tau$, slik at $dW = (1 - T_0/\tau)(-C_V d\tau)$. Utført arbeid blir:

$$W = \int dW = - \int_T^{T_0} (1 - T_0/\tau) C_V d\tau = C_V(T - T_0) - C_V T_0 \ln(T/T_0).$$

d) Ved adiabatisk ekspansjon er $pV^\gamma = \text{konstant}$ og $TV^{\gamma-1} = \text{konstant}$ (med $\gamma = C_p/C_V$) for ideell gass, og vi har dessuten $pV = nRT$. Dermed:

$$\begin{aligned} W_a &= \int_V^{V_0} p_1 dV_1 = \int_V^{V_0} p(V/V_1)^\gamma dV_1 \\ &= \frac{pV}{\gamma-1} [-(V_1/V_0)^{\gamma-1} + 1] = \frac{nRT}{\gamma-1} (-T_0/T + 1) = C_V(T - T_0). \end{aligned}$$

Ved isoterm kompresjon med temperatur T_0 er $pV = p_1 V_1 = p_0 V_0 = nRT_0$, slik at

$$\begin{aligned} W_i &= \int_{V_0}^V p_1 dV_1 = nRT_0 \int_{V_0}^V \frac{dV_1}{V_1} \\ &= nRT_0 \ln(V/V_0) = \frac{nRT_0}{\gamma-1} \ln(V/V_0)^{\gamma-1} = -C_V T_0 \ln(T/T_0). \end{aligned}$$

(Her er V/V_0 skrevet om til $(V/V_0)^{(\gamma-1)/(\gamma-1)}$ i omskrivingen i siste linje, for å kunne innføre T/T_0 . Og faktoren $\gamma - 1$ kan skrives som $C_p/C_V - 1 = (C_p - C_V)/C_V = nR/C_V$. Vi ser at summen av W_a og W_i tilsvarer W_{\max} .

Oppgave 3

a) Vi starter med

$$H = U + pV,$$

som gir, ved differensiering og bruk av TDI

$$\begin{aligned} T dS &= dH - V dp \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp - V dp. \end{aligned}$$

Fra dette finner vi

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \end{aligned}$$

Ved å sammenligne koeffisientene foran dT og dp , ser vi at

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right].\end{aligned}$$

Nå bruker vi at

$$\frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \right]_T = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right]_p.$$

Dette betyr at

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

Leddene med andrederiverte kansellerer på hver side. Ved å ordne litt på de resterende leddene, får vi

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

som skulle vises. Dette er entalpi-analogen til ligning 4.18 i PCH. Ligning 4.18 var svært nyttig når en skulle finne et uttrykk for entropi-endringen i en generell reversibel prosess i et gass-system, der en kontrollerer temperatur og volum. Entalpi-motstykket til ligning 4.18 i PCH er en nyttig relasjon for systemer med spesifisert trykk. Den er også svært nyttig for å finne tilsvarende uttrykk i magnetiske systemer. Dette skyldes at det finnes en analogi mellom gass- og magnetsystemer der en assosierer trykk med ytre magnetfelt, og volum med magnetisering. I et magnetisk system er det ytre påtrykt magnetfelt som en vanligvis kontrollerer, mens magnetiseringen er en respons på ytre felt. Derfor er en analogi til systemer med spesifisert trykk, istedet for spesifisert volum, det mest hensiktsmessige. Ligningen over er nyttig for å finne uttrykk for å beregne entropi-endringen i en generell reversibel prosess i et gass-system, der en kan kontrollere trykk og temperatur. Magnet-analogen til ligningen over er svært nyttig når en skal beregne entropi-endringen til i en generell reversibel prosess i et magnetsystem, der en kontrollerer temperatur og ytre magnetfelt.

b) Denne oppgaven er ment å gi litt trening i bruk av differensialene til termodynamiske potensialer, og for å gjøre seg litt kjent med relasjoner mellom ulike tilstandsfunksjoner, og hvordan disse relasjonene fremkommer. Teknikkene vi bruker har vært nyttige i andre sammenhenger, se oppgaven over.

Vi starter med differensialet

$$\begin{aligned}dU &= T dS - p dV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV.\end{aligned}$$

Ved å sammenligne koeffisientene foran dS og dV , finner vi

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -p.\end{aligned}$$

Da har vi

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right]_S &= \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ \frac{\partial}{\partial S} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_V &= \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V.\end{aligned}$$

Dermed har vi

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V}$$

Videre, ved å bruke differensialet

$$\begin{aligned}dF &= -S dT - p dV \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV.\end{aligned}$$

og så sammenligne koeffisientene til dT og dV , finner vi

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V &= -S \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T &= -p.\end{aligned}$$

På samme måte som over, har vi

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right]_T &= \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V &= \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V,\end{aligned}$$

og dermed har vi

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V}$$

De to andre følger nå et velkjent mønster. Differensialet for entalpien H gir

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p &= T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S &= V.\end{aligned}$$

Dermed finner vi

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \right]_S &= \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \\ \frac{\partial}{\partial S} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \right]_p &= \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p,\end{aligned}$$

og dermed har vi

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p}$$

Differensialet for Gibbs energi G gir

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T &= V.\end{aligned}$$

Dermed finner vi

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \right]_S &= \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial S} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \\ \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right]_p &= \frac{\partial^2 G}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,\end{aligned}$$

og dermed har vi

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