FY1005/TFY4165 Termisk fysikk. Institutt for fysikk, NTNU. Høsten 2015.

Løsningsforslag til øving 6

Oppgave 1
a)
Dersom vi lar klossene komme i kontakt og varmen flyter mellom dem irreversibelt, har vi generelt for totalsystemet

$$\begin{aligned} \Delta S_t &\geq 0 \\ Q_t &= \Delta U_t + W. \end{aligned}$$

I dette tilfellet er varmestrømmen inn eller ut av systemet $Q_t = 0$, og det utføres ikke noe eksternt arbeid W av systemet, $W = 0$. Altså har vi

$$\begin{aligned} \Delta S_t &\geq 0 \\ \Delta U_t &= 0. \end{aligned}$$

Selv om prosessen er irreversibel, kan vi tenke oss alternative reversible prosesser som gir samme endringer i tilstandsfunksjonene, slik at vi har for blokk 1 og 2:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_{T_1}^{T_0} \frac{đQ}{T} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{2C\,dT}{T} = 2C\,\ln\frac{T_0}{T_1} \\ \Delta S_2 &= \int_{T_2}^{T_0} \frac{đQ}{T} = \int_{T_2}^{T_0} \frac{C\,dT}{T} = C\,\ln\frac{T_0}{T_2}, \end{aligned}$$

og

$$\begin{aligned} \Delta U_1 &= = \int_{T_1}^{T_0} 2C\,dT = 2C(T_0 - T_1) \\ \Delta U_2 &= = \int_{T_2}^{T_0} C dT = C(T_0 - T_2). \end{aligned}$$

$\Delta S_t \geq 0$ gir ikke noen informasjon om hva T_0 er. Det gjør derimot $\Delta U_t = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$. Vi får $\Delta U_t = C\,(2T_0 - 2T_1 + T_0 - T_2) = 0$. Dette gir $T_0 = (2T_1 + T_2)/3$.

b)
Nå ser vi på en reversibel temperaturutjevning, der vi skal bruke noe av varmestrømmen til å utføre arbeid. Carnots teorem sier at maximalt arbeid ut oppnås ved en reversible varmestrøm mellom klossene. For totalsystemet gjelder da

$$\begin{aligned} \Delta S_t &= 0 \\ Q_t &= \Delta U_t + W_{\text{max}}. \end{aligned}$$

Fortsatt har vi null varmestrøm inn eller ut av systemet, dermed

$$\begin{aligned} \Delta S_t &= 0 \\ \Delta U_t + W_{\text{max}} &= 0. \end{aligned}$$

Entropiendring for kloss 1:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_0} \frac{đQ}{T} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{C\,dT}{T} = 2C\,\ln\frac{T_0}{T_1}.$$

Entropiendring for kloss 2:

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

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

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = C(2\ln(T_0/T_1) + \ln(T_0/T_2)) = C\ln(T_0^3/T_1^2T_2) = 0,$$

dvs

$$T_0 = (T_1^2T_2)^{1/3}.$$

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

$$\Delta G = \Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 2C(T_0 - T_1) + C(T_0 - T_2) = C(3T_0 - 2T_1 - T_2),$$

dvs

$$\begin{aligned} W_{\max} &= -\Delta G = -\Delta U = C(2T_1 + T_2 - 3T_0) = C\left(2T_1 + T_2 - 3(T_1^2T_2)^{1/3}\right) \\ &= C\left(T_1^{1/3} - T_2^{1/3}\right)\left(T_1^{2/3} - T_2^{2/3} + T_1^{2/3} - T_1^{1/3}T_2^{1/3}\right) = C\left(T_2^{1/3} - T_1^{1/3}\right)^2\left(2T_1^{1/3} + T_2^{1/3}\right). \end{aligned}$$

Litt mer detaljer på dette: Sett $x = T_1^{1/3}, y = T_2^{1/3}$. Da har vi vi

$$\begin{aligned} W_{\max} &= -\Delta G = -\Delta U = C(2T_1 + T_2 - 3T_0) \\ &= C\left(2x^3 + y^3 - 3x^2y\right) = C\left(2x^3 - 2x^2y + y^3 - x^2y\right) \\ &= C\left(2x^2(x-y) + y(y^2 - x^2)\right) = C\left(2x^2(x-y) + y(y-x)(y+x)\right) \\ &= C(x-y)\left((x-y)(x+y) + x(x-y)\right) \\ &= C\left(x-y\right)^2\left(2x+y\right). \end{aligned}$$

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:

$$T_0^{(I)} - T_0^{(R)} = \frac{2T_1 + T_2}{3} - \left(T_1^2T_2\right)^{1/3} > 0$$

ut fra det som er vist over for $W_{\max}$.

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 ($n = 1$). Varme 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 lavtemperaturreservoaret, med fast temperatur T_0, mens den ideelle gassen er høytemperaturreservoaret, 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:

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

d) Ved adiabatisk ekspansjon er $pV^\gamma =$ konstant og $TV^{\gamma-1} =$ 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)
Eksergien ved trykkutjevning mellom to beholdere er gitt ved, med parametre som gitt i oppgaven.

$$W_{\max} = p_1 V_0 \ln\left(\frac{2p_1}{p_1 + p_2}\right) + p_2 V_0 \ln\left(\frac{2p_2}{p_1 + p_2}\right).$$

Sluttrykket i beholderne er $p_0 = (p_1 + p_2)/2$. Vi kan da skrive $p_1 = p_0 + \delta$, $p_2 = p_0 - \delta$, der $\delta \geq 0$. Vi innfører $x = \delta/p_0$, og har da

$$W_{\max} = p_0 V_0 \left[(1 - x)\ln(1 - x) + (1 + x)\ln(1 + x)\right].$$

Vi har

$$\frac{dW_{\max}}{dx} = p_0 V_0 \left[2 + \ln\left(\frac{1 + x}{1 - x}\right)\right] > 0$$

for $x \geq 0$. For $x = 0$ er $W_{\max} = 0$, slik at for $x > 0$ er $W_{\max} > 0$.

b) Vi starter med ligning 4.18 i PCH

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

Videre har vi at

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T.$$

Dermed har vi at

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

Van der Waals gassen har lineær T-avhengighet i trykket p, slik at

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0.$$

c)

Normeringskonstanten Z regnes ut ved å integrere over posisjoner og impulser, samtidig som vi deler med en konstant h^{3N}, der $[h] = [xp] = Js$ for å få dimensjonsløs Z.

$$\begin{aligned}Z &= \frac{1}{h^{3N}}\int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N \int d\mathbf{p}_1 \cdots \int d\mathbf{p}_N \quad \exp\left[-\beta\sum_{i=1}^{N}(\mathbf{p}_i^2/2m + m\omega^2\mathbf{r}_i^2/2)\right] \\ &= \frac{1}{h^{3N}}\int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N \exp\left[-\beta\sum_{i=1}^{N}(m\omega^2\mathbf{r}_i^2/2)\right]\int d\mathbf{p}_1 \cdots \int d\mathbf{p}_N \quad \exp\left[-\beta\sum_{i=1}^{N}(\mathbf{p}_i^2/2m)\right] \\ &= \frac{1}{h^{3N}}\left(\int d\mathbf{r}\exp\left[-\beta m\omega^2\mathbf{r}^2/2\right]\right)^N\left(\int d\mathbf{p}\exp\left[-\beta\mathbf{p}^2/2m)\right]\right)^N \\ &= \frac{1}{h^{3N}}\left(\int_{-\infty}^{\infty} dx\exp\left[-\beta m\omega^2 x^2/2\right]\right)^{3N}\left(\int_{-\infty}^{\infty} dp\exp\left[-\beta p^2/2m)\right]\right)^{3N} \\ &= \frac{1}{h^{3N}}\left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\right)^{3N}\quad\left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}}\right)^{3N} = \left(\frac{2\pi kT}{h\omega}\right)^{3N}.\end{aligned}$$

Fra dette finner vi $p = 0$ (fysisk forklaring?), $U = 3NkT$ (i samsvar med klassisk ekvipartisjonsprinsipp), og $F = -3NkT\ln(2\pi kT/h\omega)$.