

5.4 Maxwellrelasjonene

(65)

$$U ; H = U + pV ; F = U - TS ; G = U + pV - TS$$

Differensialer :

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Naturlige variable :

$$U(S, V)$$

$$H(S, p)$$

$$F(T, V)$$

$$G(T, p)$$

Alle på samme form :

$$\underset{\text{potensialet}}{df} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{naturlige} \\ \text{variable}}}{u} dx + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{naturlige} \\ \text{variable}}}{v} dy$$

$$\text{Da er } u = (\partial f / \partial x)_y \quad \text{og} \quad v = (\partial f / \partial y)_x$$

$$\text{og dermed } (\partial u / \partial y)_x = (\partial v / \partial x)_y$$

som er Maxwellrelasjonene.

$$\text{F.eks: } T = (\partial U / \partial S)_V \quad \text{og} \quad p = -(\partial U / \partial V)_S$$

$$\Rightarrow (\partial T / \partial V)_S = -(\partial p / \partial S)_V$$

Med utgangspunkt i $U(S, V)$ og $dU = TdS - pdV$ kan H , F og G begrunnes med et ønske om variabelskifte, og dette oppnår vi med en

Legendretransformasjon: Vi får $g(u, y)$ med

$$g = f - u \cdot x, \quad \text{for da er}$$

$$dg = df - u dx - x du = v dy - x du, \quad \text{ders}$$

$$g = g(u, y) \quad \text{med} \quad x = -\partial g / \partial u \quad \text{og} \quad v = \partial g / \partial y.$$

Anvendt på H , F og G :

(66)

Oppnår $H(S, p)$ med $H = U - (-p) \cdot V$:

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp$$

$$H = H(S, p) \text{ med } T = (\partial H / \partial S)_p \text{ og } V = (\partial H / \partial p)_S$$

Oppnår $F(T, V)$ med $F = U - T \cdot S$:

$$dF = dU - T dS - S dT = -p dV - S dT$$

$$F = F(T, V) \text{ med } p = -(\partial F / \partial V)_T \text{ og } S = -(\partial F / \partial T)_V$$

Oppnår $G(p, T)$ med $G = F - (-p) \cdot V$

$$dG = dF + p dV + V dp = -S dT + V dp$$

$$G = G(p, T) \text{ med } S = -(\partial G / \partial T)_p \text{ og } V = (\partial G / \partial p)_T$$

5.5 Joule - Thomson - koeffisienten

Kap. 2.11: $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ og vi må ha $\mu_{JT} > 0$
for å få $\Delta T < 0$ ved trykkfall gjennom dysen,
slik at varmpumpa/kjøleskapet virker som den/det skal.
Med syklisk regel,

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

har vi

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

Med p og T som variable innfører vi $G = H - TS$,
dvs $H = G + TS$.

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (67)$$

Fra s. 60: $(\partial G / \partial p)_T = V$; $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$

$$\Rightarrow \mu_{JT} = \frac{V}{C_p} (T \cdot \alpha_V - 1) \quad ; \quad \alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

som kan regnes ut fra tilstandsligningen.

Eks: Ideell gass, $\alpha_V = 1/T \Rightarrow \mu_{JT} = 0$

van der Waals tilstandsligning (J.D. van der Waals; NP1910)

Gir kvalitativ beskrivelse av gass-væske likevekter og faseoverganger.

Justerer ideell gass tilstandsligning

$$pV = RT$$

for $n = 1$ mol, for å ta hensyn til:

(i) Molekylenes størrelse. Anta at 1 mol okkuperer et volum b . Da må V erstattes med $V-b$, dvs tilgjengelig volum for et gitt molekyl.

$$p = RT / (V-b)$$

(ii) En svak tiltrekkende kraft mellom (nøytrale) molekyler. Kraften avtar med økende avstand mellom molekylerne, dvs med økende volum V .

N molekyler tiltrekkes av $N-1 \approx N$ molekyler slik at reduksjonen i indre energi blir proporsjonal med N^2/V . Dette gir et bidrag til trykket i fluidet, som uten tilførsel av varme, dvs $dS=0$, kan bestemmes fra TDI, $0 = dU + p dV$, dvs

$$p = -(\partial U / \partial V)_S \approx -\frac{\partial}{\partial V} (1/V) = -1/V^2. \text{ Dermed:}$$

$$\underline{p = RT / (V-b) - a / V^2}$$

som er van der Waals tilstandsligning for $n=1$ mol. (68)

For n mol:

$$p = nRT/(V-nb) - an^2/V^2$$

$$\text{Enheter: } [b] = \text{m}^3/\text{mol}; \quad [a] = \text{Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$$

$$\begin{aligned} \text{Vi ønsker \& bestemme } \mu_{JT} &= C_p^{-1} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right) \\ &= C_p^{-1} \left[T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p^{-1} - V \right] \end{aligned}$$

Med $n=1$ mol gir vdW

$$T(V, p) = \frac{1}{R} \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p &= \frac{1}{R} \left[p + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3} (V-b) \right] \\ &= \frac{1}{R} \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} \right] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \mu_{JT} = C_p^{-1} \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} - V \right]$$

Inversjonskurven $p(T)$ som gir $\mu_{JT} = 0$ skiller omr\adene i pT -diagrammet som gir avkj\aeling ($\mu_{JT} > 0$) og oppvarming ($\mu_{JT} < 0$).

$$\mu_{JT} = 0 \Rightarrow \frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} = \frac{RT}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{2a(V-b)}{V^3} = RT \left(\frac{1}{V-b} - \frac{1}{V} \right) = \frac{RTb}{V(V-b)}$$

$$\Rightarrow \frac{RTb}{2a} = \left(\frac{V-b}{V} \right)^2 = \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2$$

$$\Rightarrow V = b / \left(1 - \sqrt{RbT/2a} \right)$$

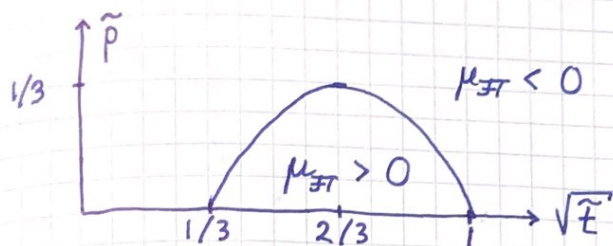
som innsatt i $p = RT/(V-b) - a/V^2$ gir [se s. 78 H22 for detaljer]

$$p(T) = \frac{a}{b^2} \left\{ -3T/T_0 + 4\sqrt{T/T_0} - 1 \right\}; \quad T_0 = 2a/Rb$$

eller, med $p_0 = a/b^2$ og dimensjonsl\aelse st\orrelser

$$\tilde{p} = p/p_0 \text{ og } \tilde{T} = T/T_0: \quad \tilde{p} = -3\tilde{T} + 4\sqrt{\tilde{T}} - 1$$

(69)



$$\tilde{p} = p/p_0$$

$$\tilde{T} = T/T_0$$

$$p_0 = a/b^2, \quad T_0 = 2a/Rb$$

Eks: R-134a ($C_2H_2F_4$)

$$a \approx 1.0 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6, \quad b \approx 9.6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$\Rightarrow p_0 \approx 109 \text{ MPa}, \quad T_0 \approx 2500 \text{ K}$$

Lab: $p \approx 1 \text{ MPa}$, $T \approx 297 \text{ K}$ (v/inngang dyse)

$$\Rightarrow \tilde{p} \approx 0.01, \quad \sqrt{\tilde{T}} \approx 0.34$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_{\text{dyse}} = \frac{22.5 \text{ K}}{7.5 \text{ bar}} = 3.0 \text{ K/bar}$$

Mer om vdW tilst.lign. i forb. med faseoverganger.

6.2 Magnetiske systemer

Vi betrakter fast stoff med atomære (evt. molekulære) magnetiske dipoler med dipolmoment $\vec{m}$.

Kan da typisk neglisjere $p dV$ -arbeid. Men arbeid utføres når magn. dipoler endrer retning i et ytre magnetfelt.

Fra elmag:

$$E_p = -\vec{m} \cdot \vec{B}_0 = -\vec{m} \cdot \mu_0 \vec{H} = \text{pot. energi for dipol med moment } \vec{m} \text{ i ytre felt } \vec{B}_0.$$

$$\vec{H} = \vec{B}_0 / \mu_0 = \text{H-feltet; også kalt magnetfeltet}$$

μ_0 = vakuumpermeabiliteten

$$\text{Enheter: } [m] = \text{A m}^2, \quad [B_0] = \text{T}, \quad [H] = \text{A/m}$$

Systemets totale magn. dipolmoment: $\vec{M} = \sum_i \vec{m}_i$

(70)

Arbeid utført på omgivelsene av homogent system når $\vec{M}$ endres til $\vec{M} + d\vec{M}$: [se s.2 i øving 7]

$$dW = -\mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} = -\mu_0 H dM \quad (\text{som regel er } \vec{M} \parallel \vec{H})$$

TDI blir: $TdS = dU - \mu_0 H dM$

$\Rightarrow$ Ulike relasjoner utledet med $p dV$ -arbeid kan oversettes til magnetiske system ved å la $p \rightarrow -\mu_0 H$ og $V \rightarrow M$. Tilstandsligninger må nå bli på formen $f(H, M, T) = 0$.

[Øving 7: Adiabatisk demagnetisering]

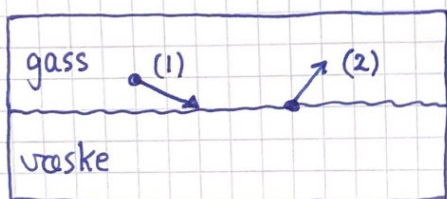
7. Materielt åpne systemer

7.1 Kjemisk potensial

Mekanisk og termisk kontakt gir utveksling av arbeid og varme mellom system og omgivelser.

Nå skal vi i tillegg tillate utveksling av partikler.

Eks 1: Gass-væske faselikerekt



Med væskefasen som system:

(1) Kondensasjon, $dN > 0$

(2) Fordamping, $dN < 0$