

Oppgave 1.

a)

$$W_{AB} = \int_A^B p dV = \int_A^B \frac{nRT_k}{V} dV = nRT_k \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (= -1382 \text{ J}) \quad (\text{p\aa systemet}),$$

$$W_{BC} = 0 \quad (\text{isokor prosess}),$$

$$W_{CD} = \int_C^D p dV = \int_C^D \frac{nRT_v}{V} dV = nRT_v \ln \frac{V_A}{V_B} \quad (= 3686 \text{ J}) \quad (\text{av systemet}),$$

$$W_{DA} = 0 \quad (\text{isokor prosess}).$$

For en isoterm prosess for ideell gass er $\Delta U = 0$, slik at 1. hovedsetning gir:

$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} + W_{AB} = 0 + nRT_k \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (= -1382 \text{ J}) \quad (\text{avgitt}),$$

$$Q_{CD} = \Delta U_{CD} + W_{CD} = 0 + nRT_v \ln \frac{V_A}{V_B} \quad (= 3686 \text{ J}) \quad (\text{mottatt}),$$

For en isoor prosess er $W = 0$, slik at

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} + W_{BC} = C_V \cdot \Delta T + 0 = C_V(T_v - T_k) \quad (= 4255 \text{ J}) \quad (\text{mottatt}),$$

$$Q_{DA} = \Delta U_{DA} + W_{DA} = C_V \cdot \Delta T + 0 = C_V(T_k - T_v) \quad (= -4255 \text{ J}) \quad (\text{avgitt}),$$

b)
$$\eta = \frac{W_{\text{netto}}}{Q_{\text{mottatt}}} = \frac{W_{AB} + W_{CD}}{Q_{BC} + Q_{CD}} = \frac{(T_v - T_k) \ln V_A/V_B}{(5/2)(T_v - T_k) + T_v \ln V_A/V_B}$$

$$= \frac{500 \text{ K} \cdot \ln 4}{(5/2) \cdot 500 \text{ K} + 800 \text{ K} \cdot \ln 4} = 0,29. \quad (\text{Carnotmaskin mellom } T_v \text{ og } T_k \text{ ville gi } \eta_C = 1 - T_v/T_k = 0,625)$$

c)

$$\Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{Q_{AB}}{T_k} = \frac{nRT_k \ln V_B/V_A}{T_k} = 0,40 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot \ln(1/4) = -4,61 \text{ J/K}.$$

Entropien er en tilstandsfunksjon slik at gassens entropi er tilbake til starttilstanden ved ett oml\o:p: $\Delta S_{\text{gass}} = 0$ for ett oml\o:p. (Utregning for hver delprosess er un\o:dvendig, men vil gi $\Delta S_{CD} = -\Delta S_{AB}$ og $\Delta S_{BC} = -\Delta S_{DA} = nR \ln(T_v/T_k)$.)

Omgivelsene avgir i BC varme ved temperatur T_v til den noe kaldere gassen, dvs. det er en irreversibel varmoverf\o:ring mellom reservoar og gassen, og dette skaper entropi. Likedan i DA der den samme varme mottas av reservoaret ved lavere temperatur T_k . De isoterme prosessene AB og CD skaper ingen entropi\o:kning (reversibel varmeoverf\o:ring).

Detaljert beregning for hver delprosess:

$$\Delta S_{AB,\text{omg}} = -Q_{AB}/T_k = -nR \ln \frac{V_B}{V_A} = 4,61 \text{ J/K} \quad (\text{omg. mottar entropi})$$

$$\Delta S_{CD,\text{omg}} = -Q_{CD}/T_v = -nR \ln \frac{V_A}{V_B} = -4,61 \text{ J/K} \quad (\text{omg. avgir entropi})$$

$$\Delta S_{BC,\text{omg}} = -Q_{BC}/T_v = -C_V(1 - \frac{T_k}{T_v}) = -5,19 \text{ J/K} \quad (\text{omg. avgir entropi})$$

$$\Delta S_{DA,\text{omg}} = -Q_{DA}/T_k = -C_V(1 - \frac{T_v}{T_k}) = 13,85 \text{ J/K} \quad (\text{omg. mottar entropi})$$

Ved summering av disse faller de to f\o:reste mot hverandre, og vi finner at omgivelsenens entropi \o:ker:

$$\Delta S_{\text{omg}} = C_V(T_k/T_v + T_v/T_k - 2) = 8,66 \text{ J/K}.$$

Som svaret viser, \o:ker universets entropi. Dette er riktig fordi selv om system (gassen) gjennoml\o:per kun reversible prosesser er varmeoverf\o:ringen mellom omgivelser og gassen irreversibel i prosess BC og DA. Som beskrevet over overf\o:res det varme fra varmt til kaldt system uten \aa ta ut nyttig arbeid.

Oppgave 2. NB \odot , myst om feil i oppgaveteksten: 100 mM NaCl skal være 10 mM NaCl.

Trykk $\Delta p = 3,4 \text{ atm} = 3,4 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = 344 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$. Med n = totalt antall osmotiske partikler får vi (van't Hoff's lov på formelark):

$$\Delta p = \frac{n}{V} \cdot RT \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{\Delta p}{RT} = \frac{344 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2}{8,31 \text{ J/mol} \cdot 300} = 138,3 \text{ mol/m}^3 = 0,138 \text{ mol/l}.$$

Hvert X_2Y gir tre osmotiske partikler, men NaCl-saltet bidrar også til osmotisk trykk: det er spaltet i to ioner og 10 mM løsning gir derfor $20 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = 20 \cdot \text{mol/m}^3$ osmotiske partikler. Dette gir antall X_2Y -partikler:

$$\frac{138,3 - 20}{3} \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol } X_2Y}{\text{liter}} = 0,0394 \text{ mol/l} \Rightarrow M_W = \frac{10,0 \text{ g/l}}{0,0394 \text{ mol/l}} = \underline{254 \text{ g/mol}}$$

Evt. $m = M_W/N_A = 4,22 \cdot 10^{-25} \text{ kg/molekyl}$.

(Et tungt salt, men ikke unaturlig tungt. F.eks. har CaBr_2 $M_W = 199,8$ og SrI_2 $M_W = 341,4$.)

Oppgave 3.

a) Med Maxwells hastighetsfordeling $f(v)$ (på formelark) fås

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v \cdot f(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty v^3 \cdot \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2kT} \right\} dv$$

Med $b = m/(2kT)$ og $k = 3$ i oppgitte integraler, finner vi:

$$\langle v \rangle = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \frac{(2kT)^2}{2m^2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

b) Antall molekyler som treffer flata A i tida dt finnes fra oppgitt støttall-formel $dj(v)$ integrert over alle mulige v :

$$\text{Støttall pr. m}^2 \text{ og s uansett } v: j = \int_0^\infty dj(v) = \int_0^\infty \frac{n}{4} v \cdot f(v) dv = \frac{n}{4} \langle v \rangle = \frac{N}{4V} \langle v \rangle.$$

Det er i det videre klart å bruke N/V ikke n for partikkeltettheten, da n lett kan forveksles med n = antall mol i gassloven.

Støttall på areal A i tid dt (minustegn fordi antall N i gassen avtar med tiden):

$$dN = -j \cdot A \cdot dt = -\frac{N}{4V} \langle v \rangle \cdot A dt,$$

Partiklene som støter mot veggene fører til redusert antall N i beholderen ifølge denne differensiallikningen. Antallsreduksjonen medfører en trykkreduksjon dp ifølge ideell gasslov:

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} \Rightarrow \frac{dp}{kT} = \frac{dN}{V}.$$

Erstatning av N med p og dN med dp i diff.likningen for N , finner vi diff.likning for p :

$$\frac{V dp}{kT} = -\frac{p}{4kT} \langle v \rangle \cdot A dt \Rightarrow -\frac{dp}{p} = \frac{A \langle v \rangle}{4V} dt \Rightarrow \ln \frac{p_0}{p} = \frac{A \langle v \rangle}{4V} (t - t_0)$$

Dette gir løsning, idet vi setter $t_0 = 0$:

$$t_1 = \frac{4V}{A \langle v \rangle} \ln \frac{p_0}{p_1} = \frac{V}{A} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \ln \frac{p_0}{p_1}$$

Tallverdier innsatt, med $m = \frac{0,018 \text{ kg}}{N_A}$ (vanndamp H_2O) og $kN_A = R$:

$$t_1 = \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{10^{-4} \text{ m}^2} \cdot \sqrt{\frac{2\pi \cdot 0,018 \text{ kg}}{8,31 \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K}}} \cdot \ln \frac{10}{10^{-4}} = \underline{0,78 \text{ s}} \quad (\text{kort tid!})$$

(I eksamensbesvarelsene sprikte svarene fra $8 \cdot 10^{-47} \text{ s}$ til $7 \cdot 10^{34} \text{ s} = 28 \cdot 10^{27} \text{ år!!}$)

Oppgave 4.

- a)
- i) Stråling fra himmelen: $j = \sigma T_h^4$ ($j = \epsilon \sigma T_h^4$ godkjennes også),
 - ii) stråling fra vegbanen: $j = \epsilon \sigma T^4$,
 - iii) varmeovergang fra luft til vegbanen: $j = a_1(T_1 - T)$,
 - iv) varmeovergang fra underlaget til vegbanen: $j = a_2(T_2 - T)$.

Asfalten absorberer en andel ϵ av innstrålt fluks fra himmelen, og med positiv retning inn mot vegbanen blir energibalansen:

$$\sigma \epsilon T_h^4 - \sigma \epsilon T^4 + a_1(T_1 - T) + a_2(T_2 - T) = 0$$

Med oppgitt tilnærkelse finner vi enkelt

$$\underline{4\sigma \epsilon T_h^3(T_h - T) + a_1(T_1 - T) + a_2(T_2 - T) = 0.}$$

Løst mhp. T :

$$\begin{aligned} T &= \frac{4\sigma \epsilon T_h^4 + a_1 T_1 + a_2 T_2}{4\sigma \epsilon T_h^3 + a_1 + a_2} \\ &= \frac{4 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4) \cdot 0,80 \cdot (260 \text{ K})^4 + 6,0 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}) \cdot 275 \text{ K} + 2,0 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}) \cdot 280 \text{ K}}{4 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4) \cdot 0,80 \cdot (260 \text{ K})^3 + 6,0 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}) + 2,0 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})} = \underline{271,6 \text{ K} \quad (-1,5 \text{ }^\circ\text{C}).} \end{aligned}$$

b) I den gitte likningen

$$\frac{dq}{dt} = c\rho \frac{dT}{dt}.$$

er c spesifikk varmekapasitet i enhet $\text{J}/(\text{kgK})$ og ρ massetetthet i kg/m^3 . (Likningen utledes fra definisjonen av varmekapasiteten: $dQ = C \cdot dT = cm \cdot dT$, der C er varmekapasitet og m massen av asfalten. Omskrevet til størrelser pr. volumenhet gir det den gitte likningen.)

Endring i q må ha sin årsak i ulik varmetransport inn og ut av asfalten. Denne varmetransporten er beregnet i a) som fluks, dvs. pr. areal og tidsenhet. Med A = areal av asfalten, d = tykkelse og $T(t)$ = asfaltens temperaturen ved tid t , får vi:

$$\frac{dQ}{dt} = A \cdot j_{\text{nettoinn}} = A \cdot [4\sigma \epsilon T_h^3(T_h - T(t)) + a_1(T_1 - T(t)) + a_2(T_2 - T(t))]$$

Nå er $dQ = Vdq = Adq$, og med dq fra oppgitt likning får vi (med forkortet A):

$$\begin{aligned} c\rho \frac{dT}{dt} \cdot d &= 4\sigma \epsilon T_h^3(T_h - T(t)) + a_1(T_1 - T(t)) + a_2(T_2 - T(t)) \\ &= 4\sigma \epsilon T_h^3 T_h + a_1 T_1 + a_2 T_2 - (4\sigma \epsilon T_h^3 + a_1 + a_2) \cdot T(t) \\ &= -(4\sigma \epsilon T_h^3 + a_1 + a_2) \cdot \left[T(t) - \frac{4\sigma \epsilon T_h^4 + a_1 T_1 + a_2 T_2}{4\sigma \epsilon T_h^3 + a_1 + a_2} \right] \end{aligned}$$

Men brøken inni hakeparentesen er nettopp lik $T(\infty)$, den stasjonære løsningen funnet i a. Sammenliknet med oppgitt differensiallikning

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} \cdot [T(t) - T(\infty)],$$

ser vi da at

$$\tau = \frac{c\rho d}{4\sigma \epsilon T_h^3 + a_1 + a_2}$$

$$= \frac{200 \text{ J}/(\text{kgK}) \cdot 2,4 \cdot 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot 0,05 \text{ m}}{4 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4) \cdot 0,80 \cdot (260 \text{ K})^3 + 6,0 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}) + 2,0 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})} = \underline{2145 \text{ s} \approx 36 \text{ min.}}$$

Oppgave 5.

Translasjonsenergien kan betraktes klassisk ved alle praktiske oppnåelige temperaturer. Da det er tre frihetsgrader får vi ifølge ekvipartisjonsprinsippet: $C_{\text{trans}} = 3 \cdot \frac{1}{2}k$.

Rotasjonsenergien kan også betraktes klassisk ved både 300 K og 2600 K fordi $300 \text{ K} \gg 2,5 \text{ K}$ og dermed "alle" tilstander like mye eksitert ved disse temperaturer (det kreves ikke detaljert regning på dette). Da rotasjonen har to frihetsgrader (rotasjon om to akser på tvers av molekylaksen) betyr dette $C_{\text{rot}} = 2 \cdot \frac{1}{2}k$.

Vibrasjonsenergien må vi beregne på grunnlag av energien for en kvantemekanisk harmonisk oscillator, slik den er oppgitt på formelarket:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{\exp\left\{\frac{h\nu}{kT}\right\} - 1}$$

Vi ser allerede herfra at ved 300 K er $\frac{h\nu}{kT} = 2740/300 = 9,1$ og dermed $\exp\left\{\frac{h\nu}{kT}\right\} = 9259 \gg 1$ slik at $\langle E \rangle \approx \frac{1}{2}h\nu$. Alle molekyler er derfor i vibrasjonens grunntilstand og dermed er energien uavhengig av temperaturen i området rundt 300 K. Det betyr:

$$C_{\text{vib}} = 0 \quad \text{ved 300 K.}$$

Ved 2600 K er molekylene delvis eksitert til høyere kvantemekaniske tilstander, som vi bl.a. ser fra: $\frac{h\nu}{kT} = 2740/2600 = 1,054$ og dermed $\exp\left\{\frac{h\nu}{kT}\right\} = 2,992$ slik at nevneren i andre ledd i $\langle E \rangle$ sørger for at $\langle E \rangle$ er temperaturavhengig.

Varmekapasiteten blir da pr. molekyl (med $u = \langle E \rangle =$ energi pr. molekyl)

$$C_{\text{vib}} = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

Derivasjonen utføres f.eks. vha. $e^x = \exp\left\{\frac{h\nu}{kT}\right\}$ og $C_{\text{vib}} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T}$. Løsning ved 2600 K:

$$C_{\text{vib}} = k \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left\{\frac{h\nu}{kT}\right\}}{\left(\exp\left\{\frac{h\nu}{kT}\right\} - 1\right)^2} = k (1,054)^2 \frac{\exp\{1,054\}}{(\exp\{1,054\} - 1)^2} = k \cdot 0,912.$$

Konklusjon:

$$300 \text{ K: } C = C_{\text{trans}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{vib}} = \frac{1}{2}k(3 + 2 + 0) = \frac{5}{2}k = 2,5 \cdot k.$$

$$2600 \text{ K: } C = C_{\text{trans}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{vib}} = \frac{3}{2}k + \frac{2}{2}k + 0,912k = 3,41 \cdot k.$$

(I den klassiske grense ved $T \gg T_{\text{vib}}$ gjelder: $C = \frac{1}{2}k(3 + 2 + 2) = \frac{7}{2}k = 3,50 \cdot k$)

Karakterstatistikk:

1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	Ikke møtt	Totalt	Middel (uten 6,0)
6	15	22	28	13	9	1	0	0	0	0	0	94	2,31

Middelkarakter for de ulike oppgavene (fra faglærers bedømmelse):

1a	1b	1c	2	3a	3b	4a	4b	5
1,1	2,0	2,6	1,8	1,1	3,1	1,5	3,7	4,3

Et par oppgaver falt vanskelig, og på disse ble toppkarakterene skilt. At det også var et par oppgaver som var svært enkle gjorde at det ikke var vanskelig å berge en god karakter, i alle fall å unngå stryk.