

Løsningsforslag for Eksamen 18. mai 2001.

(Tallsvar som brukes i videre regning er oppgitt med noen flere sifre enn et endelig svar bør oppgis i.)

Oppgave 1.

a) Antall mol av gassen bestemmes fra tilstandslikningen:

$$N = \frac{p_1 V_1}{T_1 R} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 0,80 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{300 \text{ K} \cdot 8,31 \text{ J/(molK)}} = \underline{\underline{0,0325 \text{ mol.}}}$$

Får i det følgende ofte bruk for: $NR = 0,270 \text{ J/K}$.

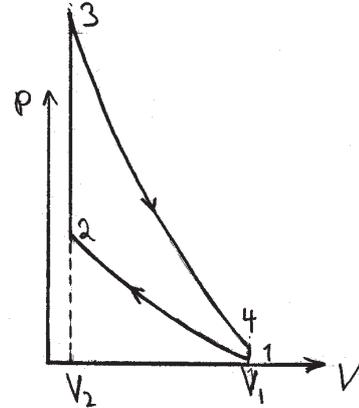
Dessuten er $\gamma = C_p/C_V = 7/5$.

Adiabatlikningen for prosess 1-2:

$$p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma$$

$$p_2 = p_1 (V_1/V_2)^\gamma = 1,00 \text{ atm} \cdot 8^{7/5} = \underline{\underline{18,4 \text{ atm} (1,86 \text{ MPa})}}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{NR} = \frac{18,4 \cdot 101300 \text{ N/m}^2 \cdot 0,10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0,270 \text{ J/K}} = \underline{\underline{690 \text{ K} (417^\circ \text{C})}}$$



b)

$$Q_{23} = C_V \cdot \Delta T = \frac{5}{2} NR (T_3 - T_2) = \frac{5}{2} 0,270 \text{ J/K} \cdot (2000 \text{ K} - 690 \text{ K}) = \underline{\underline{884,3 \text{ J} = 884 \text{ J.}}}$$

$$Q_{41} = C_V \cdot \Delta T = \frac{5}{2} NR (T_1 - T_4) = \frac{5}{2} 0,270 \text{ J/K} \cdot (300 \text{ K} - 871 \text{ K}) = \underline{\underline{-385,4 \text{ J} = -385 \text{ J.}}}$$

1.lov for syklisk prosess: $\Delta U = Q_{\text{tot}} - W_{\text{tot}} = 0$ gir oss $W_{\text{tot}} = Q_{\text{tot}} = \underline{\underline{499,6 \text{ J}}}$, slik at virkningsgraden blir

$$\eta = \frac{W_{\text{tot}}}{Q_{\text{inn}}} = \frac{498,9 \text{ J}}{884,3 \text{ J}} = \underline{\underline{0,56.}}$$

Alternativt kan arbeidet regnes ut separat, men det blir mer arbeid og var ikke tiltenkt:

$W_{23} = W_{41} = 0$ for isokorer.

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = \frac{1}{1-\gamma} p_1 V_1^\gamma [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}]$$

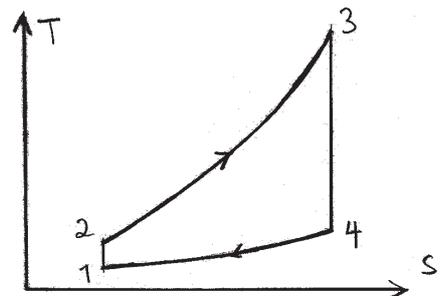
$$= \frac{1}{1-\gamma} [p_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma} - p_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}] = \frac{1}{1-\gamma} NR [T_2 - T_1] = -263 \text{ J}$$

$$W_{34} = \int_{V_2}^{V_1} p dV = p_3 V_2^\gamma \int_{V_2}^{V_1} V^{-\gamma} dV = \frac{1}{1-\gamma} p_3 V_2^\gamma [V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}]$$

$$= \frac{1}{1-\gamma} [p_4 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma} - p_3 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma}] = \frac{1}{1-\gamma} NR [T_4 - T_3] = 762 \text{ J}$$

Vi ser her at $W_{\text{tot}} = W_{12} + W_{34} = 499 \text{ J}$ som over.

c) Adiabater har konstant entropi. For isokorer kan man finne fra $TdS = dQ_{\text{rev}} = C_V dT$ at f.eks. for isokoren 2-3 er $T(S) = T_2 \exp\{\frac{S-S_2}{C_V}\}$, men det er nok å vite at S er en økende funksjon av temperaturen. TS -diagrammet ser omlag slik ut:



For adiabatisk, reversibel prosess er:

$$\underline{\underline{S_{12} = 0}}$$

$$\Delta S_{23} = \int_2^3 \frac{dQ}{T} = \int_2^3 \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_3}{T_2} = \frac{5}{2} NR \ln \frac{2000}{689,2} = 0,719 \text{ J/K} = \underline{\underline{0,72 \text{ J/K.}}}$$

Oppgave 2.

a) Ideell gasslov for hver flaske gir antall molekyler av hvert slag (spurt etter antall, ikke mol):

$$N_{N_2} = \frac{p_{A0}V_{A0}}{kT} = \frac{12,0 \cdot 101300 \text{ N/m}^2 \cdot 0,035 \text{ m}^3}{kT} = \underline{\underline{10,28 \cdot 10^{24}}} \quad (17,1 \text{ mol})$$

$$N_{He} = \frac{p_{B0}V_{B0}}{kT} = \frac{5,0 \cdot 101300 \text{ N/m}^2 \cdot 0,025 \text{ m}^3}{kT} = \underline{\underline{3,059 \cdot 10^{24}}} \quad (5,08 \text{ mol})$$

Sluttrykk p_f fra gasslov for samlet flaske A+B:

$$p_f = \frac{(N_{N_2} + N_{He}) \cdot kT}{V_{A0} + V_{B0}} = \frac{p_{A0}V_{A0} + p_{B0}V_{B0}}{V_{A0} + V_{B0}} = \underline{\underline{9,08 \text{ atm}}} \quad (0,92 \text{ MPa})$$

Molbrøkene for gassene i blandingen:

$$x_A = \frac{N_{N_2}}{N_{N_2} + N_{He}} = \underline{\underline{0,771}} \quad x_B = \frac{N_{He}}{N_{N_2} + N_{He}} = \underline{\underline{0,229}}$$

b) Det skisseres to ulike løsningsmetoder:

Alternativ 1:

Bruker uttrykket for blandingsentropi. Dette uttrykket baserer seg på at gassene er i likevekt - dvs. samme trykk - før blanding (dette er glemt av de aller fleste). Må derfor først finne ΔS pga. volumendringen som må til for å endre trykket i A og B til fellestrykket p_f , deretter kan vi åpne for blanding (alt ved konstant temperatur). Entropiendring pga. volumendring (fra oppgitt formel $S(T, V)$ for ideell gass):

$$\Delta S_A = N_{N_2} \cdot k \cdot \ln V_{Af}/V_{A0} = N_{N_2} \cdot k \cdot \ln p_{A0}/p_f = 10,28 \cdot 10^{24} \cdot k \cdot \ln 12/9,08 = 39,56 \text{ J/K}$$
$$\Delta S_B = N_{He} \cdot k \cdot \ln V_{Bf}/V_{B0} = N_{He} \cdot k \cdot \ln p_{B0}/p_f = 3,059 \cdot 10^{24} \cdot k \cdot \ln 5/9,08 = -25,19 \text{ J/K}$$

Entropienring for blanding ved konstant trykk $p_f = 9,08 \text{ atm}$ er lik uttrykk for blandingsentropi for ideell gass:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k \sum_i N_i \cdot \ln x_i = -k N_{N_2} \cdot \ln 0,771 - k N_{He} \cdot \ln 0,229 = 99,1 \text{ J/K}$$

Gassblandingen har nå fått rett sluttvolum. Totalt:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_A + \Delta S_B + \Delta S_{\text{mix}} = \underline{\underline{113 \text{ J/K}}}$$

Alternativ 2:

Bruker ikke uttrykk for blandingsentropi men tenker oss at hver av gassene utvider seg fra henholdsvis V_{A0} og V_{B0} til $V_{A0} + V_{B0}$ (fra oppgitt formel $S(T, V)$ for ideell gass):

$$S_{\text{tot}} = N_{N_2} \cdot k \cdot \ln \frac{V_{A0} + V_{B0}}{V_{A0}} + N_{He} \cdot k \cdot \ln \frac{V_{A0} + V_{B0}}{V_{B0}}$$
$$= k \cdot (10,28 \cdot \ln 60/35 + 3,059 \cdot \ln 60/25) \cdot 10^{24} = 76,46 \text{ J/K} + 36,96 \text{ J/K} = \underline{\underline{113 \text{ J/K}}}$$

c) Siden trykket etterpå bare avhenger av det totale antall molekyler, som er det samme som før, må også sluttrykket være det samme som før:

$$p_f = \underline{\underline{9,08 \text{ atm}}} = \underline{\underline{0,92 \text{ MPa}}}$$

Spørsmålet om entropiøkningen i dette tilfelle er kanskje litt spissfindig, men egentlig enkelt:

Hvis vi har to beholdere med samme type gass ved samme trykk og temperatur så kan det ikke skje noe om vi kobler dem sammen - vi har jo allerede gassen i likevekt, jamt fordelt over totalvolumet. Det kan altså ikke være noen entropiøkning forbundet med dette. (Til motsetning fra tilfellet der de to gasstypene er forskjellige, da vil hver gasstype ekspandere ut i totalvolumet med tilhørende entropiøkning.)

For å berenge entropiøkningen bruker vi da løsningsalternativ 1 i oppgaven over. Gassen i hver beholder A og B endrer volum til trykket i hver er lik sluttrykk p_f . Dette gir entropiendring som beregnet ovenfor:

$$\Delta S_A = 39,56 \text{ J/K} \quad \Delta S_B = -25,19 \text{ J/K}$$

Når stengslet mellom beholderne åpnes er altså gassene i likevekt og det skjer ingen prosess (blanding).

Den totale entropiendring er derfor:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_A + \Delta S_B = \underline{\underline{14,4 \text{ J/K}}}$$

Forklart fra den motsatte prosessen: Det skal arbeid til for å skille en blanding av to ulike gasser til to separate volum, men det skal ikke arbeid til får å skille en type gass i to ulike volum (sett bort fra arbeidet med mekanisk å sette inn en skillevegg).

Oppgave 3.

a)

i) Likevektbetingelsen er at trykk og temperatur er likt over hele systemet og at det kjemiske potensialet er likt for væsken og dampen for hver komponent:

$$\mu_i(p, T_b, x_i) = \mu'_i(p, T_b, x'_i)$$

Da vi antar væskeblandingen er ideell kan dette skrives (Indeks 0 for rein væske eller damp):

$$\underline{\underline{\mu_i^0(p, T_b) + kT_b \ln x_i = \mu_i'^0(p, T_b) + kT_b \ln x'_i}}$$

ii) Fra (oppgitt) uttrykk $dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dN_i$ finner vi, idet $\mu = G/N$:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{1}{N} \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -\frac{S}{N} = -s \quad \text{og dermed} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,N_i} = -s_i$$

der $s_i = S_i/N_i =$ entropi pr. partikkel. Rekkeutvikling til første orden gir da:

$$\underline{\underline{\mu_i^0(p, T_b) = \mu_i^0(p, T_i) + (T_b - T_i) \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,N_i} = \mu_i^0(p, T_i) - (T_b - T_i)s_i}}$$

og tilsvarende for dampfasen $\mu_i'^0(p, T_b)$

(Oppgaven kanskje formulert litt vagt, var ment som en hjelp til å få satt opp nødvendige likninger i opg. b).

b) Likevektsuttrykkene for molekyl 1 og 2 blir henholdsvis:

$$\begin{aligned} \mu_1^0(p, T_1) - (T_b - T_1)s_1 + kT_b \ln x_1 &= \mu_1'^0(p, T_1) - (T_b - T_1)s'_1 + kT_b \ln x'_1 \\ \mu_2^0(p, T_2) - (T_b - T_2)s_2 + kT_b \ln x_2 &= \mu_2'^0(p, T_2) - (T_b - T_2)s'_2 + kT_b \ln x'_2 \end{aligned}$$

For rein fase er $\mu_1^0(p, T_1) = \mu_1'^0(p, T_1)$ og $\mu_2^0(p, T_2) = \mu_2'^0(p, T_2)$ (obs: disse relasjoner gjelder ved kokepunktet for den rene fasen, derfor T_1 og T_2 , ikke T_b .) Enkel omorganisering gir

$$\begin{aligned} (T_b - T_1)(s'_1 - s_1) &= kT_b \ln \frac{x'_1}{x_1} \\ (T_b - T_2)(s'_2 - s_2) &= kT_b \ln \frac{x'_2}{x_2} \end{aligned}$$

Med $l =$ ford.varme/molekyl og l_m ford.varme/mol gjelder:

$$s'_1 - s_1 = \frac{q}{T_b} = \frac{l}{T_b} = \frac{l_m}{N_A T_b} \quad \text{og, idet 1 og 2 har samme } l_m: \quad s'_2 - s_2 = \frac{l_m}{N_A T_b}$$

(Obs: $s'_1 - s_1$ og ford.varmen gjelder her ved aktuelt kokepunkt, dvs. T_b .) Dette innsatt og første likning minus andre gir

$$(T_2 - T_1) \frac{l_m}{N_A T_b} = kT_b \left(\ln \frac{x'_1}{x_1} - \ln \frac{x'_2}{x_2} \right) = kT_b \left(\ln \frac{x'_1}{x'_2} - \ln \frac{x_1}{x_2} \right)$$

Idet $k \cdot N_A = R$ gir dette endelig svar

$$\underline{\underline{\ln \frac{x'_1}{x'_2} = \ln \frac{x_1}{x_2} + \frac{T_2 - T_1}{T_b} \cdot \frac{l_m}{RT_b}}}$$

(Man trengte altså ikke opplysningen $T_b = x_1 T_1 + x_2 T_2$.) Det blir som ventet anriking av den komponenten som har lavest kokepunkt (destillasjonsprosess).

Oppgave 4.

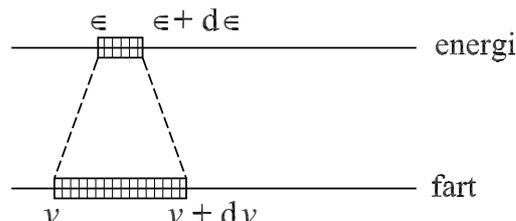
a) Mest sannsynlige fart v_S finner vi ved å derivere oppgitt $f(v)$ (med $b = \frac{m}{2kT}$) og sette lik null:

$$\begin{aligned} \frac{df(v)}{dv} &\propto \frac{d}{dv} \left(v^2 \exp\{-bv^2\} \right) = 2v \exp\{-bv^2\} - 2bv \cdot v^2 \exp\{-bv^2\} \equiv 0 \\ &\Rightarrow 2v = 2bv \cdot v^2 \Rightarrow \underline{\underline{v_S = \sqrt{\frac{1}{b}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}}} \end{aligned}$$

Midlere inverse fart er:

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \int_0^\infty \frac{1}{v} f(v) dv = \left(\frac{b}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty \frac{v^2}{v} e^{-bv^2} dv = \left(\frac{b}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \cdot \frac{1}{2b} = \underline{\underline{\sqrt{\frac{4b}{\pi}} = \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}}}}$$

b) Tipset: $dN_\epsilon/N = dN/N$ betyr at det relative antall molekyler dN_ϵ/N med energi i intervallet $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ må være lik det relative antall molekyler dN/N som har fart i $(v, v + dv)$. Merk opptelling langs henholdsvis energiaksen ϵ og hastighetsaksen v . Da må vi ta hensyn til følgende sammenheng mellom ϵ og v :



$$v = \sqrt{2\epsilon/m} \Rightarrow \frac{dv}{d\epsilon} = \sqrt{\frac{2}{m}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\epsilon}} = \frac{1}{\sqrt{2m\epsilon}}$$

$$dN_\epsilon/N = dN/N \Rightarrow f_\epsilon(\epsilon)d\epsilon = f(v)dv \Rightarrow f_\epsilon(\epsilon) = f(v) \frac{dv}{d\epsilon}$$

Bruker nå oppgitt $f(v)$ med $v^2 = \frac{2\epsilon}{m}$ samt $\frac{dv}{d\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2m\epsilon}}$ og $b = \frac{m}{2kT}$:

$$f_\epsilon(\epsilon) = 4\pi \left(\frac{2\epsilon}{m} \right) \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\epsilon/kT} \frac{1}{\sqrt{2m\epsilon}} = \underline{\underline{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon/kT}}} \quad \left(\text{evt. } 4\sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{b}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon} e^{-2b\epsilon/m} \right)$$

Middelenergien er

$$\langle \epsilon \rangle = \int_0^\infty \epsilon f_\epsilon(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \epsilon^{\frac{3}{2}} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon.$$

Med ny integrasjonsvariabel x , der $x^2 = \frac{\epsilon}{kT}$ og dermed $d\epsilon = 2xkT dx$ og $\epsilon^{3/2} = x^3(kT)^{3/2}$, får vi

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{3/2} 2kT \int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx = \frac{4kT}{\sqrt{\pi}} \frac{3\sqrt{\pi}}{8} = \underline{\underline{3 \cdot \frac{1}{2} kT}}$$

Dette er riktig svar fordi vi skal ha middelenergi $\frac{1}{2}kT$ pr. frihetsgrad.

$\langle \epsilon \rangle$ kan også løses på andre måter (og kan f.eks. brukes som kontroll av svaret):

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \dots = \frac{3}{2} kT \quad \text{evt. ved å bruke } \langle v^2 \rangle \text{ fra formelarket.}$$

Karakterstatistikk:

1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	Totalt	Ikke møtt	Middel
2	27	27	32	11	6	1	1	0	0	0	107	5	2,23

Middelkarakter for de ulike oppgavene:

1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3b	4a	4b
1,1	1,4	1,9	1,4	2,2	3,3	3,6	5,3	2,2	3,2

Oppgave 3b falt svært vanskelig, selv om 3a var en hjelp til å sette opp de rette likninger. I 2b har veldig mange brukt blandingsentropien blindt og fått feil svar. I 4b var det gitt tips som gjør at oppgaven er lett, men det var mange diffuse utledninger.

A.Mi. 7.juni 2001