

Løsningsforslag for Eksamen 30.juli 2001.

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

Oppgave 1.

a) For å bestemme U finner vi fram til differensiallikning for U :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \quad \text{i det } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ bestemmes fra oppgitt formel anvendt på vdW-likningen:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -p + T \cdot \frac{R}{V-b} = \frac{a}{V^2}$$

Med C_V konstant gir dU integrert

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \Rightarrow U(T, V) = \underline{\underline{C_V \cdot T - \frac{a}{V}}} \quad (+ \text{konst})$$

b) Isentalpisk prosess betyr at entalpien, $H = U + pV$, er konstant (bevis kreves ikke). Entalpien i slutttilstanden og starttilstanden er derfor lik: $H_S = H_0$. For van der Waals gassen er entalpien i

$$H = U + pV = C_V T - \frac{a}{V} + U_0 + \frac{RTV}{V-b} - \frac{a}{V^2} V = \left(C_V + R \frac{V}{V-b}\right) T - \frac{2a}{V} + U_0$$

Med $H_S = H_0$ og $V_S = \infty$ bestemmes sluttemperaturen T_S slik:

$$\left(C_V + R \frac{V_0}{V_0-b}\right) T_0 - \frac{2a}{V_0} = (C_V + R) T_S \Rightarrow T_S = \frac{\left(C_V + R \frac{V_0}{V_0-b}\right) T_0 - \frac{2a}{V_0}}{C_V + R}$$

$$T_S = \frac{\left(\frac{3}{2}R + R \frac{5b}{5b-b}\right) \frac{1}{2} \frac{a}{Rb} - \frac{2a}{5b}}{\frac{3}{2}R + R} = \frac{\left(R \frac{11}{4}\right) \frac{1}{2} \frac{a}{Rb} - \frac{2a}{5b}}{\frac{5}{2}R} = \frac{\frac{11}{8} \frac{a}{b} - \frac{2a}{5b}}{\frac{5}{2}R} = \frac{39}{50} \frac{a}{2Rb} = \frac{39}{50} T_0 \quad (= 0,78 \cdot T_0)$$

Oppgave 2.

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

$$N_{N_2} = \frac{p_{A0} V_{A0}}{kT} = \frac{12,0 \cdot 101300 \text{ N/m}^2 \cdot 0,040 \text{ m}^3}{kT} = \underline{\underline{11,74 \cdot 10^{24}}} \quad (19,5 \text{ mol})$$

$$N_{He} = \frac{p_{B0} V_{B0}}{kT} = \frac{5,0 \cdot 101300 \text{ N/m}^2 \cdot 0,020 \text{ m}^3}{kT} = \underline{\underline{2,45 \cdot 10^{24}}} \quad (4,06 \text{ mol})$$

Sluttrykk p_f fra gasslov for samlet flaske A+B:

$$p_f = \frac{(N_{N_2} + N_{He}) \cdot kT}{V_{A0} + V_{B0}} = \frac{p_{A0} V_{A0} + p_{B0} V_{B0}}{V_{A0} + V_{B0}} = \frac{12 \cdot 40 + 5 \cdot 20}{60} \text{ atm} = \underline{\underline{9,67 \text{ atm}}} \quad (0,98 \text{ MPa})$$

Molbrøkene for gassene i blandingen:

$$x_A = \frac{N_{N_2}}{N_{N_2} + N_{He}} = \frac{11,74}{11,74 + 4,06} = \underline{\underline{0,828}} \quad x_B = 1 - x_A = \underline{\underline{0,172}}$$

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

$$p_f = \underline{\underline{9,67 \text{ atm} = 0,98 \text{ MPa}}}$$

For å beregne entropiendringen tenker vi oss først at trykket i A og B endres til de begge blir lik fellestrykket p_f . Når vi da åpner kranen for blanding er gassene alt i likevekt, og det blir ikke veidere entropiendring (her ville vi fått blandingsentropi dersom gassene var ulike).

Entropiendring er derfor lik den vi får pga. volumendring av gass A og B (fra oppgitt formel $S(T, V)$ for ideell gass):

$$\begin{aligned}\Delta S_A &= N_{N_2} \cdot k \cdot \ln V_{Af}/V_{A0} = 11,74 \cdot 10^{24} \cdot k \cdot \ln 12/9,67 = 34,99 \text{ J/K} \\ \Delta S_B &= N_{He} \cdot k \cdot \ln V_{Bf}/V_{B0} = 2,45 \cdot 10^{24} \cdot k \cdot \ln 5/9,67 = -22,27 \text{ J/K}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_A + \Delta S_B = \underline{\underline{12,7 \text{ J/K}}}$$

Oppgave 3.

Sluttemperaturen for blandingen må bli $T_f = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$. Entropien er en tilstandsfunksjon slik at kun start- og slutt-tilstanden bestemmer entropiendringen. Vi regner derfor ut entropiendringen fra en tilsvarende reversibel prosess som har samme start- og slutt-tilstand. Vannet med temperatur T_1 varmes opp til T_f og den tilhørende entropiendring er:

$$\Delta S_1 = \int_1^f \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_1^f \frac{c_p m dT}{T} = c_p m \ln(T_f/T_1) \quad (> 0)$$

Vannet med temperatur T_2 kjøles til T_f og den tilhørende entropiendring er:

$$\Delta S_2 = \int_2^f \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_2^f \frac{c_p m dT}{T} = c_p m \ln(T_f/T_2) \quad (< 0)$$

Siden prosessen er adiabatisk er det ingen entropiutveksling med omgivelser, slik at

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = c_p m \ln \frac{T_f}{T_1} \frac{T_f}{T_2} = c_p m \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} = \underline{\underline{2c_p m \ln \frac{(T_1 + T_2)}{2\sqrt{T_1 T_2}}}}$$

Vi ser fra nest siste uttrykk for $\Delta S_{\text{univers}}$ at

$$(T_1 + T_2)^2 = T_1^2 + 2T_1 T_2 + T_2^2 = T_1^2 - 2T_1 T_2 + T_2^2 + 4T_1 T_2 = (T_1 - T_2)^2 + 4T_1 T_2 \geq 4T_1 T_2$$

Dette viser at telleren er større enn nevneren, og dermed $\Delta S_{\text{univers}} \geq 0$.

Oppgave 4.

a) Frysepunktet endres fra T_0 til $T_0 + \Delta T$ (ΔT er negativ). I uttrykket for løsningsmiddelets kjemiske potensial tilnærmer vi: $\ln x = \ln(1 - x_s) \approx -x_s$, der x er løsningsmiddelets molfraksjon og $x_s \ll 1$ er molfraksjon av oppløste molekyler. Videre bruker vi første ordens tilnærming:

$$\mu_i(p, T_0 + \Delta T, x) = \mu_i(p, T_0, 0) - s\Delta T - kT_0 x_s,$$

idet vi antar at entropien s er konstant innenfor temperaturendringene. I siste ledd har vi allerede gjort approksimasjon slik at vi tillater å sette $T \approx T_0$.

Isfasen er rein (uten salt) og vannets kjemiske potensial må være likt i isfasen (merket) og i væskefasen (umerket):

$$\mu'_i(p, T_0, 0) - s'\Delta T = \mu_i(p, T_0, 0) - s\Delta T - kT_0 x_s$$

Da det er likevekt for rein fase er $\mu'_i(p, T_0, 0) = \mu_i(p, T_0, 0)$. Dette gir:

$$\Delta T = -\frac{kT_0}{s - s'} x_s$$

Frysing/smelting ved konstant temperatur T_0 gir $s - s' = \frac{l'_{\text{sm}}}{T_0} = \frac{l_{\text{sm}}}{N_A \cdot T_0}$, der l'_{sm} er molekylær smeltevarme og l_{sm} er molar smeltevarme (obs: s er molekylær). Da $N_A \cdot k = R$ finner vi endelig:

$$\underline{\underline{\frac{\Delta T}{T_0} = -\frac{RT_0}{l_{\text{sm}}} \cdot x_s}}$$

b) En løsning på 5 vekt% betyr 5,0 g NaCl i 100 g vann. Siden NaCl har molekylvekt 58,5 og vann 18,0 gir dette $\frac{5,0 \text{ g}}{58,5 \text{ g/mol}} = 0,0855$ mol salt i $\frac{100 \text{ g}}{18,0 \text{ g/mol}} = 5,56$ mol vann. Men NaCl dissosierer i 2 ioner slik at antall mol løst stoff blir $2 \cdot 0,0855 = 0,171$, og molfraksjonen av løste partikler blir:

$$x_s = \frac{0,171}{5,56 + 0,171} = 0,0298$$

Dermed er frysepunktdepresjonen

$$\Delta T = -\frac{RT_0^2}{l_{sm}} \cdot x_s = -\frac{8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 273^2 \text{ K}^2}{6,0 \text{ kJ/mol}} \cdot 0,0298 = \underline{\underline{-3,1 \text{ K}}}$$

Oppgave 5.

a) Samlet varmestrøm gjennom en sylinderflate med lengde L og radius r er

$$\dot{Q} = 2\pi r L j$$

der varmestrømmtettheten j er relatert til temperaturgradienten ved (oppsett Fouriers lov)

$$j = -\kappa \frac{dT}{dr}$$

Ved stasjonære forhold er \dot{Q} uavhengig av r , som gir:

$$\dot{Q} = -2\pi r L \kappa \frac{dT}{dr} \Rightarrow \frac{dT}{dr} = \frac{A}{r}$$

der $A = -\frac{\dot{Q}}{2\pi\kappa L} = \text{konstant}$. Ved integrering blir følgende løsningen

$$\underline{\underline{T(r) = A \ln r + B}} \quad (B = \text{konstant})$$

b) Med de gitte grensebetingelser på indre og ytre sylinderflater finner vi ved å bruke resultatet fra a):

$$T_1 \equiv T(R_1) = A \ln R_1 + B \quad \text{og} \quad T_2 \equiv T(R_2) = A \ln R_2 + B$$

Likningssystemet løst gir

$$A = \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (\text{og} \quad B = T_1 - A \ln R_1).$$

Ved å benytte fra pkt. a) at $A = -\frac{\dot{Q}}{2\pi\kappa L}$ finner vi at total varmemengde er

$$\dot{Q} = -2\pi\kappa L A = \underline{\underline{2\pi\kappa L \frac{T_1 - T_2}{\ln \frac{R_2}{R_1}}}}$$

c) Varmestrømmen \dot{Q} ved ytterflaten av røret må være lik varmestrømmen ut i luft (da energi ikke samles opp på overflaten). Følgelig gjelder

$$\dot{Q} = 2\pi\kappa L \frac{T_1 - T_2}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (\text{fra b})$$

$$\dot{Q} = 2\pi R_2 L \cdot j = 2\pi R_2 L \cdot h(T_2 - T_0) \quad (\text{fra oppgitt likning varmeovergang})$$

Ved å sette uttrykkene like bestemmes T_2 :

$$\kappa \frac{T_1 - T_2}{\ln \frac{R_2}{R_1}} = R_2 \cdot h(T_2 - T_0)$$

Definerer f.eks. $\gamma = \frac{R_2 \cdot h \ln \frac{R_2}{R_1}}{\kappa}$ og får

$$(1 + \gamma)T_2 = T_1 + \gamma T_0 \Rightarrow \underline{\underline{T_2 = \frac{T_1 + \gamma T_0}{1 + \gamma}}} \quad \left(= \frac{\kappa T_1 + h R_2 \ln \frac{R_2}{R_1} T_0}{\kappa + h R_2 \ln \frac{R_2}{R_1}} \right)$$

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
0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2	2	3,00