

Oppgave 1

For en reversibel kretsprosess vil entropien være uendret. (Hvis prosessen er irreversibel, vil entropien øke.) Varmemengdene Q_3 og Q_1 tilføres systemet hhv ved temperaturene T_3 og T_1 . Derneft avgis varmen Q_2 ved omgivelsenes temperatur T_2 . Energibevarelse gir

$$Q_2 = Q_1 + Q_3.$$

Uendret entropi innebærer da at

$$0 = \sum_i \Delta S_i = \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2},$$

dvs

$$\frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_1 + Q_3}{T_2},$$

eller

$$Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = Q_3 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right).$$

Maksimal virkningsgrad er derfor

$$\varepsilon_K = \frac{Q_1}{Q_3} = \frac{T_1(T_3 - T_2)}{T_3(T_2 - T_1)}.$$

En alternativ framgangsmåte er som følger: Prosessen kan ses på som en Carnotmaskin som opererer mellom temperaturene T_3 og T_2 kombinert med en kjølemaskin som opererer mellom T_1 og T_2 . Dermed:

$$\varepsilon_K = \frac{Q_1}{Q_3} = \frac{W}{Q_3} \cdot \frac{Q_1}{W} = \frac{T_3 - T_2}{T_3} \cdot \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{T_1(T_3 - T_2)}{T_3(T_2 - T_1)}.$$

Oppgitte temperaturverdier gir teoretisk virkningsgrad

$$\varepsilon_K = \frac{277 \cdot (373 - 293)}{373 \cdot (293 - 277)} = 3.7.$$

Til sammenligning vil et ideelt Carnot-kjøleskap som opererer mellom temperaturene 277 K (inni kjøleskapet) og 293 K (omgivelsene) ha en virkningsgrad $\varepsilon_K = 277/(293 - 277) = 17$. I praksis vil irreversible prosesser gi betydelig lavere virkningsgrader enn dette.

Kommentar: Kjølemediets temperatur T_1 (når det passerer inni kjølerommet) er nok i virkeligheten en god del lavere enn temperaturen i selve kjølerommet, kanskje ned mot ti kuldegrader eller mer. Dette vil gi en betydelig mindre virkningsgrad enn beregnet ovenfor.

Oppgave 2.

a) Avgitt varme fra omgivelsene (varmeplata) til systemet (kasserollen med vann) er

$$Q = \int dQ = \int C_p dT = C_p(T_2 - T_1).$$

Her er $C_p = c_p \cdot m = 4.184 \text{ kJ/K}$ systemets varmekapasitet, i det vi ser bort fra kasserollens bidrag til C_p , som angitt i oppgaveteksten. Videre er $T_2 = 373 \text{ K}$ temperaturen til varmeplata, mens $T_1 = 293 \text{ K}$ er starttemperaturen til vannet.

i) Omgivelsene avgir varme ved konstant temperatur $T_2 = 373$ K. Entropiendringen til omgivelsene blir dermed

$$\Delta S_o = -Q/T_2 = -C_p(T_2 - T_1)/T_2 = -4.184 \cdot 80/373 = -0.90 \text{ kJ/K}.$$

ii) Vannet mottar varme, ikke ved konstant temperatur, men ved stadig økende temperatur. Dets entropiendring må derfor bestemmes ved integrasjon:

$$\Delta S_v = \int dS = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln(T_2/T_1),$$

som med $T_2 = 373$ K og $T_1 = 293$ K gir $\Delta S_v = 4.184 \ln(373/293) = 1.01 \text{ kJ/K}$.

iii) Total entropiendring for omgivelser pluss system blir da

$$\Delta S = \Delta S_o + \Delta S_v = -0.90 + 1.01 = 0.11 \text{ kJ/K}.$$

b) Den første varmeplata avgir varmemengden $Q_3 = C_p(T_3 - T_1)$ ved den konstante temperaturen $T_3 = 323$ K, og varmer med det opp vannet fra starttemperaturen $T_1 = 293$ K til "mellomtemperaturen" T_3 . Dernest avgir den varmeste varmeplata varmemengden $Q_2 = C_p(T_2 - T_3)$ ved den konstante temperaturen $T_2 = 373$ K, og varmer med det opp vannet fra T_3 til T_2 .

i) Tilsvarende punkt a) finner vi entropiendringen til omgivelsene (dvs de to varmeplatene samlet):

$$\Delta S_o = -Q_3/T_3 - Q_2/T_2 = -C_p \left(\frac{T_3 - T_1}{T_3} + \frac{T_2 - T_3}{T_2} \right) = -4.184 \cdot \left(\frac{30}{323} + \frac{50}{373} \right) = -0.95 \text{ kJ/K}.$$

ii) Vannets entropiendring bestemmes ved å integrere dQ/T , først fra T_1 til T_3 , og deretter fra T_3 til T_2 , med andre ord totalt sett fra T_1 til T_2 . Det må gi samme entropiendring som funnet under punkt a): $\Delta S_v = 1.01 \text{ kJ/K}$.

iii) Total entropiendring:

$$\Delta S = \Delta S_o + \Delta S_v = -0.95 + 1.01 = 0.06 \text{ kJ/K}.$$

c) Med uendelig mange varmeplater som er trinnvis varmere kan det hele tiden være (tilnærmet) termisk likevekt mellom varmeplata og vannet, under forutsetning av at oppvarmingen går tilstrekkelig langsomt ("uendelig langsomt"). Dette blir da en reversibel prosess, siden den kan reverseres ved at vannet kan avkjøles ved å føre varmen tilbake til varmeplatene, siden det hele tiden er temperaturlikevekt mellom vannet og platene. Med slik likevekt underveis vil entropiendringen i vannet presis oppveies av entropiendringen i omgivelsene, slik at

i)

$$\Delta S_o = -C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -C_p \ln(T_2/T_1) = -1.01 \text{ kJ/K}.$$

ii)

$$\Delta S_v = 1.01 \text{ kJ/K}.$$

iii) $\Delta S = 0$

Oppgave 3. Spontane reaksjoner eller ei?

a) I *SI Chemical Data* er Gibbs fri energi oppgitt relativt "normaltilstanden" for elementene som inngår, ved romtemperatur og atmosfæretrykk. For oksygen er O_2 nettopp normaltilstanden, slik at $G = 0$ for venstre side av reaksjonsligningen. For ozon, O_3 , er $G = 163 \text{ kJ/mol}$. Som ventet er O_2 mer stabilt enn O_3 , og reaksjonen vil ikke forløpe spontant.

b) For de fire molekylene, fra venstre mot høyre, angir *SI Chemical Data* verdiene 87, 163, 51 og 0 kJ/mol for Gibbs fri energi. Høyre side er med andre ord 199 kJ/mol mer stabil enn venstre side, og reaksjonen vil forløpe spontant ved normale betingelser.

Kommentar: I databasen til NIST (webbook.nist.gov) oppgis standard entalpi (H^0) og standard entropi (S^0). Verdien av H^0 må oppgis relativt en valgt normaltilstand for elementene som inngår i forbindelsen. Derfor er $H^0 = 0$ for O_2 hos NIST. Verdien av S^0 , derimot, er absolutt, i den forstand at null entropi tilsvarer en perfekt krystall av forbindelsen ved null absolutt temperatur. Derfor er S^0 forskjellig fra null for O_2 hos NIST, og G blir dermed heller ikke lik null (slik den er i *SI Chemical Data*). Men forskjellen i G mellom høyre og venstre side av en gitt reaksjonsligning blir selvsagt den samme.

Oppgave 4

Entropiendring for kloss 1:

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

Entropiendring for kloss 2:

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

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

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

dvs

$$T_0 = \sqrt{T_1 T_2}.$$

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

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

dvs

$$W_{\max} = -\Delta G = -\Delta U = C(T_1 + T_2 - 2T_0) = C(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}) = C(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1})^2.$$

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:

$$T_0^{(I)} - T_0^{(R)} = \frac{T_1 + T_2}{2} - \sqrt{T_1 T_2} = \frac{1}{2}(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2 > 0.$$

Oppgave 5

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 lavtemperaturreervoaret, med fast temperatur T_0 , mens den ideelle gassen er høytemperaturreervoaret, 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:

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

d) Ved adiabatisk ekspansjon er $pV^\gamma = \text{konstant}$ og $TV^{\gamma-1} = \text{konstant}$ (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 6

a) Den termodynamiske identitet, $TdS = dU + pdV$, kombinert med $G = U - TS + pV$, dvs $dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$, gir $dG = -SdT + Vdp$, som betyr at $-S = (\partial G/\partial T)_p$ og $V = (\partial G/\partial p)_T$. Derivasjon av $-S$ mhp p , derivasjon av V mhp T og likhet mellom de to resulterende andrederiverte av G på høyre side viser at

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

b) Arbeid utført på kobberblokken:

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{p_1}^{p_2} p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \kappa_T V \int_{p_1}^{p_2} p dp = \frac{1}{2} \kappa_T V (p_2^2 - p_1^2). \end{aligned}$$

Med tallverdier gitt i oppgaveteksten gir dette

$$W = 0.5 \cdot 0.721 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-6} \cdot (1300^2 - 1^2) \cdot 10^{10} \text{ J} = 0.061 \text{ J}.$$

c) Med resultatet fra punkt a) og med $(\partial V / \partial T)_p$ antatt konstant:

$$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = -\alpha_V V dp.$$

Integrasjon på begge sider, med V (tilnærmet) konstant, gir entropiendringen

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -\alpha_V V (p_2 - p_1),$$

som med oppgitte tallverdier blir

$$\Delta S = -50.4 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-6} \cdot 1299 \cdot 10^5 = -6.55 \text{ mJ/K}.$$

Endringen i indre energi er

$$\Delta U = Q + W = T \Delta S + W = -0.59 \text{ J}.$$

(Volumendringen: Med $dV = -\kappa_T V dp$ og $V \simeq$ konstant er $\Delta V \simeq -\kappa_T V (p_2 - p_1) \simeq -0.001 \text{ cm}^3$.)