

### Oppgave 1. Oppvarming

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  $T_2 = 373 \text{ K}$ . 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  $T_2 = 373 \text{ K}$  og  $T_1 = 293 \text{ K}$  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  $T_3 = 323 \text{ K}$ , og varmer med det opp vannet fra starttemperaturen  $T_1 = 293 \text{ K}$  til "mellomtemperaturen"  $T_3$ . Derneft avgir den varmeste varmeplata varmemengden  $Q_2 = C_p(T_2 - T_3)$  ved den konstante temperaturen  $T_2 = 373 \text{ K}$ , 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:

$$\Delta S = \Delta S_o + \Delta S_v = -0.95 + 1.01 = 60 \text{ J/K}.$$

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 2. Loppebefengte hunder og irreversibilitet

Et forslag til MATLAB-program, `lopper.m`, er lagt ut på hjemmesiden.

Verdien for  $c$ : Med en stor  $N$  vil første tidssteg (med kun ett loppehopp) tilsvare at  $ct \ll 1$ , slik at

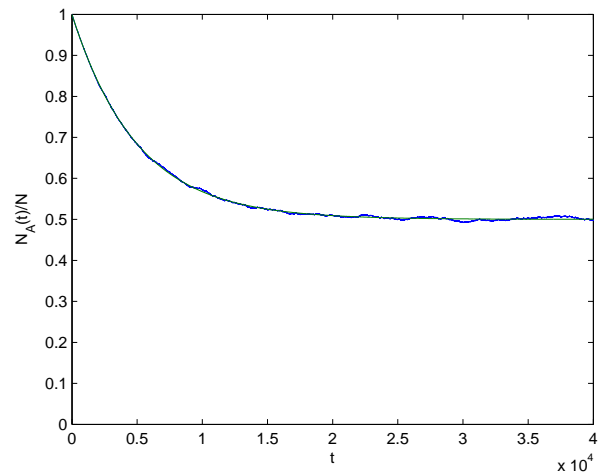
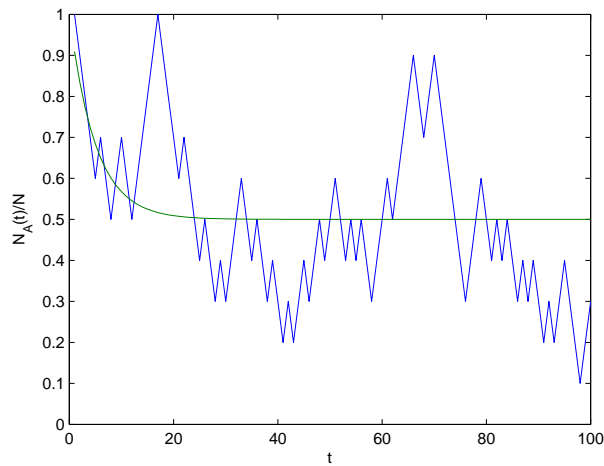
$$N_A(t) \simeq \frac{N}{2}(1 + 1 - 2ct) = N - Nct.$$

Med tallverdi 1 på tidssteget skal vi nå ha  $N_A(1) = N - 1$ , dvs

$$N - 1 = N - Nc,$$

som betyr at  $c = 1/N$ .

Figurene nedenfor viser eksempler med  $N = 10$  og  $N = 10000$ :



### 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  $\text{O}_2$  nettopp normaltilstanden, slik at  $G = 0$  for venstre side av reaksjonsligningen. For ozon,  $\text{O}_3$ , er  $G = 163$  kJ/mol. Som ventet er  $\text{O}_2$  mer stabilt enn  $\text{O}_3$ , 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](http://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  $\text{O}_2$  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  $\text{O}_2$  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.