

## FYSA2041 kevät 2024

### Harjoitus 3

Palauta ratkaisu ke 31.1.2024 klo 8:15 mennessä, jos et osallistu demotilaisuuteen.  
Palautus joko Moodleen, Matin työhuoneelle, sähköpostilla Matille, tai suoraan Matille  
viikon ensimmäisen demotilaisuuden alussa.

### Demo 3

Return solutions by Wednesday 31.1.2024, if you are not attending the demo session.  
Returns to Moodle, Matti's office, email to Matti, or directly to Matti before the first demo  
session of the week.

Questions in English are in the end of this sheet.

1. Oletetaan, että hiukkasia on vain yhtä lajia. Osoita Gibbsin vapaan energian ekstensivisyyttä ja ehto  $dG = -SdT + VdP + \mu dN$  käyttäen, että

$$G = \mu N . \quad (1)$$

Yhden lajin tapauksessa kemiallinen potentiaali on Gibbsin vapaa energia hiukkasta kohti.

2. (a) Osoita Helmholtzin vapaan energian avulla, että lämpökapasiteetin  $C_V$  tilavuusriippuvuuden saa kaavalla

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V . \quad (2)$$

- (b) Osoita Gibbsin vapaan energian avulla, että lämpökapasiteetin  $C_P$  paineriippuvuuden saa  $(P, V, T)$  tilayhtälöstä kaavalla

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P . \quad (3)$$

3. Ibáñez *et al.* osoittivat tuoreessa artikkelissa (Nature Physics, Vol. 20, p.135-141 (2024);artikkeli @nature.com tai linkki kurssisivulle), etteivät systeemin lämpeneminen ja jäähtyminen etene samaa irreversiibeliä reittiä pitkin, ja että toimittaessa samojen lämpötilojen välillä lämpeneminen on aina nopeampaa kuin jäähtyminen. Lue artikkelista johdanto, kappale "Near equilibrium, heating and cooling become symmetric" ja osa Discussion. Vilkaise näissä osissa esitettyjä kaavoja, sikäli kun ne näyttävät ymmärrettäviltä kurssitietojen perusteella.

- (a) Mitä ovat johdannossa mainitut Mpemba-ilmiö ja Kovacsin muisti-ilmiö? (Internet)
- (b) Miksi klassinen termodynamiikka ei kykene vastaamaan kysymykseen lämpenemisen ja jäähtymisen nopeuserosta?
- (c) Mikä mieltä artikkeli on ns. near equilibrium -paradigmasta, jonka päälle klassinen epätasapainotermodynamiikka on rakennettu?
- (d) Miten lämmityksen ja jäähtymisen nopeuseroa selitetään Discussion -osassa?
4. Termodynaamisessa tasapainossa minimoituu olosuhteisiin sopiva termodynaaminen potentiaali:

Olosuhteet	Minimoituva potentiaali
suljettu systeemi	sisäenergia $U$
systeemi painekylvyssä	Entalpia $H$
systeemi lämpökylvyssä	Helmholtzin vapaa energia $F$
systeemi lämpö- ja painekylvyssä	Gibbsin vapaa energia $G$

Todista kaksi ensimmäistä tapausta (lopun on käyty läpi luennoissa, kappale *Siirtymisen kohti Termodynaamista Tasapainoa*).

**FYSA2041 spring 2023**

1. Let's assume there are only a single species of particles. Using extensivity of the Gibbs free energy and the condition  $dG = -SdT + VdP + \mu dN$ , show that

$$G = \mu N . \tag{4}$$

For a single species, the chemical potential is the Gibbs free energy per particle.

2. (a) Using Helmholtz free energy, show that the volume dependency of  $C_V$  is

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V . \tag{5}$$

- (b) Using Gibbs free energy, show that the pressure dependency of  $C_P$  is

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P . \tag{6}$$

3.

4. Ibáñez *et al.* showed in a recent article, (Nature Physics, Vol. 20, p.135-141 (2024); article @nature.com or link to course page), that heating and cooling of a system don't follow the same irreversible paths, and that between same temperatures heating is always faster than cooling. Read the article introduction, section "Near equilibrium, heating and cooling become symmetric" and Discussion. Take a peak at the formulas in these sections, at least for those parts that look like comprehensible in view of present course knowledge.

- (a) What are the Mpemba effect and the Kovacs memory effect? (Internet)
  - (b) Why can't the classical thermodynamics give an answer to the question about speeds of heating and cooling?
  - (c) What does the article think about the so-called near equilibrium paradigm, which is the basic assumption in the classical non-equilibrium thermodynamics?
  - (d) How is the asymmetry of heating and cooling explained in Discussion?
5. Thermodynamical equilibrium corresponds to the minimum of a thermodynamical potential in the system, chosen according to circumstances:

Situation	Potential to minimize
closed system	internal energy $U$
system in a pressure bath	Enthalpy $H$
system in a heat bath	Helmholtz free energy $F$
system in a heat and pressure bath	Gibbs free energy $G$

Prove the first two cases (the rest were discussed in lectures).