

FYSA241 osa A, kevät 2016

Koe pe 18.3.2016. Kesto 4 tuntia. Kaavakokoelma lopussa.

Exam Friday March 18th, 2016. Duration: 4 hours. Questions in English and a collection of formulae at the end of the sheet

- (3p) Kerro lyhyesti, missä olosuhteissa systeemin Helmholtzin vapaa energia on minimissä ja missä taas Gibbsin vapaa energia. Entä milloin sisäenergia on minimissä?
 - (3p) Selitä lyhyesti, mitä eroa on reversibelillä prosessilla ja isentrooppisella prosessilla.
 - (4p) Lasimuki putoaa lattialle ja menee sirpaleiksi. Sinulla on laite, joka korjaa mukin, eli palauttaa kasan sirpaleita alkuperäiseksi mukiksi. Kerro lyhyesti, miten toisaalta mukin/sirpaleiden entropia muuttuu ja mitä laitteen entropialle tapahtuu. Onko välttämätöntä, että laite vaihtaa lämpöä ympäristönsä kanssa, vai voiko se olla täysin eristetty (vain sähköjohto tulee ulos)?
- (9p) Hiilimonoksidimolekyylin (CO) rotaatiotilojen energia on

$$\epsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad (1)$$

missä $I = 1.3 \cdot 10^{-46} \text{ m}^2\text{kg}$ ja tilojen degeneraatio on $2l + 1$. Paljonko rotaatiotilat vaikuttavat CO:n moolia kohti laskettuun lämpökapasiteettiin lämpötilassa $T=1.5 \text{ K}$?

- (4p) Magnesiumin höyrynpaine lämpötilavälillä 700-730 K on arviolta

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{A}{T} + B, \quad (2)$$

missä $A = -17270 \text{ K}$, $B = 19.8$ ja $P_0 = 133 \text{ Pa}$. Laske magnesiumin sublimoitumislämpö (latentti lämpö). Oletetaan, että höyry on ideaalikaasua ja sen vievä tilavuus on paljon kiinteää magnesiumia suurempi.

- (3p) Miten jää-vesi koexistenssikäyrän derivaatta dP/dT muuttuu paineen funktiona, kun tiedetään että matalassa paineessa jää on harvempaa, mutta korkeassa paineessa tiheämpää kuin vesi?
 - (3p) Veden kiinteällä olomuodolla, jäällä, on useita faaseja. Jään faasit on numeroitu roomalaisin numeroin, jää I (tarkemmin I_h , heksagonaalinen) on ”tavallinen” jää ja loput II-XI ovat korkean paineen faaseja. Faasien VII ja VIII kiderakenteet ovat lähes samat, mutta H_2O -molekyylien orientaatio on erilainen. Jos mitään muuta eroa ei olisi, niin millainen näiden faasien $P(T)$ -koexistenssikäyrä olisi?
- (9p) Hilassa on N hilapistettä ja se jaetaan kahteen yhtäsuureen osaan. Toisella puolella on hilapisteissä n_A molekyyliä ja toisella n_B molekyyliä, erotettuna väliseinällä. Oletetaan, että molemmilla puolilla on sama määrä ($n_A = n_B = n$) identtisiä molekyyliä ja että $N \gg 1$, $n \gg 1$, sekä $N \gg n$ (joten Stirlingin kaavasta on apua). Osoita ettei entropia muutu kun väliseinä poistetaan, ts. Gibbsin paradoksi on ratkaistu tässä tilanteessa.

JATKUU TOISELLA SIVULLA

5. (10p)

- (a) Ideaalinen Carnot'n lämpövoimakone toimii kahden äärellisen lämpövaraston välillä, jotka ovat alussa lämpötiloissa T_1 ja T_2 , $T_1 > T_2$. Oletetaan, että lämpövoimakoneen tekemä työ käytetään ideaalisessa lämpöpumpussa, joka puolestaan toimii kahden muun äärellisen lämpövaraston välillä. Kaikki neljä lämpövarastoa ovat samankokoisia ja samaa ainetta (sama lämpökapasiteetti). Jos lämpöpumpun lämpövarastot ovat alunperin samassa lämpötilassa T_0 , niin mikä on niiden loppulämpötila, kun lämpövoimakone lakkaa tekemästä työtä ja lämpöpumppu pysähtyy?
- (b) Onko olemassa arvoa T_0 , jolla lämpövoimakoneen pysähdyttyä voisimme vaihtaa lämpövoimakoneen ja lämpöpumpun paikat niin, että päätyisimme takaisin täsmälleen samaan tilanteeseen josta aloitimme (eli lämpövarastot palaisivat lämpötiloihin T_1, T_2 (kone) ja T_0, T_0 (pumppu)) ? Jos on, niin miten tämä on mahdollista, eikö tämä olisi ikiliikkuja?
- (c) Korjaa ja turmelee a)-kohdan lämpövoimakoneen ja lämpöpumpun niin, että hyötysuhteet ovat vain 60 % ideaalisesta. Aloitetaan samasta tilanteesta (lämpötilat T_1, T_2 (kone) ja T_0, T_0 (pumppu)) ja teemme samoin kuin a)-kohdassa, eli vaihdamme koneen ja pumpun keskenään aina kun ne pysähtyvät. Montako kertaa voisimme toistaa tätä vaihtoa, kunnes kone ei enää käynnisty? Mihin hukattu energia päättyy?
-

1. (a) (3p) Explain briefly, in what circumstances is the Helmholtz free energy of a system at minimum and when is the Gibbs free energy minimum at equilibrium. In what circumstances does the internal energy reach it's minimum?
- (b) (3p) Describe shortly, what's the difference between a reversible process and an isentropic process.
- (c) (4p) A glass mug drops on the floor and shatters. You are in possession of a device that can fix the mug, in other words, restore the shards back to the original mug. Explain shortly, how on one hand the entropy of the mug/shards changes, and on the other hand what happens to the entropy of the device. Does the device necessarily exchange heat with the environment, or can it be perfectly insulated (with only an electric wire sticking out)?

2. (9p) Carbon monoxide (CO) has rotational states with energies

$$\epsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) , \quad (3)$$

where $I = 1.3 \cdot 10^{-46} \text{ m}^2\text{kg}$ and states have $2l+1$ degeneracy. How much do the rotational states contribute to CO's heat capacity per mole at temperature $T=1.5 \text{ K}$?

3. (a) (4p) Magnesium vapor pressure in the temperature range 700-730 K is about

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{A}{T} + B , \quad (4)$$

where $A = -17270 \text{ K}$, $B = 19.8$, and $P_0 = 133 \text{ Pa}$. Calculate the sublimation heat of magnesium (latent heat). Assume that the vapor is ideal gas and that the volume it occupies is much larger than that of solid magnesium.

- (b) (3p) How does the derivative of the water-ice coexistence curve dP/dT change with pressure, knowing that at low pressure ice is less dense than water, but at high pressure the density of ice is larger than that of water?
 - (c) (3p) Ice itself has several phases. These phases are numbered with roman numerals, ice I (more precisely I_h for hexagonal) is "ordinary" ice and the rest II-XI are high pressure phases. Phases VII and VIII have almost similar crystal structures, except the orientation of H_2O molecules differ. If there were no other distinction, how would the coexistence curve $P(T)$ between these phases look like?
4. (9p) A lattice with N sites is divided in half. On one half we have n_A molecules in lattice sites , on the other side n_B molecules in lattice sites, separated by a wall. Let's assume that both sides have equal amount ($n_A = n_B = n$) identical molecules, and we have $N \gg 1$, $n \gg 1$, and $N \gg n$ (meaning the Stirling formula will help). Show that removing the wall does not change the entropy, which means that the Gibbs paradox is solved in this case.

CONTINUES ON THE NEXT PAGE

5. (10p)

- (a) An ideal Carnot heat engine runs between two finite heat reservoirs, originally at temperatures T_1 and T_2 , with $T_1 > T_2$. The work done by the heat engine is used in an ideal heat pump, which runs between two other finite heat reservoirs. All four reservoirs are of equal size and of same material (same heat capacity). If the reservoirs of the heat pump are originally at the same temperature T_0 , what would be their final temperature after the heat engine stops working and the heat pump stops as well?
- (b) Is there a value T_0 that, after the heat engine has stopped working, would let us swap the heat engine and the heat pump so that we are exactly in the same situation where we started from (the reservoirs are at temperatures T_1, T_2 (engine), and T_0, T_0 (pump)) ? If there is, how is this possible? Wouldn't this be a perpetual motion machine?
- (c) A repairperson spoils the heat engine and the heat pump of a) so that their efficiency drops to 60 % of the ideal. We start from the same situation (temperatures T_1, T_2 (engine), T_0, T_0 (pump)) and proceed just like in a), swapping engine and pump every time they stop working. How many times could we repeat this swapping before the engine will not start? Where did the wasted energy go?

Mahdollisesti hyödyllisiä tietoja / potentially useful information

$$k_B = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad R = k_B N_A = 8.3143 \text{ J/molK} \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$$

$$k_B \cdot 300 \text{ K} \approx \frac{1}{40} \text{ eV} \quad 0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K} \quad 1 \text{ atm} = 101.3 \text{ kPa} \quad g = 9.82 \text{ m/s}^2$$

$$dE = \delta Q + \delta W \quad dE = TdS - PdV + \mu dN$$

$$F = E - TS \quad G = E - TS + PV \quad H = E + PV$$

$$S = k_B \ln \Omega \quad \ln n! \approx n \ln n - n \quad \binom{N}{n} \equiv \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$F = -k_B T \ln Z \quad \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (\text{thermodyn. } E = \text{stat. phys. } \langle E \rangle)$$

$$C_V \equiv T \left(\frac{dS}{dT} \right)_{V,N} = \left(\frac{dE}{dT} \right)_{V,N} \quad C_P \equiv T \left(\frac{dS}{dT} \right)_{P,N}$$

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_{T,N} \quad \kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_{S,N}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right]^{-1} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

$$S = -k_B \sum_{\nu} p_{\nu} \ln p_{\nu} \quad p_{\nu} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\nu}} \quad Z = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \quad \beta \equiv 1/(k_B T)$$

$$PV = Nk_B T = nRT \quad E = \frac{3}{2} Nk_B T \quad \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{cx}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}(T)}{T \Delta V}$$

$$\sinh x \equiv \frac{1}{2} (e^x - e^{-x}) \quad \cosh x \equiv \frac{1}{2} (e^x + e^{-x}) \quad \tanh x \equiv \frac{\sinh x}{\cosh x}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, |x| < 1 \quad e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \quad (a+b)^N = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} a^n b^{N-n}$$