

FYSA2041 osa A, kevät 2020

Koe pe 20.3.2020 klo 12:00-16:00.

Kaavakokoelma lopussa. Kaikkea materiaalia saa käyttää muttei kopioida.

PALAUTUSOHJE:

Palauta skannatut vastauksesi yhtenä pdf-tiedostona klo. 17:00 mennessä NextCloud-laatikkoon

<https://nextcloud.jyu.fi/index.php/s/xx4dt2ww2b95g2w>
nimettynä etunimi.sukunimi.pdf

Vain jos tämä ei toimi, sähköpostin liitteenä osoitteeseen vesa.apaja@jyu.fi

Tehtäviä on 5 kappaletta.

Exam Friday March 20th 2020, 12:00-16:00.

Questions in English and a collection of formulae at the end. All material may be used but not copied.

RETURN INSTRUCTIONS:

Return your scanned answers as a single pdf-file before 17:00 to the NextCloud box

<https://nextcloud.jyu.fi/index.php/s/xx4dt2ww2b95g2w>
using the naming convention firstname.lastname.pdf

Only if this doesn't work, as an email attachment to vesa.apaja@jyu.fi

There are 5 questions.

1. Vastaa seuraaviin kysymyksiin, perustele lyhyesti.

- (a) (2p) Otetaan eräs termodynaaminen suure A . Jos systeemin koko kaksinkertaistetaan, niin A ei muutu. Onko A intensiivinen vai ekstensiivinen?
- (b) (2p) Yksiatomisen ideaalikaasun sisäenergia on $E = \frac{3}{2}Nk_B T$. Miksi tämä ei riitä ideaalikaasun tilayhtälön $PV = Nk_B T$ johtamiseen? Miksi E ei riipu tilavuudesta?
- (c) (2p) Miksi lämpövoimakoneen hyötysuhteella on absoluuttinen yläraja $\eta < 1$, eli miksei kaikkea kuumasta lämpövarastosta otettua lämpöä voi muuttaa työkse?
- (d) (2p) Miksi termodynamiikasta seuraa Maxwellin relaatiot?
- (e) (2p) Ideaalikaasun tilayhtälö on $PV = Nk_B T$ ja sen adiabaattinen tilayhtälö on $PV^\gamma = \text{vakio}$. Osoita, että adiabaattisessa prosessissa $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{vakio}$.

2. (a) (2p) Osoita, että Gibbsin vapaa energia G saadaan Helmholtzin vapaasta energiasta F kaavalla

$$G = -V^2 \left(\frac{\partial(F/V)}{\partial V} \right)_T .$$

- (b) (4p) Tietyn vesimäärän jäätyessä sen tilavuus kasvaa. Lisäksi tiedämme, että jää on matalamman lämpötilan faasi. Osoita, että vesi-jää koeksistenssikäyrän $P(T)$ kulmakerroin on negatiivinen.
- (c) (3p) Paine saadaan mikrotilojen i todennäköisyyksistä p_i ja energioista E_i kaavalla

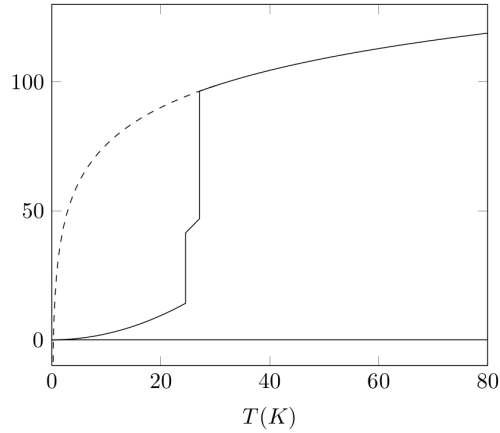
$$P = \sum_i p_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{T,N} .$$

- (i) Miksi paineen kaavoissa on aina jonkin energiasuureen derivaatta tilavuuden suhteen?
- (ii) Entropian laskemiseksi riittää pelkkä p_i , mutta miksei se riitä paineen laskemiseksi?

3. (a) (3p) Yksiatomisen ideaalikaasun entropian antaa Sackur-Tetrode (ST) yhtälö

$$\frac{S}{Nk_B} = \frac{5}{2} - \ln \left(\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{(3/2)} \right) .$$

- (i) Mistä Planckin vakio tulee tähän klassisen ideaalikaasun kaavaan?
(ii) Jos lämpötila pidetään vakiona, niin mikä on suurin tiheys, missä ST-yhtälö voi pitää paikkansa? Vihje: milloin ST-yhtälö muuttuu epäfysikaaliseksi?
(iii) Miksei ST- yhtälö voi pitää paikkansa matalissa lämpötiloissa?
- (b) (3p) Kuvassa on neonin (Ne) entropia lämpötilan funktiona (yhtenäinen viiva) ja ST-yhtälön entropia (katkoviiva).



ST-yhtälö pitää selvästi hyvin paikkansa korkeissa lämpötiloissa. Mitä aineessa tapahtuu käyrän pystysuorilla osilla, eli mitä tarkoittaa, että aineen entropia muuttuu samassa lämpötilassa?

- (c) (3p) Kerro lyhyesti, miten Carnot'n lämpövoimakoneen hyötysuhteesta saa ideaalisen jääkaapin ja lämpöpumpun hyötysuhteet.

4. (10p) Tarkastellaan (P, V, T) -systeemin termodynaamista tasapainoa ja stabiilisuutta. Hiukkasmäärä on vakio. Systeemi asetetaan lämpö- ja painekylpyyn, kylvyn lämpötila T ja paine P ovat vakioita. Systeemi ja kylpy hakeutuvat kokonaisentropian maksimiin, joka on systeemin Gibbsin vapaan energian G minimi. Termodynaamisessa tasapainossa systeemin lämpötila ja paine ovat samat kuin kylvyn, T ja P .

Jos kylvyn kanssa termodynaamisessa tasapainossa olevaan systeemiin syntyy infinitesimaaliset tilavuuden ja entropian fluktuaatiot δV ja δS , niin G muuttuu määrän

$$\delta G = \delta E - T\delta S + P\delta V > 0 ,$$

muuten tasapainotila ei olisi G :n minimi, ainoastaan jokin ääriarvo. Toisaalta $E = E(S, V, N)$, joten fluktuaatioiden suhteen toiseen kertalukuun asti

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\right)\delta S\delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\delta V)^2\right].$$

(Osittaisderivaatoissa vakioina pidettävät suureet on jätetty lyhyden vuoksi merkitsemättä; ne ovat aina suureista S, V, N ne joita ei derivoida.)

- (a) Osoita, että tasapaino on G :n minimi vain jos

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\right)\delta S\delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\delta V)^2 > 0 .$$

- (b) Osoita, että koska edellisessä kaavassa fluktuaatiot δS ja δV ovat mielivaltaisia, on

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} > 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\right)^2 > 0 .$$

Vihje: Osoita, että $ax^2 + 2bxy + cy^2 > 0$ kaikilla x ja y jos ja vain jos $a > 0$, $c > 0$ ja $ac - b^2 > 0$ (esim. täydentämällä neliöksi).

- (c) Osoita, että em. kolmesta ehdosta seuraa aineen stabiilisuusehdot

$$C_V > 0 \quad , \quad \kappa_S > 0 \quad , \quad \kappa_T > 0 .$$

Kolmas ehto on pitkäkö johtaa, eikä sitä vaadita.

5. (10p) Erään aineen faasien A ja B Gibbsin vapaat energiat moolia kohti paineen P_0 ja lämpötilan T_0 läheisyydessä ovat

$$\frac{G}{n} = v_{A,B}(P - P_0) - s_{A,B}(T - T_0) + g_0,$$

missä $v_A = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, $v_B = 0.03 \text{ m}^3/\text{mol}$, $s_A = 70 \text{ J}/(\text{mol K})$ ja $s_B = 188 \text{ J}/(\text{mol K})$. Kumpi faaseista A ja B on kaasu ja kumpi neste? Mikä on höyrystymislämpö moolia kohti? Missä lämpötilassa aine kiehuu paineessa $P_0+10 \text{ kPa}$?

QUESTIONS IN ENGLISH

1. Answer the following questions, justify briefly:

- (a) (2p) A thermodynamics quantity is A . If the system size is doubled, then A doesn't change. Is A intensive or extensive?
- (b) (2p) Monatomic ideal gas internal energy is $E = \frac{3}{2}Nk_B T$. Why is this not enough for derivation of the ideal gas equation of state $PV = Nk_B T$? Why doesn't E depend on volume?
- (c) (2p) Why does the efficiency of a heat engine have an absolute upper limit $\eta < 1$, in other other words why can't one convert all heat taken from a hot reservoir to work ?
- (d) (2p) Why does thermodynamics lead to Maxwell relations?
- (e) (2p) Ideal gas equation of state is $PV = Nk_B T$ and the adiabatic equation of state is $PV^\gamma = \text{vakio}$. Showm that in an adiabatic process $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{vakio}$.

2. (9p)

(a) Show that the Gibbs free energy G and Helmholtz free energy are related as

$$G = -V^2 \left(\frac{\partial(F/V)}{\partial V} \right)_T .$$

(b) If a certain amount of water freezes, its volume increases. We also know, that ice is the low-temperature phase. Show, that the water-ice coexistence curve $P(T)$ has a negative slope.

(c) Pressure can be computed from probabilities p_i and energies E_i of microstates i using the formula

$$P = \sum_i p_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{T,N} .$$

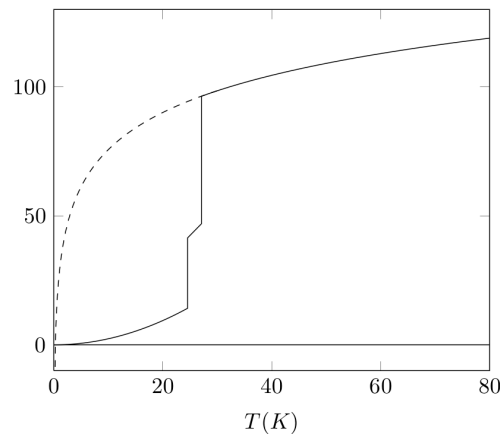
(i) Why does equations for pressure always contain derivatives of some energy variable with respect to volume?

(ii) To determine entropy it's enough to know only p_i , but why is p_i not enough to determine pressure?

3. (a) (3p) The entropy of a monatomic ideal gas is given by the Sackur-Tetrode (ST) equation

$$\frac{S}{Nk_B} = \frac{5}{2} - \ln \left(\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{(3/2)} \right) .$$

- (i) Where does Planck's constant come to this classical equation?
(ii) At a constant temperature, what is the highest density, where ST-equation can be valid? Hint: when does the ST-equation turn unphysical?
(iii) Why can't ST-equation be valid at low temperatures?
- (b) (3p) The figure below shows entropy of neon (Ne) as a function of temperature (solid line) and the entropy from ST-equation (dashed line).



Apparently ST-equation is quite accurate at high temperature. What happens in the substance in the vertical parts of the measured curve, in other words, what does it mean that entropy changes without temperature change?

- (c) (3p) Explain briefly, how the efficiency of a Carnot heat engine can be converted to give efficiencies of an ideal freezer and an ideal heat pump.

4. (10p) Let's examine the thermodynamical equilibrium and stability of a (P, V, T) system. The number of particles is constant. The system is put to a heat and pressure bath, the bath has constant temperature and pressure, T and P . The system and the bath develop to maximum of total entropy, which is the minimum of systems Gibbs free energy G . In thermodynamical equilibrium the system has the same T and P as the bath.

If infinitesimal volume and entropy fluctuation δV and δS emerge in the system, which was in thermodynamical equilibrium, then G changes by the amount

$$\delta G = \delta E - T\delta S + P\delta V > 0 ,$$

otherwise the equilibrium wouldn't be G 's minimum, just an extremum. On the other hand $E = E(S, V, N)$, so up to second order in fluctuations

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\right)\delta S\delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\delta V)^2\right] .$$

(Quantities kept constant in partial derivatives have been left out for shortness; they are always those of quantities S, V, N that aren't derived.)

- (a) Show, that the equilibrium is G 's minimum only if

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\right)\delta S\delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\delta V)^2 > 0 .$$

- (b) Show, that since in the previous formula the fluctuations δS and δV are arbitrary,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} > 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\right)^2 > 0 .$$

Hint: Show that $ax^2 + 2bxy + cy^2 > 0$ for all x and y if and only if $a > 0$, $c > 0$ and $ac - b^2 > 0$ (e.g. write as a square plus another term).

- (c) Show, that the three conditions give the stability conditions of matter,

$$C_V > 0 \quad , \quad \kappa_S > 0 \quad , \quad \kappa_T > 0 .$$

The third condition is a bit lengthy to derive and not required in the exam.

5. (10p) A certain substance has phases A and B , whose Gibbs free energies per mole close to the pressure P_0 and the temperature T_0 are

$$\frac{G}{n} = v_{A,B}(P - P_0) - s_{A,B}(T - T_0) + g_0,$$

where $v_A = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, $v_B = 0.03 \text{ m}^3/\text{mol}$, $s_A = 70 \text{ J}/(\text{mol K})$ and $s_B = 188 \text{ J}/(\text{mol K})$. Which one of the phases A and B is gas and which is liquid? What is the latent heat of vaporization per mole? What is the boiling temperature of this substance at the pressure $P_0+10\text{kPa}$?

Mahdollisesti hyödyllisiä tietoja / potentially useful information

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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