

FYSA241 osa A, kevät 2016

Koe pe 22.4.2016. Kesto 4 tuntia. Kaavakokoelma lopussa.

Exam Friday April 22th, 2016. Duration: 4 hours. Questions in English and a collection of formulae at the end of the sheet

1. Kerro lyhyesti:

- (a) (2p) Miksi lämpövoimakoneen hyötysuhteella on teoreettinen yläraja eikä se ole 1, eli kaikkea kuumasta lämpövarastosta otettua lämpöä ei voi muuttaa työksi ?
- (b) (2p) Miten lämpötila määritellään termodynamiikassa ja miten taas statistisessa fysiikassa?
- (c) (2p) Miksi työ ja lämpö ovat epäeksakteja differentiaaleja, eli miksei prosessissa tehtyä työtä voi laskea integraalina

$$W = \int_{\text{alkutila}}^{\text{lopputila}} dW = W(\text{lopputila}) - W(\text{alkutila}) \quad \Leftarrow \text{väärin} . \quad (1)$$

- (d) (4p) Entropian muutos osataan laskea vain reversiibelille prosessille alkutilasta lopputilaan. Miksi tulos on oikea, vaikka prosessi on todellisuudessa irreversiibeli?

2. (9p) Osoita, että Gibbsin vapaa energia G saadaan Helmholtzin vapaasta energiasta F kaavalla

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

3. (9p) Etanolin kylläisen höyryn paineelle $P(T)$ on mitattu lämpötilariippuvuus

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

missä $P_0 = 1 \text{ Pa}$, $A = 24$, $B = 3800 \text{ K}$ ja $C = 43 \text{ K}$. Laske etanolin höyrystymislämpö moolia kohti lämpötilassa 80° C . Voit olettaa etanolihöyryn käyttäytyvän kuten ideaalikaasu, ja että sen tiheys on paljon nestemäistä etanolia pienempi.

4. (10p) Erään kaasun Gibbsin vapaa energia on

$$G = Nk_B T \ln P + PN(b - a/T) - (5/2)NT \ln(T/T_0) , \quad (3)$$

missä a , b ja T_0 ovat vakioita. Johda kaasun tilayhtälö $P(N, V, T)$ ja lämpökapasiteetti vakiopaineessa C_p . Miksi riippuvuus $G(T, P, N)$ on tärkeä tuntee, olisimmeko voineet johtaa tilayhtälön, jos olisimme tunteneet vaikkapa funktion $G(T, V, N)$?

5. (10p) Johdetaan Clausius-Clapeyron yhtälö 1. kertaluvun faasitransition koeksistenssikäyrälle.

Jos piste (T, P) on tällä käyrällä, ovat Gibbsin vapaat energiat faaseissa 1 ja 2 samat, eli $G_1(T, P) = G_2(T, P)$. Jos myös piste $(T + dT, P + dP)$ on tällä käyrällä, niin $G_1(T + dT, P + dP) = G_2(T + dT, P + dP)$. Kehitä tämä Taylorin sarjaksi (differentiaalit dT ja dP ovat pieniä) ja ratkaise koeksistenssikäyrän derivaatta dP/dT . Lue lopuksi Gibbsin vapaan energian differentiaalista dG osittaisderivaattojen arvot termodynamiikan perussuureina. Tulos löytyy kaavakokoelmasta, mutta pelkällä tuloksella ei saa pisteitä :)

1. Explain briefly:

- (a) (2p) Why is there a theoretical upper limit to the efficiency of a heat engine and it's not 1, meaning all heat taken from a hot reservoir can't be converted to work?
- (b) (2p) How is temperature defined in thermodynamics, and how is it done in statistical physics?
- (c) (2p) Why are work and heat inexact differentials, in other words, why can't one calculate the work done in a process as an integral

$$W = \int_{\text{initial state}}^{\text{final state}} dW = W(\text{final state}) - W(\text{initial state}) \quad \Leftarrow \text{wrong} . \quad (4)$$

- (d) (4p) The change in entropy can be calculated only for a reversible process from an initial state to a final state. Why is the result correct, even though the process is in reality irreversible?

2. (9p) Show, that the relation between the Gibbs free energy G and the Helmholtz free energy F is

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

3. (9p) The saturated vapor pressure of ethanol has been measured to follow

$$\ln \left(\frac{P(T)}{P_0} \right) = A - \frac{B}{T - C} , \quad (5)$$

where $P_0 = 1 \text{ Pa}$, $A = 24$, $B = 3800 \text{ K}$, and $C = 43 \text{ K}$. Calculate the latent heat per mole of ethanol at the temperature 80° C . You may assume, that ethanol vapor is ideal gas, and that its density is negligible compared to the density of liquid ethanol.

4. (10p) The Gibbs free energy of a gas is

$$G = Nk_B T \ln P + PN(b - a/T) - (5/2)NT \ln(T/T_0) , \quad (6)$$

where a , b , and T_0 are constants. Derive the equation of state $P(N, V, T)$ and the heat capacity at constant pressure C_p for this gas. What makes the dependence $G(T, P, N)$ so important to know, could we have derived the equation of state had we known, say, $G(T, V, N)$?

5. (10p) Let's derive the Clausius-Clapeyron equation for the coexistence curve of 1. order phase transitions. If the point (T, P) is on this curve, the Gibbs free energies of phases 1 and 2 are equal, $G_1(T, P) = G_2(T, P)$. If also the point $(T + dT, P + dP)$ is on the curve, then $G_1(T + dT, P + dP) = G_2(T + dT, P + dP)$. Expand this as a Taylor series (differentials dT and dP are small) and solve the derivative of the coexistence curve, dP/dT . Finally, read from the Gibbs free energy differential dG the partial derivatives in terms of basic thermodynamic variables. The result is in the collection of formulas, but the result only won't earn you points :)

Mahdollisesti hyödyllisiä tietoja / potentially useful information

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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