

## FYSA241 osa A, kevät 2015

Koe pe 24.4.2015. Kesto 4 tuntia. Kaavakokoelma lopussa.

Exam Friday April 24th, 2015. Duration: 4 hours. Questions in English and a collection of formulae at the end of the sheet

- (10p) Vastaa seuraaviin kysymyksiin, perustele vastauksesi lyhyesti:
  - Mitä eroa on lämmöllä ja lämpötilalla?
  - Missä olosuhteissa systeemin termodynaamisessa tasapainossa on Helmholtzin vapaa energia minimissä, milloin taas Gibbsin vapaa energia?
  - Mitä eroa on Gibbsin entropialla ja Boltzmannin entropialla?
  - Mitä tarkoittaa "irreversiibeli prosessi"?
  - Miksi työ voi muuttua prosessissa kokonaan lämmöksi, mutta lämpö ei koskaan voi muuttua kokonaan työksi?
- (9p) Isokoorinen lämpökapasiteetti  $C_V$  kuvaa energian odotusarvon muutosta lämpötilan funktiona,  $C_V = \partial \langle E \rangle / \partial T$ . Osoita, että toisaalta  $C_V$  kuvaa tietyssä lämpötilassa  $T$  tapahtuvia energian fluktuaatioita  $\Delta E$  kaavan  $C_V = (\Delta E)^2 / (k_B T^2)$  mukaisesti, missä  $(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ . Tässä odotusarvo  $\langle \dots \rangle$  on laskettu yli tilojen käyttäen Boltzmannin jakaumaa.  
Tulos on merkittävä: systeemin energian muutos *lämpötilan muuttuessa* kuvaa samaa asiaa kuin energian fluktuaatiot *vakiolämpötilassa* (fluktuaatio-dissipaatioteoreema).
- (9p) Osmoosissa liuotin, kuten vesi, pääsee puoliläpäisevän kalvon kalvon läpi, mutta liuotettu aine, kuten suola, ei. Liuotinta siirtyy kalvon läpi, kunnes sen kemiallinen potentiaali on molemmilla puolilla sama; tärkeä tekijä on sekoitusentropia. Heikon liuoksen (matala suolakonsentraatio eli molaarisuus  $c$ ; moolia suolaa tilavuusyksikössä vettä) osmoottinen paine  $\pi$  saadaan van 't Hoffin kaavasta

$$\pi = cRT ,$$

missä  $R$  on kaasuvakio ja  $T$  lämpötila. Osmoottinen paine on se paine, joka tarvittaisiin osmoosin *pysäyttämiseen*.

- Laske kuinka suuri osmoottinen paine on merivedellä, jossa on 33 g suolaa litrassa hajonneena ioneiksi  $\text{Na}^+$  (moolimassa 23 g/mol) ja  $\text{Cl}^-$  (35,5 g/mol).  
Vihje: Yksi mooli NaCl on kaksi moolia ioneja. Osmoottinen paine on suuri.
- Käänteisellä osmoosilla* tehdään merivedestä juomavettä, puristamalla vettä suolaa läpäisemättömän kalvon läpi. Jos puoliläpäisevän kalvon pinta-ala on  $1 \text{ cm}^2$ , paljonko energiaa kuluu puristettaessa yksi litra vettä sen läpi? Oletetaan, että merivettä on puhdistuslaitteessa niin paljon, ettei sen suolapitoisuus kasva merkittävästi yhden litran prosessoinnissa. Vihje: Paine on voima pintayksikköä kohti; kuinka pitkän matkan voima tekee työtä?
- Veden ominaislämpökapasiteetti on  $4,182 \text{ kJ}/(\text{kgK})$  ja höyrystymislämpö on  $2260 \text{ kJ}/\text{kg}$ . Paljonko energiaa vaatii höyrystää litra vettä (n. 1 kg, alunperin  $T = 25^\circ\text{C}$ )? Tulos kertoo miksi käänteinen osmoosi on suosituampi tapa poistaa suolaa.

Muista osmoosi, jos aiot panna järvikalan uimaan suolaveteen tai merikalan juomaveteen.

4. (10p) Jääkaappi toimii lämpötilojen  $T_c = 5\text{ °C}$  ja  $T_h = 25\text{ °C}$  välillä. Ideaalisen koneen hyötysuhde eli COP-luku olisi  $T_c/(T_h - T_c)$ , mutta todellisuudessa lämmönsiirto lämpövarastojen ja koneen välillä on rajallinen ja päästään arvoon

$$\text{COP} = \frac{T_c + QR}{T_h - T_c + QR},$$

missä  $Q$  on kylmästä varastosta otettu lämpö ja  $R = R_h + R_c$ , lämpövarastojen ja koneen välinen vastus. Uutena arvot olivat  $R_c = 0.06\text{ K/W}$  ja  $R_h = 0.03\text{ K/W}$ , mutta jääkaapin takana olevaan lauhduttimeen on kertynyt paljon pölyä ja siksi  $R_h = 0.1\text{ K/W}$ . Jos jäähdystystä halutaan  $Q=800\text{ W}$ , niin kuinka paljon enemmän pölyinen jääkaappi kuluttaa sähköä vuodessa? Paljonko kulutettu lisäsähkö maksaa sähkön hinnalla  $0.05\text{ euroa/kWh}$ ?

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. (10p) Answer to the following questions, justify you answer shortly:

- (a) What is the difference between heat and temperature?
- (b) In what circumstances the thermodynamical equilibrium has minimum Helmholtz free energy, and when is the Gibbs free energy at minimum?
- (c) What's the difference between Gibbs entropy and Boltzmann entropy?
- (d) What does "irreversible process" mean?
- (e) Why can one convert work to heat without losses, but heat cannot turn completely to work?

2. Heat capacity  $C_V$  describes how material stores energy as a function of temperature,  $C_V = \partial\langle E \rangle / \partial T$ . Show that, on the other hand,  $C_V$  describes the energy fluctuations  $\Delta E$  in a fixed temperature  $T$  according to the formula  $C_V = (\Delta E)^2 / (k_B T^2)$ , where  $(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ . The expectation value  $\langle \dots \rangle$  is computed over states using the Boltzmann distribution.

This is a remarkable result: The variation of the internal energy *as temperature is varied* describes the same thing as the energy fluctuations *at a fixed temperature* (fluctuation-dissipation theorem).

3. (9p) In osmosis, a solvent, such as water, can flow through a semipermeable membrane, but the solute, such as salt, can not. Solvent moves through the membrane until its chemical potential on both sides is the same; an important factor is the entropy of mixing. In weak solutions (low molar salt concentration  $c$ ), the osmotic pressure  $\pi$  is given by the van 't Hoff formula

$$\pi = cRT,$$

where  $R$  is the gas constant and  $T$  is the temperature. Osmotic pressure is the pressure needed to *stop* osmosis.

- (a) Calculate the osmotic pressure in seawater with 33 g of salt in a liter, dissolved as ions  $\text{Na}^+$  (molar mass 23 g/mol) and  $\text{Cl}^-$  (35.5 g/mol).  
Hint: One mol NaCl is two moles ions. Osmotic pressure is large.
- (b) *Reverse osmosis* is used to make drinking water out of seawater, by compressing water through a semipermeable membrane that won't let salt to pass. If the membrane area is  $1 \text{ cm}^2$ , how much energy does one need to press one liter of water through it? We assume, that there is so much seawater in the desalination machine that it's salt concentration does not change appreciably in processing one liter.  
Hint: Pressure is force per unit area; How long distance does the force work?
- (c) The specific heat capacity of water is  $4.182 \text{ kJ}/(\text{kgK})$  and the heat of evaporation is  $2260 \text{ kJ}/\text{kg}$ . How much energy is needed to evaporate one liter of water (about 1 kg, originally at  $T = 25^\circ\text{C}$ )? The result tells why reverse osmosis is more popular.

Remember osmosis, if you plan to put freshwater fish to swim in seawater, or a sea fish in tap water.

4. (10p) A refrigerator works between temperatures  $T_c = 5^\circ\text{C}$  and  $T_h = 25^\circ\text{C}$ . Ideally, the efficiency or COP number would be  $T_c/(T_h - T_c)$ , but in reality heat transfer between the heat reservoirs and the machine is limited, and one reaches only

$$\text{COP} = \frac{T_c + QR}{T_h - T_c + QR},$$

where  $Q$  is the heat taken from the cold reservoir and  $R = R_h + R_c$  is the heat resistance between the reservoirs and the machine. As new, the values were  $R_c = 0.06 \text{ K}/\text{W}$  and  $R_h = 0.03 \text{ K}/\text{W}$ , but the radiator behind the fridge has collected dust and nowadays  $R_h = 0.1 \text{ K}/\text{W}$ . If we want  $Q=800 \text{ W}$  cooling, how much more electricity does the dusty refrigerator consume in one year? How much would this extra electricity cost with price  $0.05 \text{ euros}/\text{kWh}$ ?

5. (10p) Let us 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**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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