

FYSA241, kevät 2014

Koe pe 25.4.2014. Kesto 4 tuntia. Kaavakokoelma lopussa.

Exam Friday April 25th, 2014. Duration: 4 hours. Questions in English and a collection of formulae at the end of the sheet

1. (a) (5p) Luennoilla esitettiin kuminauhan malli, jossa se koostuu toisiinsa kietoutuneista pitkistä polymeereistä, joiden välillä ei ole vuorovaikutusta. Tässä mallissa sisäenergia ei muutu, koska kuminauhan materiaali ei kykene varastoimaan energiaa (ei ole vuorovaikutuksia). Mikä seuraavista väittämistä pätee k.o. mallin aineelle, perustele vastauksesi:
 - i. jos kuminauhaa lämmitetään, se venyy
 - ii. kuminauha vastustaa venyttämistä, koska silloin entropia pienenee
 - iii. kuminauha vastustaa venyttämistä, koska silloin Gibbsin vapaa energia kasvaa.
- (b) (5p) Mitä tarkoittavat seuraavat käsitteet:
 - i. termodynaamisen suureen luonnolliset muuttujat
 - ii. adiabaattinen prosessi
 - iii. vastefunktio
2. (a) (5p) Osoita, että kaavoista $F = -k_B T \ln Z$, $p_r = Z^{-1} \exp(-E_r/(k_B T))$, sekä oletuksesta $\langle E \rangle = \sum_r p_r E_r = E$ seuraa
$$E = -T^2 \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V,$$
missä E on sisäenergia ja F Helmholtzin vapaa energia. Hiukkasmäärä on vakio.
- (b) (4p) Kerro sanallisesti, miksi ideaalisen Carnot'n koneen hyötysuhde on suurin hyötysuhde, joka kahden lämpötilan välillä toimivalla lämpövoimakoneella voi olla.
3. (9p) Vettä on 2 kg, sen ominaislämpö on 4200 J/(kgK) lämpötilavälillä 0-100 °C. Laske veden ja maailmankaikkeuden entropian muutokset seuraavissa prosesseissa:
 - (a) Vesi, jonka lämpötila on 0°C, tuodaan termiseen kontaktiin lämpökylvyn (lämpötila 100 °C) kanssa ja odotetaan, kunnes saavutetaan terminen tasapaino.
 - (b) Prosessi tehdään kahdessa osassa, alussa vesi (lämpötila 0 °C) tuodaan termiseen kontaktiin lämpökylvyn (lämpötila 75 °C) kanssa ja odotetaan, kunnes saavutetaan terminen tasapaino. Tämän jälkeen vesi tuodaan termiseen kontaktiin lämpökylvyn (lämpötila 100 °C) kanssa ja odotetaan, kunnes saavutetaan terminen tasapaino.
4. (10p) Harmaa tina muuttuu valkeaksi transitiolämpötilassa 291 K, paineessa 1 atm. Harmaa tina on stabiili tätä matalammissa lämpötiloissa. Entalpian muutos transitiossa on 2242 J/mol. Harmaan tinan tiheys on 5750 kg/m³ ja valkean 7300 kg/m³, tinan atomimassa on 118,7. Mikä on transitiolämpötila paineessa 100 atm?
5. (10p) Erästä kaasua puristetaan tilasta (P_1, V_1) tilaan (P_2, V_2) kahta reittiä pitkin:
 - (a) reitillä A pätee $PV^n = c$, missä c on vakio
 - (b) reitillä B tehdään ensin isobaarinen puristaminen tilaan (P_1, V_2) , jota seuraa isokoorinen puristaminen tilaan (P_2, V_2) .

Laske tehty työ molempia reittejä pitkin.

-
1. (a) (5p) In the lectures we had a model of a rubber band, made of long, intertwined polymer chains with no interaction between them. In this model internal energy doesn't change, because the material cannot store energy (no interactions). Are the following statements true or false for this model material; justify your answers:
 - i. if you heat up the band, it extends
 - ii. the band resists stretching, because its entropy would decrease
 - iii. the band resists stretching, because Gibbs free energy would increase
 - (b) (5p) Explain the following concepts:
 - i. natural variables of a thermodynamic quantity
 - ii. adiabatic process
 - iii. response function
 2. (a) (5p) Show, that the formulas $F = -k_B T \ln Z$, $p_r = Z^{-1} \exp(-E_r/(k_B T))$, and the assumption $\langle E \rangle = \sum_r p_r E_r = E$ lead to

$$E = -T^2 \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V ,$$

where E is the internal energy and F if the Helmholtz free energy. The number of particles is constant.

- (b) (4p) Explain in words, why the ideal Carnot engine has the largest efficiency coefficient among heat engines working between two temperatures.
3. (9p) We have 2 kg of water; specific heat is 4200 J/(kgK) in the temperature range 0-100 °C. Calculate the entropy change of water and the universe in the following processes:
 - (a) Water, initially at temperature 0°C, is brought to thermal contact with a heat bath (temperature 100 °C), until thermal equilibrium is reached.
 - (b) The process is done in two stages; Initially water (temperature 0 °C) is brought to thermal contact with a heat bath (temperature 75 °C) until thermal equilibrium is reached. After this, water is brought to thermal contact with another heat bath (temperature 100 °C) until thermal equilibrium is reached.
4. (10p) Grey tin turns white at the transition temperature 291 K at pressure 1 atm. Grey tin is stable below this temperature. The change in enthalpy in the transition is 2242 J/mol. The density of grey tin is 5750 kg/m³ and white tin 7300 kg/m³; the atom mass of tin is 118.7. What is the transition temperature at pressure 100 atm?
5. (10p) A gas is compressed from state (P_1, V_1) to state (P_2, V_2) following two routes:
 - (a) on route A one has $PV^n = c$, where c is constant
 - (b) on route B one first does isobaric compression to state (P_1, V_2) , followed by isochoric compression to state (P_2, V_2) .

Calculate the work done on both routes.

Mahdollisesti hyödyllisiä tietoja / potentially useful information

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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