

FYSA2041 osa A

Koe 24.02.2023 klo 12:00-16:00 (joillekin klo 10:00-16:00).
Tehtäviä on 5 kappaletta.

Exam 24.02.2023 at 12:00-16:00 (for some 10:00-16.00)
Questions in English are at the end.
There are 5 questions.

1. Kerro lyhyesti:

- (a) (3p) Yksiatomisen ideaalikaasun sisäenergia on $U = \frac{3}{2}Nk_B T$. Miksi tämä ei riitä ideaalikaasun tilayhtälön $PV = Nk_B T$ johtamiseen? Miksei U riipu tilavuudesta?
- (b) (2p) Miksi lämpövoimakoneen hyötysuhteen teoreettinen yläraja on $\eta < 1$, eli kaikkea kuumasta lämpövarastosta otettua lämpöä ei voi muuttaa työksi?
- (c) (2p) Todellisuudessa kaikki prosessit ovat irreversiibeileitä, jopa äärimmäisen hitaat prosessit ovat vain melkein reversiibeileitä. Termodynamiikassa systeemin entropian muutos lasketaan reversiibelinä prosessina alkutilasta lopputilaan. Miksi tulos on oikea, vaikka todellinen prosessi onkin irreversiibeli?
- (d) (1p) Nettipalstalla joku väittää, että on mahdotonta lämmittää ainetta ilman että aineeseen siirretään lämpöä. Onko hän oikeassa? Perustele lyhyesti.
- (e) (2p) Selitä lyhyesti seuraavat termit:
 - kanoninen joukko
 - Boltzmannin jakauma

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

$$G = -V^2 \left(\frac{\partial(F/V)}{\partial V} \right)_{T,N}.$$

3. (a) (3p) Ideaalikaasu laajenee tilavuudesta V_1 tilavuuteen V_2 lämpötilassa T . Osoita, että moolia kohti entropia kasvaa määrän

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right),$$

missä R on kaasuvakio.

Vihje: Ideaalikaasun sisäenergia ei riipu tiheydestä, joten $dU = 0$.

- (b) (6p) Hiilidioksidin (CO_2) pitoisuus ilmassa on n. 400 ppm (parts per million) tilavuusosina, toisin sanoen ilman tilavuudesta noin 400 miljoonasosaa on hiilidioksidiä. Oletetaan, että talteenottolaitos ottaa ilmasta CO_2 :ta ja kerää sen säiliöön, jossa on puhdasta CO_2 -kaasua 1 atm paineessa. Laitos toimii lämpötilassa 25°C ja oletetaan, että hiilidioksidi on ideaalikaasua. Kuinka paljon energiaa laitos kuluttaa *vähintään* ottaessaan talteen yhden kilogramman hiilidioksidiä? Jos kaikki energia saadaan sähköstä, josta maksetaan 10¢/kWh, niin paljonko yhden kilogramman talteenotto vähintään maksaa?

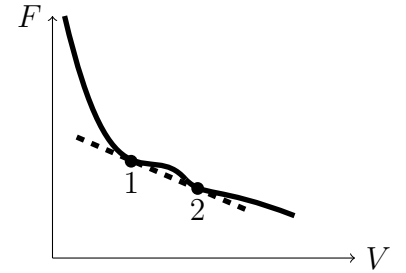
Vihje: Talteenotossa CO_2 -kaasun tilavuus pienenee, joten sen entropia pienenee. Paljonko pelkästään tähän kuluu energiaa vakiolämpötilassa? CO_2 :n moolimassa on 44.01 g/mol, kaasuvakio R on annettu kaavakokoelmassa, ja $1 \text{ J} = 1 \text{ Ws} = \frac{1}{3600} \text{ Wh} = \frac{1}{3.6 \times 10^6} \text{ kWh}$.

4. (10p) Värähtelyn energiatasot ovat $\epsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, missä $n = 0, 1, \dots$ ja ω on värähtelytaajuus. Johda värähtelyyn liittyvän ominaislämmön lauseke

$$c_{\text{vib}} = k_B e^{-\beta\hbar\omega} \left(\frac{\beta\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^2.$$

5. Kuvassa on erään aineen tilayhtälöstä laskettu Helmholtzin vapaan energian isotermi $F(V)$. Pisteissä 1 ja 2 on käyrällä $F(V)$ yhteinen tangentti (katkoviiva).

- (a) (2p) Pisteiden 1 ja 2 välissä on kapea alue, jossa käyrää $F(V)$ vastaavan isotermin $P(V)$ derivaatta on positiivinen. Miksei tämä ole mahdollista todellisessa aineessa?
- (b) (2p) Miksi aine faasiseparoituu pisteiden 1 ja 2 välissä ja vapaa energia seuraa katkoviivaa, eikä tilayhtälöstä saatua käyrää $F(V)$?
- (c) (6p) Osoita, että pisteiden 1 ja 2 välissä faaseilla on sama (i) paine (ii) kemiallinen potentiaali.
- (d) Bonustehtävä (3p) Mikä väärä oletus tilayhtälössä johtaa siihen, että siitä laskettu $F(V)$ on väärin pisteiden 1 ja 2 välissä?



QUESTIONS IN ENGLISH

1. Explain briefly:

- (a) (3p) The internal energy of a monatomic ideal gas is $U = \frac{3}{2}Nk_B T$. Why isn't this enough for derivation of the equation of state of ideal gas, $PV = Nk_B T$? Why doesn't U depend on volume V ?
- (b) (2p) Why is the theoretical upper limit to the efficiency of a heat engine $\eta < 1$, meaning that not all heat taken from a hot reservoir cannot be converted to work?
- (c) (2p) There are no reversible processes in nature, even extremely slow processes are only approximately reversible. In thermodynamics, the change in the entropy of a system is calculated for a reversible process from the initial state to the final state. Why is the result correct, even though in reality the process is irreversible?
- (d) (2p) In an internet forum someone claims that it's impossible to warm up any substance without adding heat to it. Is this correct? Justify your answer shortly.
- (e) (2p) Explain shortly the following terms :
 - canonical ensemble
 - Boltzmann distribution

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

$$G = -V^2 \left(\frac{\partial(F/V)}{\partial V} \right)_{T,N}.$$

3. (a) (3p) Ideal gas expands from volume V_1 to volume V_2 at temperature T . Show that the entropy increase per mole is

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right),$$

where R is the gas constant. Hint: The internal energy of ideal gas doesn't depend on volume, so $dU = 0$.

- (b) (6p) The concentration of CO_2 in the air is about 400 ppm (parts per million) by volume. Let's assume that a facility captures CO_2 from air and collects it to a container, where CO_2 pressure is the same as outside. The facility works at 25°C , and we assume CO_2 is ideal gas. How much energy does the facility *at least* consume in capturing one kilogram of CO_2 ? If all the energy is supplied as electricity that costs 10¢/kWh, how much is the minimum cost of capturing 1 kg of CO_2 ?

Hint: In capturing, the volume of CO_2 decreases, hence entropy decreases. At a constant temperature, how much energy does just this take? The molar mass of CO_2 is 44.01 g/mol, the gas constant R is given in the collection of formulas, and $1 \text{ J} = 1 \text{ Ws} = \frac{1}{3600} \text{ Wh} = \frac{1}{3.6 \times 10^6} \text{ kWh}$.

4. (10p) The vibration energy levels are $\epsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, where $n = 0, 1, \dots$ and ω is the vibration frequency. Derive the heat capacity of vibrations,

$$c_{\text{vib}} = k_B e^{-\beta\hbar\omega} \left(\frac{\beta\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^2.$$

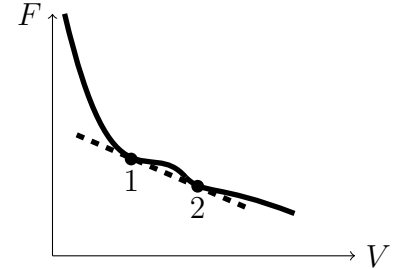
5. The Helmholtz free energy isotherm $F(V)$ of a substance is shown in the figure. Points 1 and 2 have a common tangent on the curve $F(V)$ (dashed line).

(a) (2p) There is a narrow region between point 1 and 2, where the isotherm $P(V)$ corresponding to the curve $F(V)$ has a positive slope. Why isn't that possible in a real substance?

(b) (2p) Why does the substance phase separate between point 1 and 2, and the true free energy follows the dashed line instead of the curve $F(V)$?

(c) (6p) Show that between points 1 and 2 both phases have (i) same pressure (ii) same chemical potential.

(d) Bonus question (3p) What wrong assumption in the equation of state is the cause of the wrong $F(V)$ between points 1 and 2?



Mahdollisesti hyödyllisiä tietoja / potentially useful information

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

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

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

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

$$S = k_B \ln \Omega \quad \ln n! \approx n \ln n - n \quad (n \gg 1) \quad \binom{N}{n} \equiv \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$F = -k_B T \ln Z \quad U = \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N}$$

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

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

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

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

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