

FYSA2041 kevät 2020
Luennoilla käytäviä lisäharjoituksia

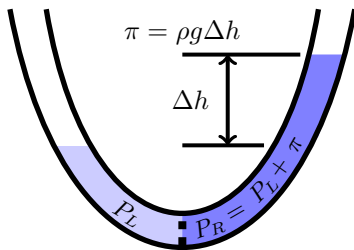
1. Osoita, että Gibbsin vapaa energia G saadaan Helmholtzin vapaasta energiasta F kaavalla

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

2. (a) Eristetyssä säiliössä, jonka kokonaistilavuus on V , on kaasua samassa lämpötilassa. Kaasu on erotettu väliseinällä osiin A ja B . Osoita, että jos väliseinän annetaan liikkua, niin sen osan tilavuus kasvaa, jonka paine on suurempi.
- (b) Olkoon p_i todennäköisyys, että systeemi on tilassa i . Jos tilan i energia on E_i , niin sisäenergia saadaan kaavasta $E = \sum_i E_i p_i$. Toisaalta termodynamiikan 1. pääsäännön mukaan (P, V, T) -systeemin sisäenergian differentiaali on $dE = TdS - PdV$, kun hiukkasmäärä on vakio. Mikä seuraavista vaihtoehdoista on oikein:
- 1: $TdS = \sum_i p_i dE_i$, eli entropia liittyy tilojen energioiden muutoksiin.
 - 2: $TdS = \sum_i E_i dp_i$ eli entropia liittyy tilojen todennäköisyyksien muutoksiin.
 - 3: Ei kumpikaan, TdS ei suoraan vastaa termiä $\sum_i p_i dE_i$ eikä $\sum_i E_i dp_i$.
- Perustele vastauksesi lyhyesti.
3. Yksiatomisen ideaalikaasun tilavuus on 10 litraa, lämpötila 27°C ja paine 1 atm. Kaasua lämmitetään vakiotilavuudessa lämpötilaan 127°C . Tämän jälkeen kaasu laajenee vakiolämpötilassa takaisin alkuperäiseen paineeseen. Laske kaasun tekemä työ ja vastaanottama lämpö. Vertaa näiden suhdetta samojen lämpötilojen välillä toimivan ideaalikoneen hyötysuhteeseen. Rikotaanko termodynamiikan toista pääsääntöä, miksi?
4. Tilayhtälöstä (esim. Van der Waals) saadaan isotermit $P(V)$, joka jossain lämpötila-alueessa antaa tuloksen

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0 . \quad (1)$$

- (a) Miksi tulos on epäfysikaalinen? Piirrä $P(V)$ -isotermille epäfysikaalisen alueen rajat.
- (b) Miten tämä korjataan? Lisää korjattu isotermit ja faasimuutosrajat edelliseen kuvaan.
- (c) Mitä voi tapahtua alueessa, joka jää faasimuutosrajojen sisäpuolelle, mutta epäfysikaalisen alueen ulkopuolelle?
- (d) Miltä tilayhtälöstä saatu ja korjattu isotermit näyttävät vapaan energian ja tilavuuden funktiona?
5. Tarkastellaan osmoosia. Kuva esittää U-putkea, jossa vasemmalla puolella on pelkkää liuotinta ja oikealla puolella liuotinta ja siihen liuotettua ainetta. Puoliskot erottaa kalvo, jonka läpäisee vain liuotin. Lämpötila on vakio T ja systeemi on termodynaamisessa tasapainossa.



Oikealla puolella on suurempi paine (P_R) kuin vasemmalla (P_L). Paineero $\pi = P_R - P_L$ on ns. osmoottinen paine, jonka arvon voisi mitata korkeuserosta Δh gravitaatiossa g .

Oletetaan, että liuottimeen (N_0 hiukkasta) on liuotettu vain vähän ainetta (N_x hiukkasta), $N_x \ll N_0$. Liuottimen moolitilavuus (liuotetun aineen konsentraatio) on $x = N_x/N_0$, ja $x \ll 1$. Termodynaamisessa tasapainossa liuoksen kemiallinen potentiaali on molemmilla puolilla sama, eli

$$\mu_L = \mu_R . \quad (2)$$

Kemiallinen potentiaali riippuu vain paineesta ja lämpötilasta, toisin sanoen missä

$$\mu_L = \mu_L(T, P_L) \quad \text{ja} \quad \mu_R = \mu_R(T, P_R(x)) . \quad (3)$$

Koska $x \ll 1$, niin varmasti $\mu_R(T, P_R(x)) = \mu_R(T, P_R(0)) +$ pieni korjaus. Osoittautuu, että

$$\mu_R(T, P_R(x)) = \mu_R(T, P_R(0)) + x k_B T . \quad (4)$$

Osoita, että paine-ero puoliskojen välillä, ns. osmoottinen paine π , on

$$\pi v = xRT \quad (\text{Van 't Hoffin laki}) , \quad (5)$$

missä $v = v(T, P)$ on liuottimen moolitilavuus, ja $R = N_A k_B$ on ideaalikaasuvakio (N_A on Avogadron luku).

Vihje: Käytä Maxwellin relaatiota

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,N} . \quad (6)$$

6. 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 π saadaan van 't Hoffin kaavasta

$$\pi = cRT ,$$

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

- (a) Laske kuinka suuri osmoottinen paine on merivedellä, jossa on 33 g suolaa litrassa hajonneena ioneiksi Na^+ (moolimassa 23 g/mol) ja Cl^- (35,5 g/mol).
Vihje: Yksi mooli NaCl on kaksi moolia ioneja. Osmoottinen paine on suuri.
- (b) *Käänteisellä osmoosilla* tehdään merivedestä juomavettä, puristamalla vettä suolaa läpäisemättömän kalvon läpi. Jos puoliläpäisevän kalvon pinta-ala on 1 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?
- (c) Veden ominaislämpökapasiteetti on $4,182 \text{ kJ}/(\text{kgK})$ ja höyrystymislämpö on 2260 kJ/kg . Paljonko energiaa vaatii höyrystää litra vettä (n. 1 kg, aluperin $T = 25^\circ\text{C}$)? Tulos kertoo miksi käänteinen osmoosi on suosittu tapa poistaa suolaa.

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