

FYSA2041 kevät 2020
Luennoilla käytäviä lisäharjoituksia

1. Aloitetaan oikealta, (muista/johda $dF = -SdT - PdV$)

$$-V^2 \left(\frac{\partial(F/V)}{\partial V} \right)_T = -V^2 \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T - \frac{F}{V^2} \right] = -V \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T}_{-P} + F \quad (1)$$

$$= F + PV, \quad (2)$$

mikä puolestaan on G määritelmän mukaan.

2. (a) Säiliö on eristetty, joten $\delta Q = 0$ (lämpöä ei siirry ulos) ja $dE = 0$ (energia säilyy). Lämpötila T on sama molemmissa osissa (sanottiin tehtävänannossa). Kokonaistilavuus on vakio,

$$dV = d(V_A + V_B) = 0 \Leftrightarrow dV_B = -dV_A.$$

Kaasuatomeja ei vuoda, joten $dN = 0$. Saadaan

$$dE = dE_A + dE_B = (TdS_A - PdV_A) + (TdS_B - P_B dV_B) = Td(S_A + S_B) - (P_A - P_B)dV_A = 0,$$

Seinän liikkumisen pitää kasvattaa entropiaa (muuten seinällä ei ole syytä liikkua), joten

$$dS = d(S_A + S_B) > 0.$$

Saadaan siis

$$(P_A - P_B)dV_A > 0.$$

Jos $P_A > P_B$, on $dV_A > 0$ eli suuremman paineen osion tilavuus kasvaa. Jos taas $P_B > P_A$, on $dV_A < 0$, joten $dV_B = -dV_A > 0$ eli jälleen suuremman paineen osion tilavuus kasvaa.

Toinen tapa:

Tämä on puhtaasti mekaaninen ajattelutapa. Koska T on vakio on systeemi termisessä tasapainossa ja riittää tarkastella pyrkimystä kohti mekaanista tasapainoa. Tämä pyrkimys on entropian kasvun suuntaan, kuten edelläkin. Koska paine on voima per pinta-ala, niin suuremman paineen puolelta kohdistuu seinään suurempi voima. Seinään kohdistuva nettovoima on siis aina suuremman paineen puolelta pienempään, joten suuremman paineen puolen tilavuus kasvaa. Seinän liike loppuu, kun nettovoima on nolla, eli kun paineet ovat tasoittuneet. Tällöin entropia on saavuttanut maksiminsa.

HUOM: Kaasua ei saa olettaa ideaalikaasuksi.

- (b) Gibbsin entropia on

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i,$$

joten $S = S(\{p_i\})$ eli todennäköisyyksien p_i funktio. Tämä jo kertoo, että vaihtoehto 2 on ainoa joka voi olla oikein. Loppu on rutiinia. Jatketaan,

$$\begin{aligned} dS &= -k_B \sum_i [(\ln p_i) dp_i + p_i \frac{1}{p_i} dp_i] = -k_B \sum_i [(\ln p_i) dp_i + dp_i] \\ &= -k_B \sum_i (\ln p_i) dp_i - k_B \sum_i dp_i = -k_B \sum_i (\ln p_i) dp_i - k_B d(\sum_i p_i) \\ &= -k_B \sum_i (\ln p_i) dp_i, \end{aligned}$$

missä todennäköisyyksien summa on yksi, eli $\sum_i dp_i = d(\sum_i p_i) = d1 = 0$. Tilan i todennäköisyys on

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} ,$$

joten

$$\ln p_i = -\beta E_i - \ln Z .$$

Sijoittamalla tämä entropian differentiaalın lausekkeeseen saadaan

$$TdS = -k_B T \sum_i (-\beta E_i - \ln Z) dp_i = \sum_i E_i dp_i + T \ln Z \underbrace{\sum_i dp_i}_{=0} = \sum_i E_i dp_i .$$

Siis väite 2 on totta, muut eivät.

Luennoilla osoitettiin myös, että differentiaalın dE termi $-PdV$ liittyy energioiden E_i muutokseen.

3. SI yksiköissä $10 \text{ l} = 0.01 \text{ m}^3$ ($1 \text{ litra} = 1 \text{ dm}^3 = 1 (10^{-1} \text{ m})^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$) , $1 \text{ atm} = 101300 \text{ Pa}$, $27 \text{ }^\circ\text{C} = 300.15 \text{ K}$ ja $127 \text{ }^\circ\text{C} = 400.15 \text{ K}$. Prosessin osat:

1	$V_1 = 0.01 \text{ m}^3$	$T_1 = 300.15 \text{ K}$	$P_1 = 101300 \text{ Pa}$
2	$V_2 = 0.01 \text{ m}^3$	$T_2 = 400.15 \text{ K}$	$P_2 = ?$
3	$V_3 = ?$	$T_3 = 400.15 \text{ K}$	$P_3 = 101300 \text{ Pa}$

Puuttuvat tiedot saadaan ideaalikaasun tilanyhtälöstä $PV = Nk_B T$:

$$V_1 = \frac{Nk_B T_1}{P_1} = V_2 = \frac{Nk_B T_2}{P_2}$$

$$\Rightarrow P_2 = \frac{T_2}{T_1} P_1 = \frac{400.15}{300.15} 101300 \text{ Pa} \approx 135049.79 \text{ Pa} (= 1.3333 \text{ atm}) \quad (3)$$

ja

$$P_2 V_2 = Nk_B T_2 = Nk_B T_3 = P_3 V_3$$

$$\Rightarrow V_3 = \frac{P_2}{P_3} V_2 = \frac{P_2}{P_1} V_2 = \frac{T_2}{T_1} V_2 = \frac{400.15}{300.15} 0.01 \text{ m}^3 \approx 0.01333 \text{ m}^3 (= 13.333 \text{ l}) . \quad (4)$$

Yksiatomisen ideaalikaasun sisäenergia on $E = \frac{3}{2} Nk_B T$, eli se riippuu vain lämpötilasta. Tästä saadaan sisäenergian muutos prosessissa $1 \rightarrow 2$:

$$\Delta E(1 \rightarrow 2) = \frac{3}{2} Nk_B (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} \frac{P_1 V_1}{T_1} (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} \frac{101300 * 0.01}{300.15} 100 \text{ J} \approx 506.25 \text{ J} . \quad (5)$$

Tässä prosessissa ei kaasu tee työtä, joten (kaavakokoelma: $dE = \delta Q + \delta W$)

$$\Delta W(1 \rightarrow 2) = 0 \quad (6)$$

$$\Delta Q(1 \rightarrow 2) = \Delta E(1 \rightarrow 2) . \quad (7)$$

Prosessissa $2 \rightarrow 3$ lämpötila ei muutu, joten sisäenergia ei muutu, ja

$$\Delta E(2 \rightarrow 3) = 0 = \Delta Q(2 \rightarrow 3) + \Delta W(2 \rightarrow 3) \quad (8)$$

$$\Rightarrow \Delta Q(2 \rightarrow 3) = -\Delta W(2 \rightarrow 3) . \quad (9)$$

Lasketaan tehty työ ($T = T_2 = T_3$ on vakio)

$$\Delta W(2 \rightarrow 3) = \int_{V_2}^{V_3} -P(V) dV = \int_{V_2}^{V_3} -\frac{Nk_B T}{V} dV = Nk_B T \ln \frac{V_2}{V_3} \quad (10)$$

$$= \frac{P_1 V_1}{T_1} T \ln \frac{V_2}{V_3} = \frac{P_1 V_1}{T_1} T \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$= \frac{101300 * 0.01}{300.15} 400.15 \ln \frac{300.15}{400.15} \text{ J} \approx -388.35 \text{ J} . \quad (11)$$

Tulokset:

$$\Delta W = -388.35 \text{ J} \quad (12)$$

$$\Delta Q = (506.25 + 388.35) \text{ J} \approx 894.5 \text{ J} \quad (13)$$

$$\Rightarrow \left| \frac{\Delta W}{\Delta Q} \right| \approx 0.43 . \quad (14)$$

Ideaalisen Carnot'n koneen hyötysuhde olisi

$$\eta_{id} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \approx 0.25 , \quad (15)$$

joten näennäisesti prosessi tuotti ideaalista paremman hyötysuhteen. Tämä ei kuitenkaan riko termodynamiikan toista pääsääntöä, sillä prosessi ei ole syklinen. Tarvittaisiin vielä kaasun saattaminen takaisin tilaan 1 ja se laskisi hyötysuhteen alle Carnot'n raja-arvon.

4. Esitetään taululla.

5. Aloitetaan annetuista yhtälöistä

$$\mu_R(T, P_R, x) = \mu_R(T, P_R, 0) + xk_B T \quad (16)$$

$$\mu_R(T, P_L) = \mu_R(T, P_R, x) . \quad (17)$$

Paine-ero puoliskojen välillä on π ,

$$P_R = P_L + \pi . \quad (18)$$

Kehitetään kemiallinen potentiaali Taylorin sarjana π :n suhteen 1. kertalukuun asti,

$$\mu_R(T, P_R, x) = \mu_R(T, P_L + \pi) = \mu_R(T, P_L) + \left(\frac{\partial \mu_R(T, P)}{\partial P} \right) \Big|_{T, P=P_L} \pi , \quad (19)$$

joten vertaamalla aiempaan seuraa

$$\left(\frac{\partial \mu_R(T, P)}{\partial P} \right) \Big|_{T, P=P_L} \pi = xk_B T . \quad (20)$$

Tarkastellaan jatkossa oikeaa puolta ja jätetään alaindeksi R pois. Käytetään Maxwellin relaatiota

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T, N} , \quad (21)$$

missä $V = V_0$ on liuottimen tilavuus ja $N = N_0$ liuottimen määrä. Moolitilavuuden v avulla

$$V_0 = \frac{N_0}{N_A} v , \quad (22)$$

joten

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial N_0} \right)_{T, P} = \frac{1}{N_A} v , \quad (23)$$

ja Maxwellin relaatiosta seuraa

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T, N} = \frac{1}{N_A} v . \quad (24)$$

Sijoitetaan aiempaan,

$$\frac{1}{N_A} v \pi = xk_B T \quad (25)$$

$$\Leftrightarrow \pi v = N_A x k_B T = xRT , \quad (26)$$

koska $R = k_B N_A$. Vertaa ideaalikaasuun, $PV = nRT$.

6. (a) The molecular (molar) weight of NaCl is 23 g+35.5 g=58.5 g. The salt content was assumed to be 33 g/l (assuming, as mentioned, that all salt is NaCl), so there are 33/58.5 mol/l = 0.564 mol/l. Each NaCl mol gives two ion mols, so the c in the osmotic pressure formula is ; $R = 8.3143 \text{ J}/(\text{mol K})$, $1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 = (10^{-1}\text{m})^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$,

$$c = 2 \times 0.564 \text{ mol/l} = 1.128 \text{ mol/l} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \pi &= 1.128 \text{ mol}/(10^{-3} \text{ m}^3) 8.3143 \text{ J}/(\text{mol K}) 300 \text{ K} = 281356 \text{ Pa} = \frac{281356 \text{ Pa}}{101.3 \cdot 10^3 \text{ Pa/atm}} \\ &= 27.8 \text{ atm} . \end{aligned} \quad (28)$$

That's very large!

- (b) The membrane area is 1 cm^2 , so when one liter water has passed through, it has traversed distance $1 \text{ l}/(1 \text{ cm}^2) = 1000 \text{ cm} = 10 \text{ m}$. We are doing work against the osmotic pressure (assumed to be constant, as mentioned), so the work is (SI units)

$$W_{\text{rev.osm}} = Fx = PAx = 281356 \text{ Pa } 10^{-4} \text{ m}^2 10 \text{ m} = 281.36 \text{ J} . \quad (29)$$

- (c) Evaporation of 1 liter, about 1 kg, of water takes (heat first to 100 celsius, meaning increase temperature 75 K)

$$W_{\text{evap}} = 4.182 \text{ kJ}/(\text{kgK}) 75 \text{ K } 1 \text{ kg} + 2260 \text{ kJ}/\text{kg} * 1 \text{ kg} \quad (30)$$

$$= 2573.7 \text{ kJ} , \quad (31)$$

so it's a lot more than is needed for reverse osmosis: the ratio is about 9000. Not all the energy is lost, because the evaporated (desalinated) water vapor is condensed to liquid water, giving back some of the energy. Nevertheless, the reverse osmosis sets the limit: One way or the other we must do the work against osmosis, plus some more.