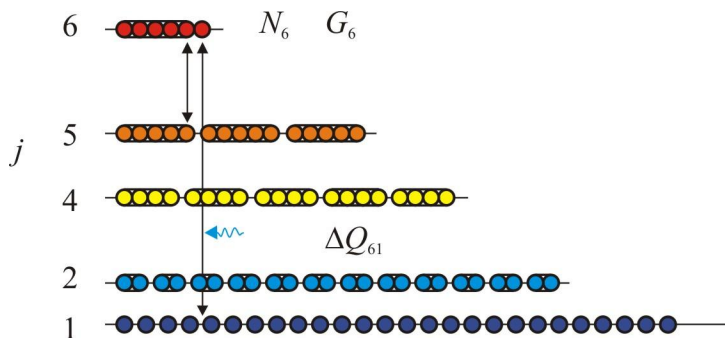


1. Termodynamiikan 2. pääsääntö on keskeisin luonnonlaki.
  - a) Mitä laki sanoo? **Energia virtaa korkeammasta [tilasta] matalampaan mahdollisimman nopeasti.** (2p.)
  - b) Mitä on luonnonvalinta fysiikan käsittein? **Energia virrat valitsevat mekanismit (lajit), jotka nopeimmin tasoittavat energiaerot.** (2p.)
  - c) Mitä tarkoittaa vapaa energia? **Energiaeroa.** (2p.)
  - d) Mitä tarkoittaa affiniteetti? **Energiaeroa.** (2p.)
  - e) Mikä on voima? **Energiaero.** (2p.)

2. Kuvassa näkyy energiatasokaavio, jonka tasoa miehittävät erilaiset molekyyliyt. Tietyllä tasolla olevien molekyylien  $j$  todennäköisyyttä kuvaa lauseke

$$P_j = \frac{\left[ \prod_k N_k \exp\left(\frac{-\Delta G_{jk} + i \Delta Q_{jk}}{RT}\right) \right]^{N_j}}{N_j!}$$



- a) Mitä tarkoittaa  $N_j$ ? **Molekyylien  $j$  lukumäärää.** (1p.)
- b) Mitä tarkoittaa  $N_k$ ? **Molekyylien  $k$  lukumäärää, jotka ovat molekyylin  $j$  lähtöaineita.** (1p.)
- c) Miksi lausekkeessa on tulo  $\prod_k$ ? **Sillä jos yksikin lähtöaine  $k$  puuttuu täysin, niin tuotetta  $j$  ei saada.  $P_j = 0$ .** (1p.)
- d) Mitä tarkoittaa  $\Delta G_{jk}$ ? **Lähtöaineiden  $k$  ja tuotteiden  $j$  välistä potentiaalienergiaeroa.** (1p.)
- e) Mitä tarkoittaa  $\Delta Q_{jk}$ ? **Reaktioon  $jk$  kytkeytyvää ulkoista energiaa.** (1p.)
- f) Kirjoita  $P_j$ :n logaritmin lauseke käyttäen määritelmää  $\mu_j = RT \ln[N_j \exp(G_j/RT)]$  ja  $\ln N_j! = N_j \ln N_j - N_j$  (1p.)

$$\ln P_j = \frac{1}{RT} \sum_{j=1} N_j \left[ \sum_k \mu_k - \mu_j + \Delta Q_{jk} + RT \right]$$

3. Alla oleva lause on nk. kasvan entropian periaate liikeyhtälön muodossa

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{j=1} \frac{dN_j}{dt} \left[ \sum_k \mu_k - \mu_j + i \Delta Q_{jk} \right]$$

- a) Mitä on entropia  $S$  todennäköisyyden  $P$  avulla lausuttuna?  **$S = R \ln P$ .** (1p.)
- b) Miten  $dS/dt$  yhtälöstä saadaan energianvirtauksen lauseke? **Kerrotaan lämpötilalla** (2p.)

$$T \frac{dS}{dt} = \sum_{j,k} \frac{dN_j}{dt} \left[ -\Delta \mu_{jk} + i \Delta Q_{jk} \right]$$

- c) Mikä termi tarkoittaa saamassasi lausekkeessa vapaata energiaa (siis voimaa)? **Hakasulku termi, jossa on lähtöaineiden ja tuotteiden potentiaalienergiaero sekä ulkoa reaktioon kytkeytyvä energia.** (1p.)
- d) Mikä termi tarkoittaa virtausta (ts. populaation muutosta).  **$dN_j/dt$**  (1p.)
- e) Mikä aiheuttaa virtauksen? **Vapaa energia. Virtaus on verrannollinen vapaa energiaan  $dN_j/dt = -\sum_k dN_k/dt = \sigma_{jk} [\sum_k \mu_k - \mu_j + i \Delta Q_{jk}] / RT$**  (1p.)
- f) Milloin nettoenergiavirta järjestelmään on nolla? **Kun järjestelmä on tasapainossa ympäristönsä kanssa, hakasulkutermi on nolla. Silloin tasapainopitoisuus on  $N_j = \prod N_k = \prod \exp[-(\Delta G_{jk} + i \Delta Q_{jk}) / RT]$**  (1p.)