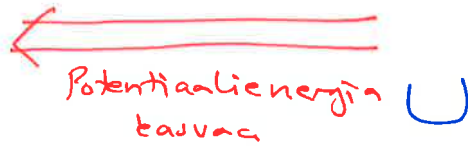
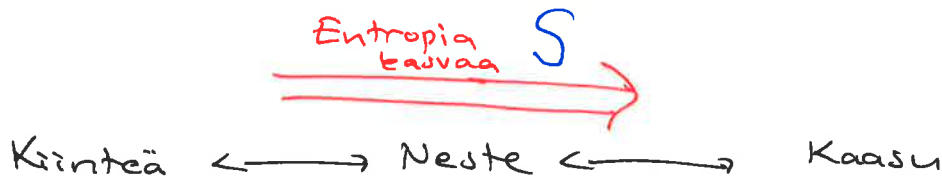


Olamuodonmuutokset



Molekyylien/atomien/ionien väliset vuorovaikutukset

Potentiaalienergian ja entropian välistä kilpailua kuvaa

Gibbsin vapaa energia

$$G = U + PV - TS$$

↑ pot. energia (ei välittä) ↑ lämpötila ↑ entropia

Periaate: systeemi pyrkii minimoimaan Gibbsin vapaa energia.

Kiinteä olomuoto: U suuri ja negatiivinen, S pieni

- Kaasu/Neste: U pieni, S suuri

Olamuodon muutokseen liittyy siis potentiaalin ΔU ja entropian ΔS muutoksia.

Tasapainossa $\Delta G = \Delta U - T\Delta S = 0$

Jos ngt T kasvaa \rightarrow entropian muutos dominoi
 \rightarrow ~~kat~~ systeemi valitsee entropian
 \rightarrow systeemi siirtyy neste/kaasu faasiin.

Jos T laskee \rightarrow G :n minimoimiseksi systeemi tekee ΔU :n suureksi \rightarrow kiinteä faasi

Sulamislämpötilassa T siis:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S = 0 \Rightarrow$$

$$T = \frac{\Delta U}{\Delta S}$$

kiinteän olomuodon
kiderakenteen menettä-
misen aiheuttama
potentiaalienergian
muutos

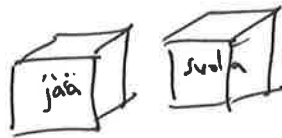
nestefaasiin siirtymisen
aiheuttama entropian
muutos.

Kysymys: miksi suolaamme teitä?

- suola laskee veden sulamislämpötilaa $T \rightarrow T' < T$.

- miksi?

Kiinteässä olomuodossa jäi ja suola eivät sekoitu



→ suolan lisäys ei vaihda
kiinteän olomuodon
entropiaan $S_{\text{kiinteä}}$

Nestefaasissa suola on liuenneet veteen



→ nestefaasin entropia
suurempi kuin veden
yksiinään.

→ S_{neste} suurempi

⇒ Sulamiseen liittyy entropiamuutos $\Delta S'$
suurempi, jos suola voi liueta veteen

⇒ kriittinen sulamislämpötila $T' = \frac{\Delta U}{\Delta S'} < \frac{\Delta U}{\Delta S} = T$.

⇒ sulamislämpötila laskee.

Sama pätee myös muille vesiliukoisille epäpuhtauksille
→ entropian kasvu laskee sulamispistettä.

Kysymys: voitko selittää nyt miksi suola (tai muut
aineet) nostaa kiehumispistettä vedelle?

Esimerkki entropian muutoksesta

1kg jäätä sulaa ja lämpenee luontosalissa.

Entropian muutos?

Alkoon jäät alussa 0°C .

Sulaa $\rightarrow T_0 = \text{vakio} = 273\text{K}$

$$\Rightarrow \Delta S_0 = \frac{\Delta U}{T_0} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Entropian muutoksen määrittelmä} \\ (\text{tilavuus } V = \text{vakio}) \end{array} \right.$$

Jään/veden latenttilämpö $k = 333 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ (sulatuksen vaadittu lämpö)

$$\Rightarrow U = m \cdot k = 333\text{kJ}$$

$$\Rightarrow \Delta S_0 = \frac{333\text{kJ}}{273\text{K}} \approx 1.2 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \quad ; \text{ entropian muutos sulussa (huom: positiivinen!)}$$

Sitten sulanut vesi lämpenee huoneenlämpöön $T_h = 293\text{K}$

Jälleen $ds = \frac{dU}{T}$ mutta nyt T ei ole vakio.

$$\Rightarrow \frac{dS}{dU} = \frac{1}{T} \quad \text{integroidaan}$$

$$\Delta S_i = \int_{U_i}^{U_f} \frac{1}{T} dU$$

muuttujanvaihto

$$U = C_v T \cdot m$$

$$\Rightarrow dU = C_v \cdot m \cdot dT$$

$$= \int_{T_0}^{T_h} \frac{1}{T} C_v m \cdot dT = C_v m \int_{T_0}^{T_h} \frac{1}{T} dT = C_v m \ln \left(\frac{T_h}{T_0} \right)$$

lämpöenergian entropian muutos

$$\approx 4.2 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg}} \cdot 1\text{kg} \cdot \ln \frac{293\text{K}}{273\text{K}}$$

$$= \ln \left(1 + \frac{20\text{K}}{273\text{K}} \right)$$

$$\approx 0.3 \text{ kJ/K}$$

$$\approx \frac{1}{13} \approx 0.08$$

$$\Rightarrow \Delta S_0 = \Delta S_i \approx 1.5 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} = \Delta S_{\text{jää}}$$

Toisaalta huone jäähtyy

\Rightarrow entropian muutos

$$\Delta S_{\text{huone}} = -$$

$$\frac{333\text{kJ} + 20\text{K} \cdot 4.2 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg}} \cdot 1\text{kg}}{293\text{K}}$$

$$293\text{K}$$

lasketun
vakioenergian

$$\approx -1.4 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

\Rightarrow Kokonaisentropian muutos vain $\Delta S_{\text{kok}} = \Delta S_{\text{huone}} + \Delta S_{\text{jää}} = 0.1 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$ (Jos ei tuki positiivinen)

Tilan muuttujat

Olemme tavanneet jo aiemmin liian termodynaamisia tilanmuuttujia, eli muuttujia joilla voidaan kuvata systeemin tilaa:

- Paine P
- Tilavuus V
- Ainemäärä n
- Lämpötila T
- Entropia S
- Gibbsin vapaa energia G
- (Sisä)energia E
- Entalpia H
- Potentiaalienergia U

Mutta - ideaalikaasun kuvaamiseen riittää P, V, T
→ kaikki muut johdannaisuureita

- monimutkaisempiin (reaali)kaasuihin tarvitaan enemmän

Keskeisiä ideaalisia termodynaamisia prosesseja ovat

isobaarinen prosessi	-	$P = \text{vakio}$
isoterminen	-	$T = \text{vakio}$
isokoorinen	-	$V = \text{vakio}$
reversiibeli	-	$S = \text{vakio}$

Kaksi keskeistä muuttujaa, jotka eivät ole tilanmuuttujia (eivät siis kuvaa systeemin tilaa, vaan sitä miten tilaan on päädytty) ovat lämpö Q ja työ W .

Systemin tuotu lämpö

systemin tekemä työ

ei tilanmuuttujia.

Mutta: systeemin energian muutos

$$\Delta E = Q - W$$

↑
tilanmuuttuja

Eli: voimme saavuttaa tietyn systeemin tilan (tietty E) erilaisilla Q ja W yhdistelmillä.

Tarvitsemme vielä yhden keskeisen termodynaamisen prosessin:

adiabaattinen prosessi - $Q = \text{siirretty lämpö} = 0$

Eli adiabattisessa prosessissa systeemiin tai systeemistä pois ei siirry lämpöä, eli $Q = 0$.

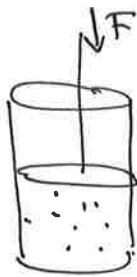
Kaksi keinoa luoda adiabattinen prosessi:

- eristä (hidastaen lämmön siirtoa)
- nopea prosessi (jolloin lämpö ei ehti siirtyä)

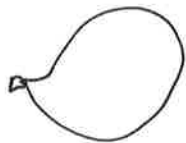
Millaisia prosesseja ovat seuraavat? Eli mitkä tilamuuttajat ~~lämpö tai työ~~ muuttuvat tai ovat suunnilleen vakioita? Siirrytö lämpöä, tehdäkintö työtä?



Bensiinihöyry räjähtää sylinterissä



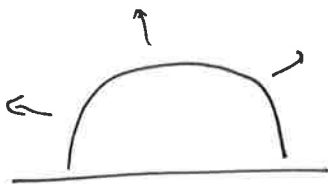
Kaasua puristetaan männällä



Puhalletaan ilmapalloa



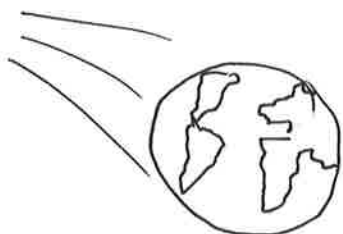
Korkki lennähtää sinapullosta



Pulla kohoaa uunissa

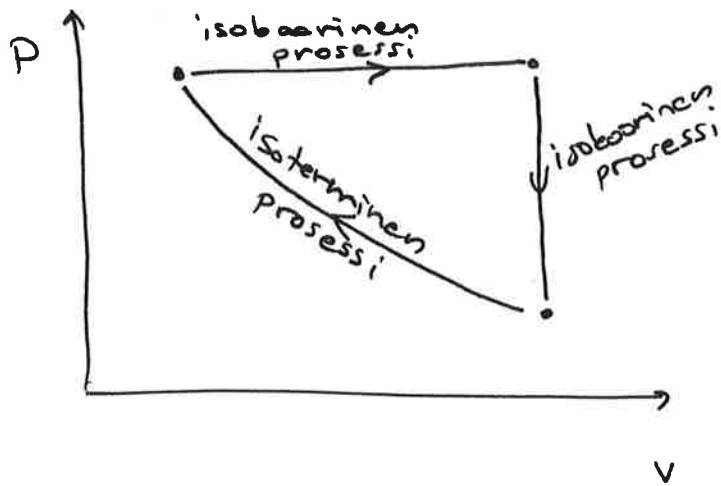


Pullataikina kohoaa pöydällä



Aurinko lämmitteää maapalloa

Termodynaamiset perusprosessit



Isobaarinen prosessi:

$P = \text{vakio}$

$$PV = nRT$$

$$\rightarrow T = \frac{PV}{nR}$$

\Rightarrow

$$\Delta T = \frac{P}{nR} \cdot \Delta V$$

• energian muutos:

$$E = n \cdot C_v \cdot T$$

$$\Rightarrow \Delta E = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

• tehty työ

$$W = P \cdot \Delta V$$

• siirtynyt lämpö:

$$\Delta E = Q - W$$

\Rightarrow

$$Q = \Delta E + W$$

$$= n \cdot C_v \cdot \Delta T + P \cdot \Delta V$$

$$= n \cdot C_v \cdot \frac{P}{nR} \Delta V + P \Delta V$$

$$= n \cdot \frac{d}{2} R \frac{P}{nR} \Delta V + P \Delta V$$

$$= \left(\frac{d}{2} + 1 \right) P \Delta V = Q$$

$$C_v = \frac{d}{2} R$$

Isokoorinen prosessi:

$V = \text{vakio}$

• tehty työ $W = 0$ (koska $\Delta V = 0$)

• $PV = nRT \Rightarrow T = \frac{PV}{nR} \Rightarrow \Delta T = \frac{V}{nR} \Delta P$

• energian muutos $E = nC_V T$

$\Rightarrow \Delta E = nC_V \Delta T$

• siirtynyt lämpö: $\Delta E = Q - W$

$\Rightarrow Q = \Delta E + W$

$= nC_V \Delta T$

$= nC_V \cdot \frac{V}{nR} \Delta P$

$= \frac{d}{2} V \Delta P = Q$

Isotermminen prosessi:

$T = \text{vakio}$

• energian muutos $\Delta E = 0$ (koska $\Delta T = 0$)

• $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} = nRT \cdot \frac{1}{V} \Rightarrow P(V) = nRT \cdot \frac{1}{V}$

• siirtynyt lämpö $\Delta E = Q - W$

$\Rightarrow Q = \Delta E + W = W \Rightarrow Q = W$

• tehty työ:

$W = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$

$= \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{1}{V} dV$

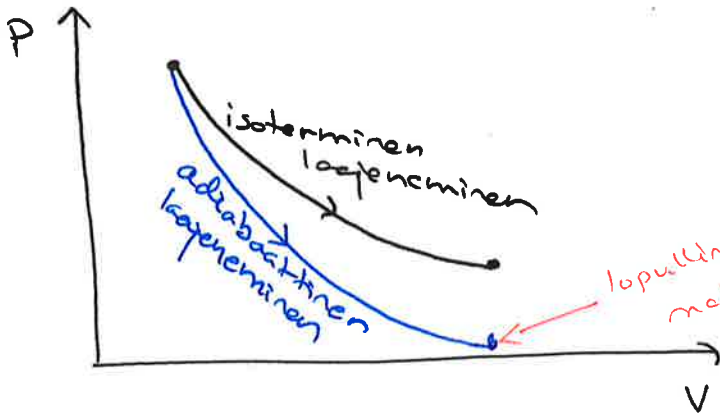
$= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT (\ln V_2 - \ln V_1)$

$= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = W$

Adiabaattinen prosessi : $Q = 0$.

• $PV = nRT$, mutta nyt ongelma että

kätkö P, V, T muuttuvat



lopullinen paine (ja lämpötila) on alhaisempi → energiaa kuluu laajentumisessa mutta korvauslämpöä ei ole tullut.

• voidaan osoittaa, että

$P \cdot V^\gamma = \text{vakio}$

$\gamma = \text{adiabaattivakio}$
 $= \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{2}{d} = \gamma$

Vakion arvon voi laskea väitea alkutilanteesta jos P ja V tiedossa (tarvittaessa voi myös hyödyntää tilanyhtälöä $PV = nRT$)

• tehty työ

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{\alpha}{V^\gamma} dV = \alpha \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV$$

$$= \frac{\alpha}{1-\gamma} \left[V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma} \right] = W$$

• energian muutos

$$\Delta E = Q - W$$

$$\Rightarrow \Delta E = -W$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta E = -W \\ n C_v \Delta T \end{array} \right\} \Delta T = - \frac{W}{n C_v}$$

Adiabaattinen laajeneminen / puristus

Ideaaligaasulle

$$PV = nRT \quad ; \quad E = m \cdot C_v \cdot T$$

molaarinen
lämpökapasiteetti
vakiolämpötilassa

\Rightarrow

$$\Rightarrow T = \frac{E}{mC_v}$$

$$PV = nR \cdot \frac{E}{nC_v} = \frac{R}{C_v} E$$

Nyt laajentuessa/puristuksessa P, V ja E muuttuvat.
Emme voi siis vain erottaa yhtä toisen funktiona.

Tarvitsemme differensiaaleja

$$(P + dP)(V + dV) = \frac{R}{C_v}(E + dE)$$

pieniä muutoksia

Muutosten jälkeenkin on kyseessä ideaaligaasu, joten yhtälön muoto pysyy samana.

\Rightarrow

$$PV + PdV + VdP + \underbrace{dPdV}_{\substack{\text{pieni} \cdot \text{pieni} \\ = \text{häviävän} \\ \text{pieni}}} = \frac{R}{C_v} E + \frac{R}{C_v} dE$$

Uudelleen järjesteltään hieman

$$PV - \frac{R}{C_v} E + PdV + VdP = \frac{R}{C_v} dE$$

ideaaligaasuyhtälö
 $= 0$

$$\Rightarrow PdV + VdP = \frac{R}{C_v} dE$$

$\frac{dQ}{0} - \frac{dW}{P \cdot dV}$

Energia muuttuu dE jos systeemi tekee työtä laajentuessa $dW = +P \cdot dV$ tai jos lämpöä siirryy dQ . Mutta: adiabaattinen prosessi $\Rightarrow dQ = 0$

$$\Rightarrow P \cdot dV + V \cdot dP = -\frac{R}{C_v} P \cdot dV$$

$$\Rightarrow P \left(1 + \frac{R}{C_v}\right) dV = -V \cdot dP$$

$$\underbrace{1 + \frac{R}{\frac{5}{2}R}}_{\substack{1 + \frac{2}{5} \\ = \text{adiabaattivakio } \gamma}} = 1 + \frac{2}{5} = \text{adiabaattivakio } \gamma \text{ (edelliseltä viikolta)}$$

$$\Rightarrow \gamma P dV = -V \cdot dP \quad | : PV$$

$$\Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} \quad | \text{ integroidaan}$$

$$\Rightarrow \int \gamma \frac{1}{V} dV = - \int \frac{dP}{P} + C \quad \leftarrow \text{ jokin integroimisvakio}$$

$$\Rightarrow \gamma \ln V = -\ln P + C$$

$$\Rightarrow \ln V^\gamma + \ln P = C$$

$$\Rightarrow \ln P \cdot V^\gamma = C$$

$$\Rightarrow P \cdot V^\gamma = e^C = C' = \text{jokin vakio.}$$

Eli adiabaattiselle laajentumiselle / puristumiselle
 $PV^\gamma = \text{vakio.} \quad ; \quad \gamma = 1 + \frac{2}{d}.$

