



Aalto University
School of Science

PHYS-A0120 Termodynamiikka syksy 2022

Emppu Salonen

Viikko 2: työ ja termodynamiikan 1. pääsääntö

maanantai 31.10. ja keskiviikko 2.11.



Aalto University
School of Science

“Wherever mechanical force is expended,
an exact equivalent of heat is always
obtained.”

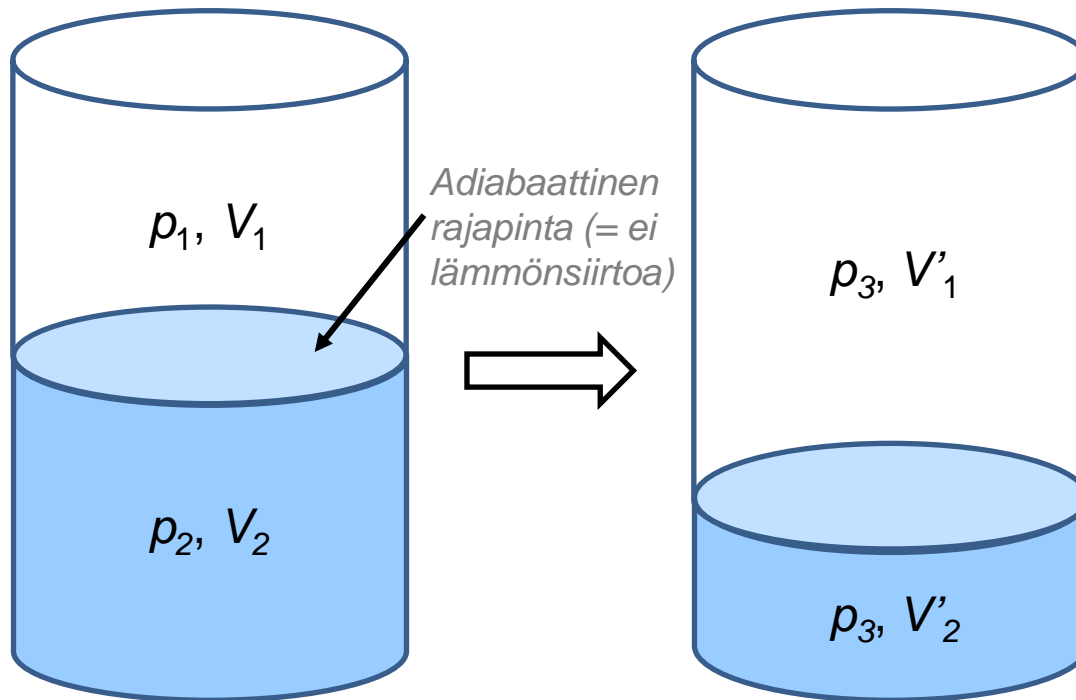
- James P. Joule (1843)



Aiheita tällä viikolla

- 2.1.1 Termodynaaminen työ
- 2.1.2 Muita työn laatuja
- 2.1.3 Termodynamiikan 1. pääsääntö
- 2.2.1 Entalpia
- 2.2.2 Ideaalikaasusta
- 2.2.3 Päälämpökapasiteetit
- 2.2.4 Adiabaattiset prosessit
- 2.2.5 Muita termodynaamisia perusprosesseja

Kaksi kaasusysteemiä



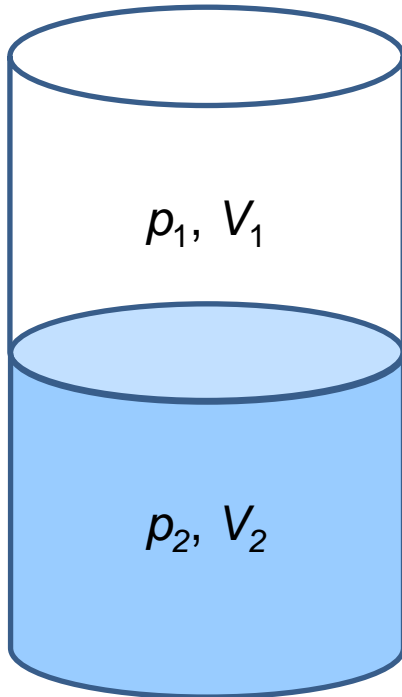
Kaksi säiliön eri osiin suljettua kaasua vuorovaikuttavat johtuen kaasujen tilojen muutoksiin. Kaasujen välillä ei ole hiukkasvaihtoa ja niiden välinen seinä on *adiabaattinen*, estäen lämmönsiirron.

Kaasujen välinen energiansiirto on pelkästään mekaanista **työtä**.

Prosessin huomataan johtavan tilaan, jossa kaasujen paineet ovat samat.

Termodynaamisesta tasapainosta

Termodynaamisessa tasapainossa olevalle suljetulle systeemille:



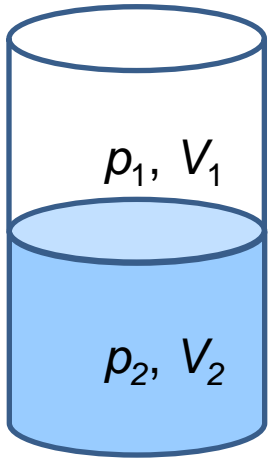
1. Terminen tasapaino. Lämpötila kautta systeemin on tasainen ja sama kuin ympäristön lämpötila.

2. Mekaaninen tasapaino. Systeemin aiheuttama mekaaninen voima on tasainen ja yhtä suuri kuin ympäristön siihen kohdistama voima.

Epätasapaino lämpötilassa johtaa lämmönsiirtoon, mekaaninen epätasapaino työhön systeemin ja ympäristön välillä.

(Termodynaamisen tasapainon määrittäminen näin on jo itsessään selkeä tapa. Kurssin loppupuolella muotoilemme kuitenkin toisen, elegantimman ja yleisemmän, tavan kirjoittaa termodynaamisen tasapainon ehto.)

Termodynaamisesta tasapainosta



Mekaanisessa epätasapainossa on jokin äärellinen kokonaisvoima systeemin ja ympäristön välillä:

- Voimat systeemin sisällä epätasaiset → aallot, turbulenssi jne.
- Tämä puolestaan voi johtaa lämpötilaeroihin systeemin sisällä & systeemin ja ympäristön välillä.

Yleisesti ottaen äärelliset erot lämpötilassa ja mekaanisessa voimassa johtavat epätasapainotiloihin. Näiden suoraviivainen teoreettinen/laskennallinen käsittely on kovin, kovin vaikeaa.

Meidän onneksemme termodynamiikan käsitteistö mahdollistaa ongelmien kiertämisen systeemin ja ympäristön tilojen määrittämisessä varsin ovelalla tavalla.

2.1.1 Termodynaaminen työ

*Osaat määritellä ja selittää termodynamiikan
käsitteet työ ja kvasistaattinen prosessi.*

Mekaaninen työ

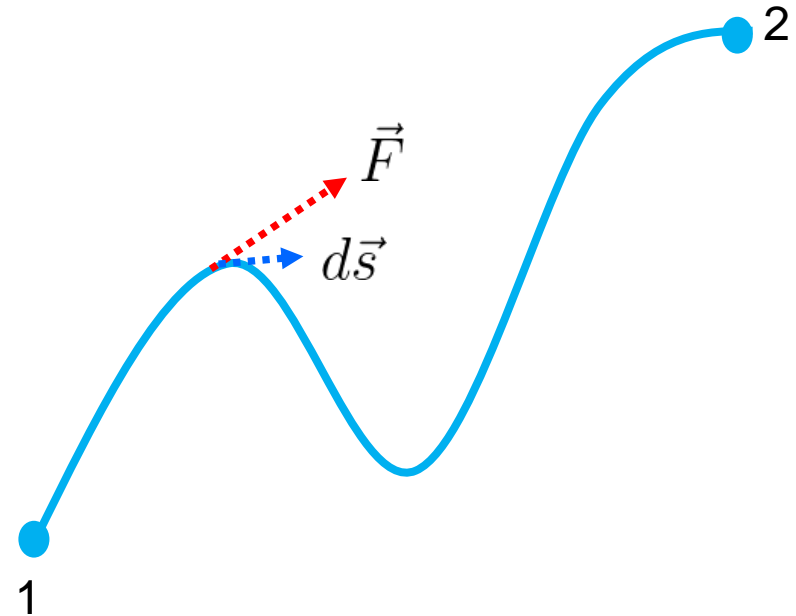
Yleisesti: työ tarkoittaa tarkastellun systeemin energian muutosta ulkoisten voimien vaikutuksesta.

Mekaniikka: työ on kappaleeseen kohdistuvan voiman integraali kuljettua reittiä pitkin (nk. viivaintegraali)

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{s}$$

\vec{F} paikallinen voima reitillä

$d\vec{s}$ reitin infinitesimaalinen viivaelementti

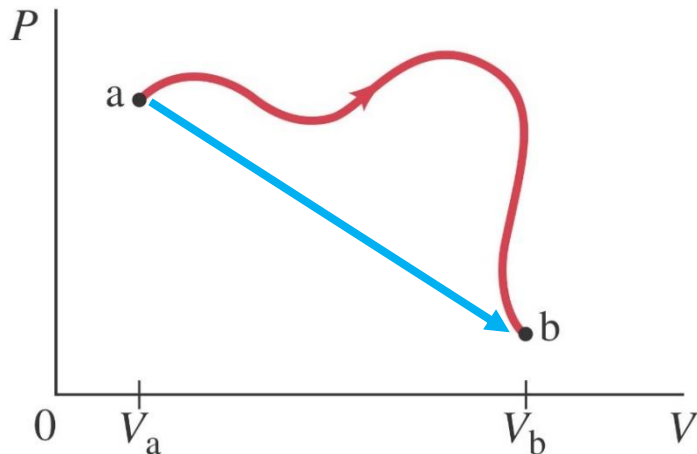


Termodynaaminen työ on tämän käsitteen yleistys sillä oleellisella erolla, että systeemin kineettisen ja potentiaalienergian sijaan se käsittelee sisäenergian muutosta systeemin ja ympäristön välisten makroskooppisten vuorovaikutusten seurauksena.

Kvasistaattinen prosessi

Idealisatio: termodynaamisen prosessin aiheuttavat tekijät (paine-erot, lämpötilaerot jne.) *infinitesimaalisen* pieniä. Tällaista prosessia kutsutaan **kvasistaattiseksi** (“näennäisesti muuttumaton”).

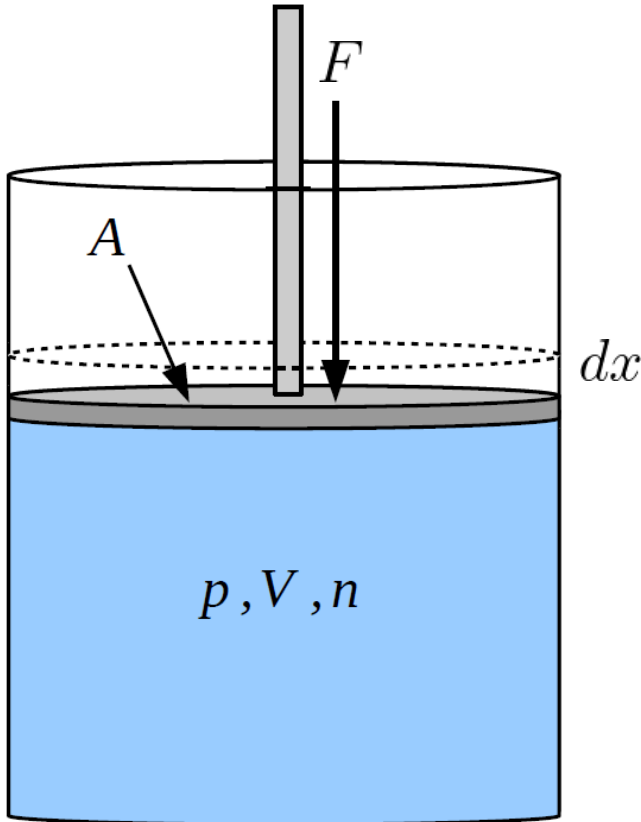
Kvasistaattisessa prosessissa systeemi on aina infinitesimaalisen lähellä tasapainotilaa ja systeemin tila voidaan kuvata prosessin kaikissa vaiheissa tilanmuuttujien avulla.



Todelliset prosessit eivät tietenkään ole kvasistaattisia, mutta huolellisilla järjestelyillä voidaan saavuttaa olosuhteet, jotka vastaavat likimäärin kvasistaattisia prosesseja. Tässä olennaista on, että prosessi tehdään niin hitaasti, että systeemin tasapainottumisen aikaskaala (nk. relaksaatioaika) on hyvin lyhyt verrattuna prosessin eri vaiheiden aikaskaalaan.

Laskennallisten tarkastelujen suhteen kvasistaattiset prosessit ovat äärimmäisen tärkeitä, kuten tulemme näkemään.

Kaasun puristus



Tarkastellaan kaasua, joka on lämpövarannossa suljettu tiiviiseen säiliöön, jonka päässä on *täysin kitkattomasti* liikkuva mäntä, jonka pinta-ala on A .

Kaasuun tehty työ männän infinitesimaalisen pienen siirtymän dx aikana (vrt. mekaniikan työn määritelmä pari diaa aiemmin):

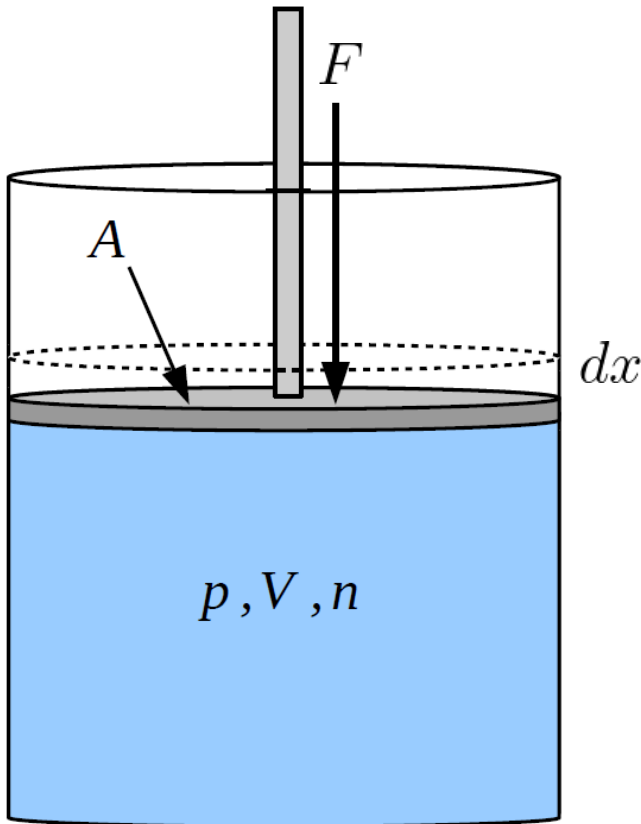
$$F dx = p_F A dx$$

Tässä p_F on paine, joka kohdistuu kaasuun ulkoisen voiman F vuoksi: $p_F = F/A$.

Oletetaan sitten kvasistaattinen prosessi. Eli kaasun tilan muutoksen aiheuttava tekijä, paine-ero männän eri puolin, on vain infinitesimaalisen pieni:

$$p_F = p + dp$$

Kaasun puristus



Tällöin siis

$$Fdx = (p + dp)A dx = pAdx + Adpdx \\ \approx pAdx$$

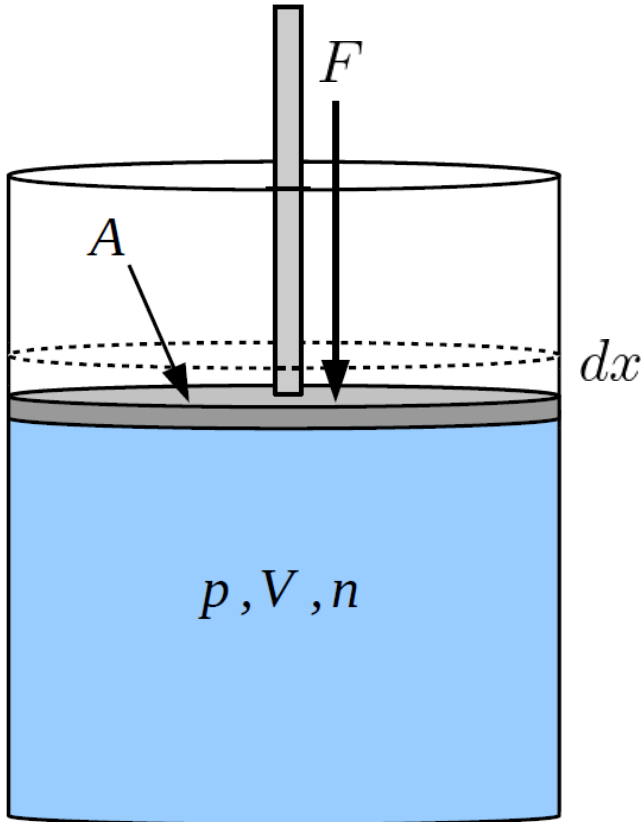
Joissain oppikirjoissa kvasistaattinen prosessi kuvataan vain toteamalla, että paineet männän molemmiin puolin ovat samat (mutta jostain syystä mäntä kuitenkin liikkuu).

Mielestäni yllä oleva tapa on intuitiivisempi; olennaista vain on, että paine-ero on häviävän pieni. You do you.

Joka tapauksessa kaasun tilavuuden muutos on (yllä oletettu, että dx on positiivinen)

$$dV = -Adx$$

Kaasun puristus



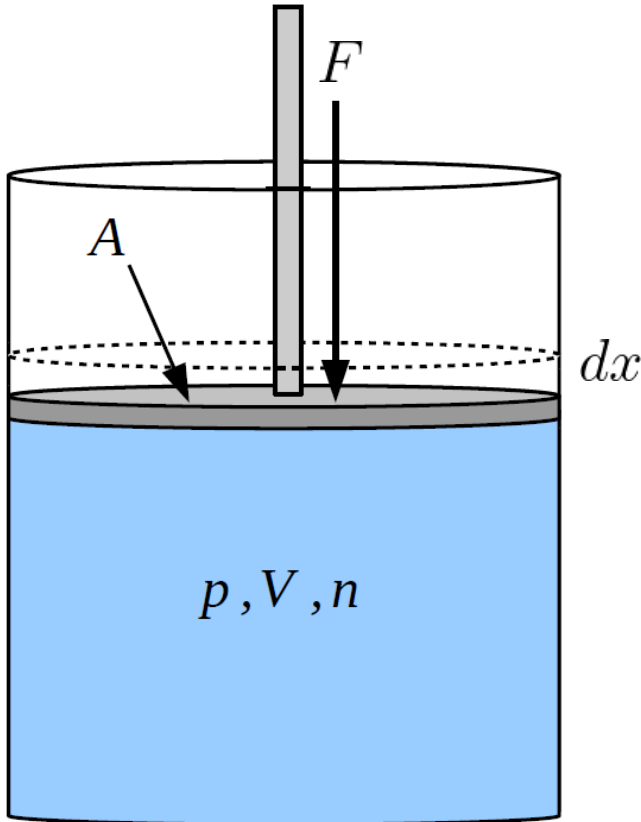
Ja nyt sitten hieman hankala kohta. Termodynamiikan kirjallisuudessa käytetään työn suhteen kahta erilaista merkkikonventiota: joko siten, että systeemin tekemä työ on positiivinen tai että systeemiin tehty työ on positiivinen. Tästä johtuen 1. pääsäännön esitystapa (josta myöhemmin) vaihtelee yhden etumerkin verran. Fysiikka ei kuitenkaan muutu mihinkään, pelkkä notaatio.

Tällä kurssilla seuraamme modernia merkkikonventiota siten, että systeemiin tehty työ on positiivinen.

$$\bar{d}W = pAdx = -pdV$$

Tämä on yleinen muoto termodynaamiselle työlle kvasistaattiselle tilavuuden muutokselle.

Kaasun puristus



Entä vastakkainen tapaus, kun kaasu laajenee ja tekee työtä ympäristöön? Kvasistaattisen tapauksen ehto olisi nyt $p_F = p - dp$, ja tästä seuraava matemaattinen käsittely on sama kuin edellä.

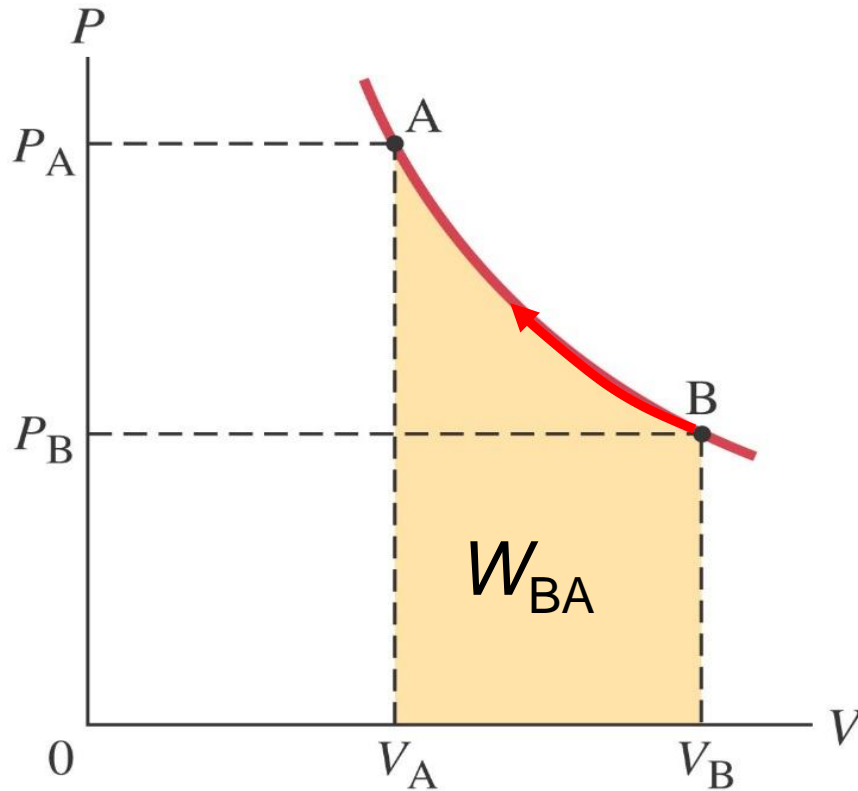
Ja mikä hienointa, koska olemme valinneet tietyn merkkikonvention, saatu työn lauseke on luonnollisesti ihan sama:

$$dW = -pdV$$

Nyt kaasu laajenee (dV positiivinen) ja työn arvo on tosiaan negatiivinen.

On syytä painottaa, että lähdimme liikkeelle tapauksista, jossa kaasua joko puristettiin jollain voimalla tai kaasu laajeni jotain ulkoista painetta vastaan. Kvasistaattisen prosessin tapauksessa päädyimme kuitenkin tilanteeseen, jossa tehty työ kummassa tahansa prosessissa voidaan ilmoittaa **vain ja ainoastaan kaasun tilansuureiden avulla.**

Graafinen esitys



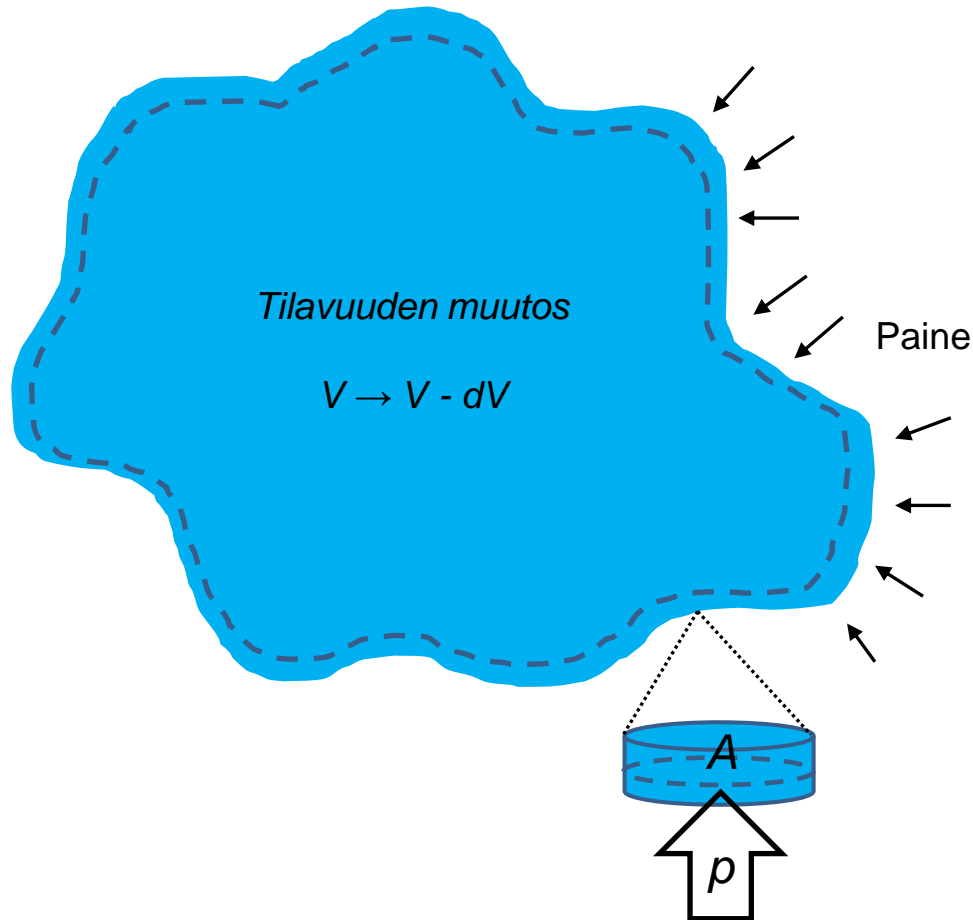
$$W = - \int_A^B p dV$$

Vain mikäli systeemin tilansuureet ovat kautta prosessin hyvin määritellyt (kvasistaattinen prosessi), voidaan systeemin tilan kehitys kuvata esim. käyränä pV -kuvaajassa.

Tällöin työn tehdyn suuruus saa näppärän graafisen esityksen: se on sama kuin prosessin käyrän ja V -akselin väliin jäävä pinta-ala.

Viereisessä kuvaajassa systeemiä puristetaan kasaan (siihen tehdään työtä), joten työn arvo on positiivinen.

Yleisesti tilavuuden muutoksessa

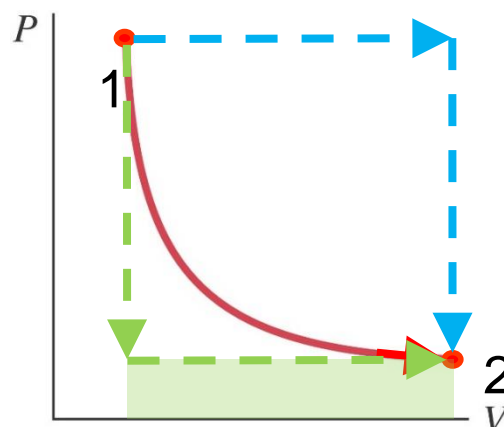
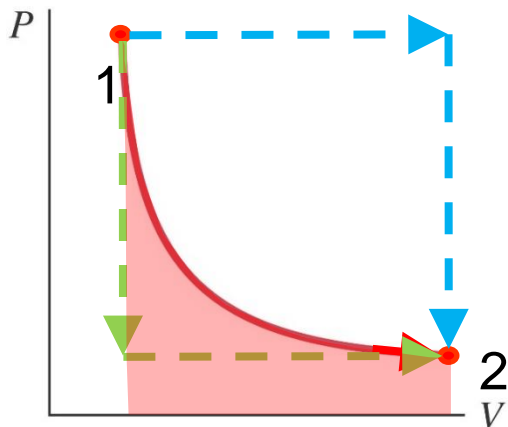
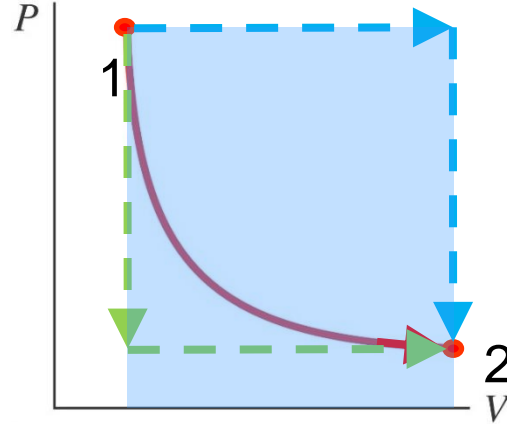
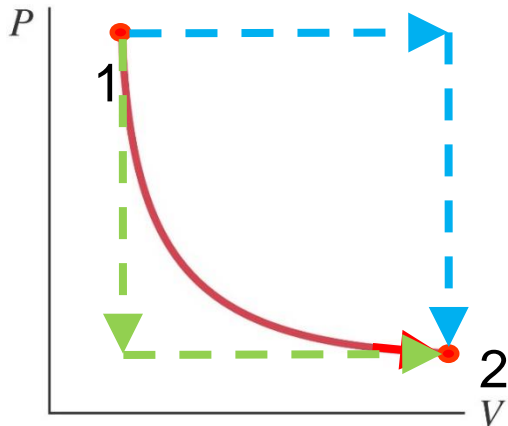


Yleinen tapaus ei ole tämän monimutkaisempi. Työn lauseke on sama, mutta mielivaltaisten pintojen tapauksessa ne voidaan jakaa pieniin infinitesimaalisiin pintaelementteihin, jotka voidaan käsitellä kukin edeltävän mukaisesti. Lopullinen tulos saadaan sitten pintaintegraalina koko pinnan yli.

Emme tee tällaista käsittelyä kurssilla, mutta on varmaankin mielenkiintoista tietää, että saatu tulos ei koskea pelkästään kaasuja säiliössä tms.

Työ ei ole tilansuure

$$W = - \int_A^B p dV$$



Kolme erilaista prosessia saman alku- ja lopputilan tapauksessa.

Jo pelkästään graafisella tulkinnalla nähdään, että tehty työ kussakin prosessissa on selvästi erisuuri kuin muissa.

Koska työ selvästi riippuu valitusta reitistä pV-tasossa, työ ei ole tilansuure.

Ei-kvasistaattiset prosessit

Entä jos prosessi ei olekaan kvasistaattinen (edes likimääräisesti)? Pohditaan tapauksia

1) Kaasua puristetaan paineella p_0 , joka on suurempi kuin kaasun paine p .

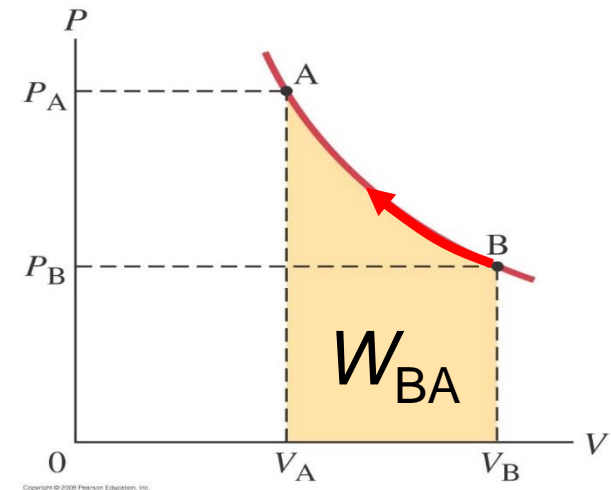
Tällöin selvästi tehty työ tietyn siirtymän dx (= tilavuuden muutoksen dV) tapauksessa on suurempi kuin kvasistaattisessa tapauksessa. Todellisilla kaasuilla on lisäksi ideaalisesta poikkeava viskoosi vaste, joka tekee prosessista entistäkin epätasapainoisemman.

$$dW = -p_0 dV > -pdV$$

2) Kaasu laajenee *hyvin* nopeasti esim. shokkiaallon tai männän nostamisen vaikutuksesta.

Nopea laajeneminen ja täten männän nopea liike yleisesti aiheuttaa kaasun harventuman liikkuvan pinnan läheisyydessä. Voima, jolla kaasu työntää mäntää on pienempi kuin tasapainossa olevan kaasun tapauksessa. Toisin sanoen, kaasun voimasta määritetty mekaaninen (mutta ei termodynaaminen) paine on pienempi kuin kaasun tasapainoarvoa vastaava p .

Tällöin jälleen: $dW > -pdV$



Yhteenveto

Kvasistaattiset prosessit, ei-kvasistaattiset prosessit - aargh! Emppu, mitä ihmettä tästä pitäisi nyt oppia?!

No hyvä, että kysyit. Koko tämän pitkän tarkastelun pointti on se, että termodynaamiseen tilavuuden muutoksen työhön liittyy epäyhtälö

$$dW \geq -pdV$$

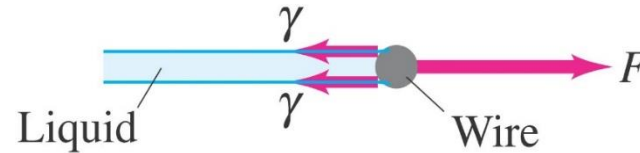
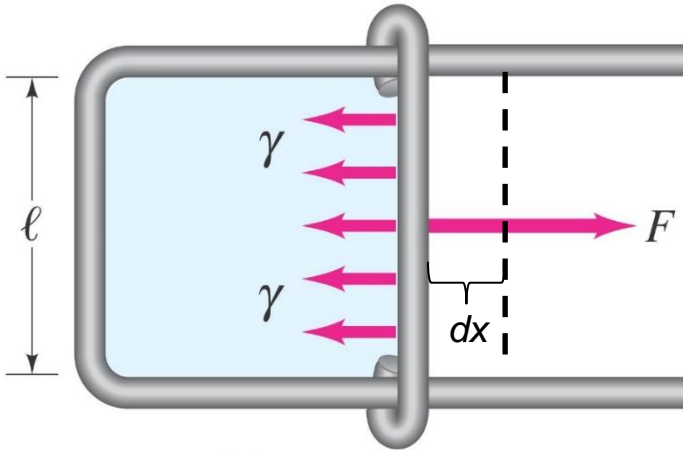
jossa yhtäsuuruus pätee ainoastaan kvasistaattisessa prosessissa. 'Suurempi kuin' liittyy epätasapainoprosesseihin.

Okei. No jos työhön liittyy tuollainen epäyhtälö, niin liittyykö lämpöönkin jonkinlainen epäyhtälö? Ja miten ihmeessä tuollaiset ideaaliset prosessit ovat olennaisia tosielämän kannalta?

Ensiksikin, kyllä, lämpöön itse asiassa liittyy myös epäyhtälö! Ja niin kovin tärkeä se onkin. Toiseksi, osoittautuu, että juuri nämä ideaaliset prosessit ovat keskeisiä termodynaamian sovelluksille. Mutta asia kerrallaan.

2.1.2 Muita työn laatuja

Koejärjestely: pintajännitys



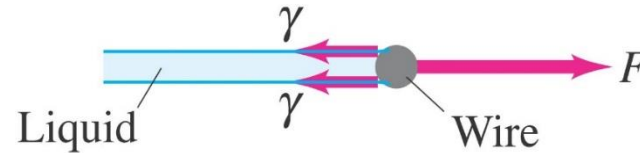
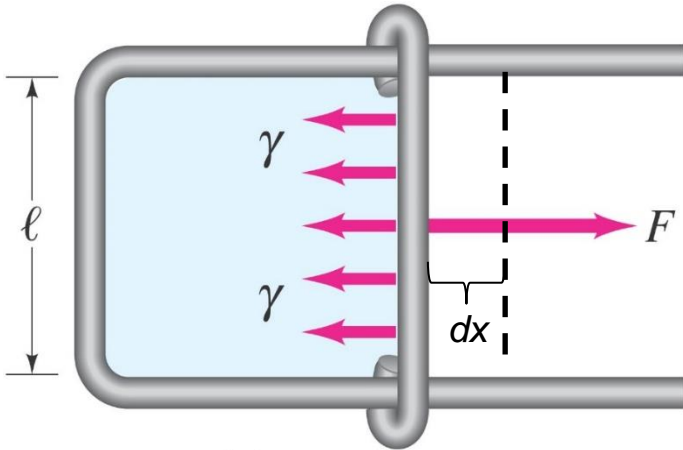
Tarkastellaan sitten täysin toisenlaista systeemi: nestekalvoa, joka on kuvan mukaisessa metallisilmukassa. Silmuan toista sivua voidaan liikuttaa. Toteamme, että voima joka vaaditaan nestekalvon venyttämiseen on verrannollinen liikkuvan sivun pituuteen, $F \propto \ell$.

Voiman verrannollisuuskerroin on jokin käytetylle nesteelle ominainen suure ja merkitään sitä symbolilla γ . Koska meillä on kaksi neste/ilma-rajapintaa, kirjoitamme voiman lausekkeeksi

$$F = 2 \gamma \ell$$

Koska suureen γ yksikkö on N/m ja se liittyy pintoihin, kutsutaan sitä **pintajännitykseksi**.

Koejärjestely: pintajännitys



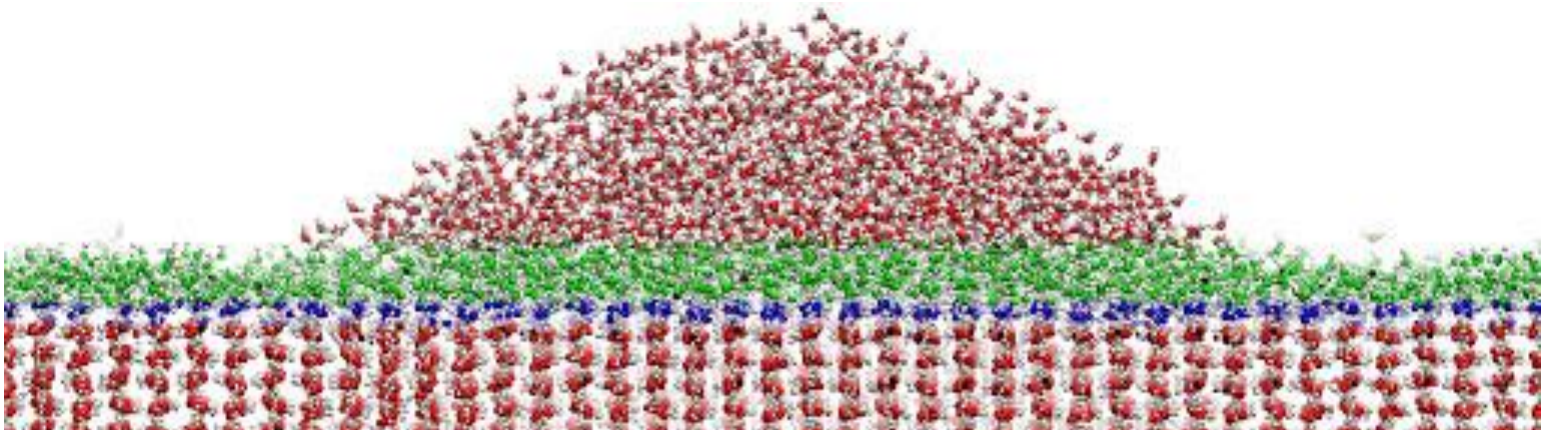
Nyt nestekalvoon venytyksessä tehty työ yhtä neste/ilma-rajapintaa kohden voidaan kirjoittaa (muista meidän merkkikonventiomme!)

$$dW = \frac{1}{2} F dx = \gamma l dx = \gamma dA$$

Jossa siis $l dx$ on nestekalvon pinta-alan muutos, dA .

Pintajännitys

$$dW = \gamma dA$$



<http://gezelterlab.org/>

Pintajännitys/pintaenergia: systeemien välisen rajapinnan yksikköpinta-alan luomiseen vaadittu energia. Tämän “energiasakon” alkuperä on epäsymmetria hiukkasten välisissä vuorovaikutuksissa rajapinnalla (vs. aineen sisällä “bulkissa”).

$$\text{N/m} = \text{J/m}^2$$

Esim. vesi/ilma-rajapinnalle tämä on noin 72 mJ/m² normaalilämpötiloissa.

Työn laatuja (esimerkkejä)

$$-pdV$$

Tilavuuden muutos paineen vaikutuksesta

$$fdL$$

Pituuden muutos jännityksen f vaikutuksesta

$$\gamma dA$$

Pinta-alan muutos pintajännitystä vastaan

$$\phi dq$$

Varauksen siirto sähköstaattisessa potentiaalissa ϕ

Emme tarvitse näitä työn laatuja kurssille kovinkaan paljoa. Mutta listaan niitä tässä, jotta teille jäisi muistijälki siitä, että termodynaaminen työ ei ole aina vain $-pdV$!

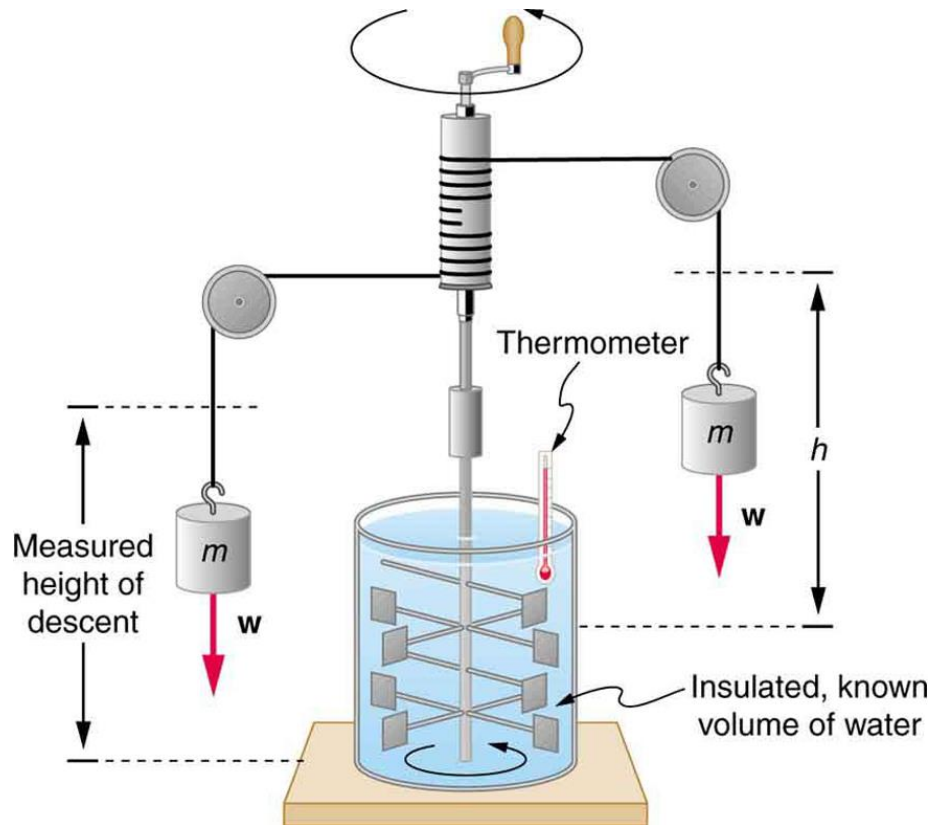
2.1.3 Termodynamiikan 1. pääsääntö

*Osaat matemaattisesti muotoilla ja selittää
termodynamiikan 1. pääsäännön.*

James Prescott Joule (1840-luku)



James P. Joule



Lämpötilan muutos tiettyä energiamäärää kohden oli työn laadusta riippumatta aina sama
→ lämmön mekaaninen ekvivalenssi.

1. pääsääntö

Lämpö ja työ ovat molemmat tapoja muuttaa systeemin sisäenergiaa.
Muotoillaan täten yleinen energian säilymislaki (Helmholtz, 1847)

$$\Delta U = Q + W$$

Differentiaalimuodossa

$$dU = \delta Q + \delta W$$

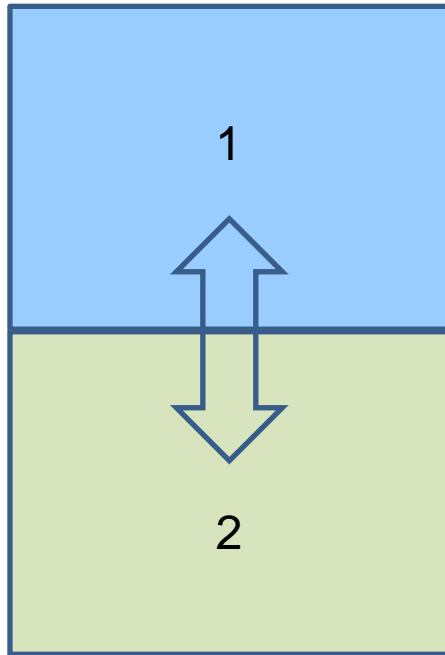
Vielä kerran: lämmön ja työn etumerkit on määritelty niin, että positiivinen lämpö vastaa systeemin vastaanottamaa lämpöä ja positiivinen työ vastaa systeemin tekemää työtä.



Helmholtz oli ensimmäinen, joka esitti yleisen energian säilymisperiaatteen. Samalla sellaisten ilmiöiden kuin sähkö, magnetismi, valo jne. ymmärrettiin kuuluvan tämän universaalin suureen piiriin.

Hermann von Helmholtz (1821-1894)

Eristetty systeemi



$$Q = 0 \quad W = 0 \quad \Rightarrow \Delta U = 0$$

Tarkastellaan kahta osasysteemiä

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

$$\Leftrightarrow \Delta U_1 = -\Delta U_2$$

Energian siirto eristetyn systeemin sisällä on nollasummapeliä. Erityisesti tasapainoaseman määrittämisessä ajatus (osa)systeemin energian minimoitumisesta ei toimi: joko osasysteemi 1 minimoi energiansa tai osasysteemi 2. Kumpikaan ei ole erityisasemassa, joten tämä ajattelu ei toimi.

Eristetyn systeemin tasapainon määrittää siis jokin täysin muu fyysikaalinen periaate.

2.2.1 Entalpia

Osaat määritellä ja selittää termodyynaamisen tilanfunktio entalpian.

Prosessi vakiopainessa

Tarkastellaan termodynaamista prosessia vakiopainessa. Oletetaan $dW = -pdV$

Kirjoitetaan siirtynyt lämpö
1. pääsäännön avulla

$$dU = dQ - pdV \Leftrightarrow dQ = dU + pdV$$

Määritellään sitten **entalpia** $H = U + pV$


Ja kirjoitetaan entalpien kokonaisdifferentiaali

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + V dp$$

Kun paine on vakio $dp = 0$ ja tällöin entalpien kokonaisdifferentiaali saa muodon

$$dH = dU + pdV$$

Vertaamalla tätä yllä olevaan lämmön lausekkeeseen todetaan, että juuri tässä erikoistapauksessa entalpien muutos ja lämpö ovat samat.



Entalpiian tulkintaa

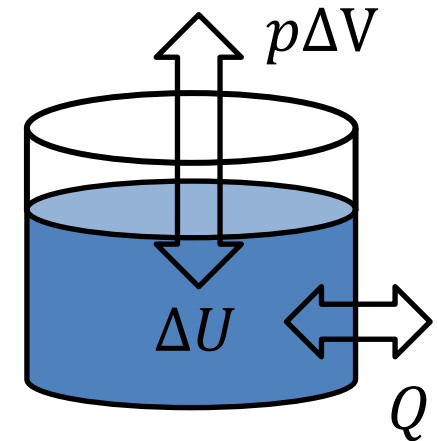
Kun systeemi on vakioaineessa, prosessissa vaihtunut lämpö on siis sama kuin entalpiian muutos. Todetaan, että kaikkeen lämmönsiirtoon näissä olosuhteissa liittyy työ, jonka systeemi joutuu laajetessaan tekemään, kun sen lämpötila kasvaa. Toisaalta, jos systeemi jäähtyy, ympäristö tekee puolestaan systeemiin työtä.

Kummassakin tapauksessa entalpiian muutos, siirtynyt lämpö, on eri suuri kuin systeemin sisäenergian muutos. Lämmityksessä systeemin sisäenergian muutos on pienempi kuin vastaanotettu lämpö (työ on ikään kuin "sakko"), kun taas systeemin jäähtyessä siirtynyt lämpö on suurempi kuin sisäenergian muutos (työ on "bonus").

Pohjimmiltaan entalpia on apuneuvo, energiafunktio, joka kertoo meille kuinka suuri on vakioaineessa tapahtuneessa termodynaamisessa prosessissa siirtynyt lämpö. Johtuen tällaisten tarkastelujen yleisyydestä, on katsottu käteväksi määritellä tällainen apufunktio - sekä jostain syystä antaa sille kryptinen nimi...

Usein myös esim. olomuodon muutoksiin liittyvät lämmöt (latentit lämmöt) ilmoitetaan sen-ja-sen muutoksen entalpiana. Näin voi tehdä, koska olomuodon muutokset tapahtuvat aina vakioaineessa.

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$



Entalpiian tulkintaa

Toinen näkökulma entalpiaan: jos sisäenergia voidaan mieltää energiaksi, joka tarvitaan systeemin luomiseen jossain annetussa tilavuudessa, entalpia voidaan puolestaan mieltää energiaksi, joka vaaditaan systeemin luomiseen ympäristössä, jonka paine on p .

Systeemin luomisen voi ajatella siten tapahtuvan kahdessa vaiheessa: 1) luodaan tilavuus V ulkoisessa paineessa p (tehty työ suuruudeltaan $p\Delta V$); ja 2) luodaan systeemi atomi atomilta tähän tilavuuteen niin, että se on mekaanisessa tasapainossa ympäristön kanssa (sisäenergia muutos ΔU).

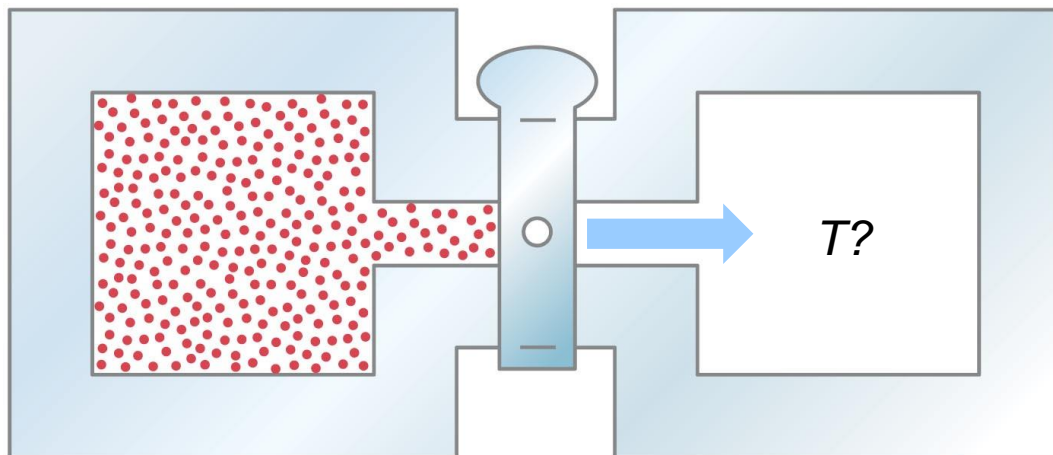


*Kuva Daniel V. Schroederin kirjasta
An Introduction to Thermal Physics*

2.2.2 Ideaalikaasusta

Osaat esittää ja selittää klassisen termodynamiikan määritelmän ideaalikaasulle.

Joulen koe (1845)

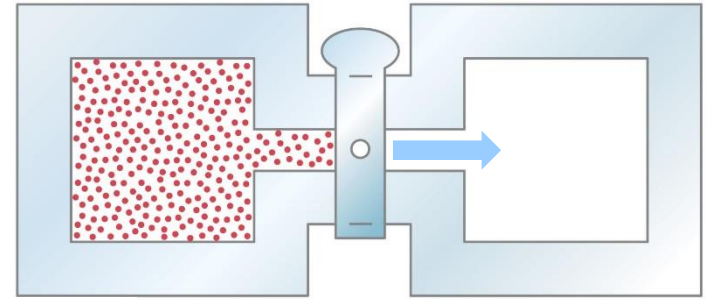


*Kaasun vapaa laajeneminen
($W = 0$) lämpöeristetyssä
kammiossa ($Q = 0$)*

$$\Delta U(V, T) = 0$$

Alhaisessa paineessa kaasulla ei havaittavaa muutosta lämpötilassa. Ideaalikaasulle määrittelemme, että yllä olevassa tapauksessa lämpötilan muutos on täsmälleen $\Delta T = 0$.

Ideaalikaasun vapaa laajeneminen



Ainemäärä on vakio. Valitaan $U = U(T, V)$

Tällöin sisäenergian muutos on

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

lämpötila ei muutu, joten $dT = 0$

Koska $dV \neq 0$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

Vastaavalla tavalla voidaan osoittaa

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$$

Kahden muuttujan funktion kokonaisdifferentiaali

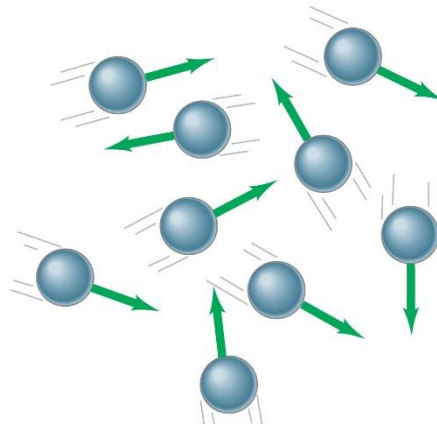
$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

Ideaalikaasun (klassinen) määritelmä

- 1) Noudattaa tilanyhtälöä
- 2) Sisäenergia on *vain* ainemäärän ja lämpötilan funktio

$$pV = nRT$$

$$U = U(n, T)$$



2.2.3 Päälämpökapasiteetit

Kokeellisia arvoja kaasuille ($T = 15^{\circ}\text{C}$)

Kaasu	Ominaislämpö (kJ/kg·K)		Molaarinen ominaislämpö (J/mol·K)	
	c_v	c_p	c_v	c_p
He	3,14	4,81	12,47	20,80
Ne	0,62	1,03	12,47	20,80
N ₂	0,74	1,04	20,76	29,09
O ₂	0,65	0,91	21,06	29,43
CO ₂	0,64	0,83	28,46	36,96
H ₂ O (100°C)	1,46	2,02	25,95	34,32

Jos tarkastelemme kaasujen massakohtaisia ominaislämpöjä, emme näe mitään erikoista trendiä. Arvot ovat mitä ovat.

Sen sijaan molaariset ominaislämmöt ovat kovinkin kiinnostavia: samanlaisilla kaasuilla (yksi-, kaksi- tai kolmiatomiset molekyylit) arvot ovat kovinkin samanlaisia.

Tästä syystä keskitämme kaasujen tapauksessa mielenkiintomme juuri molaarisiin ominaislämpöihin.

Lämpö

Prosessissa siirtynyt lämpö

$$\dot{d}Q = dU + pdV$$

Yksinkertaiselle aineelle

$$U = U(T, V)$$

“Yksinkertainen aine”
tarkoittaa siis sitä, että
systeemin termodynaaminen
tila voidaan kuvata pienellä
määrällä tilanmuuttujia
(kaasut, tavalliset nesteet
jne.)

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Sijoitetaan tämä yllinnä olevaan yhtälöön

$$\begin{aligned} \dot{d}Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \end{aligned}$$

Lämpökapasiteetti

$$C = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}$$

C on siis systeemin lämpökapasiteetti, ei ominaislämpö.

Vakiotilavuudessa ($dV = 0$)

$$C_V = nc_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

↑
molaarinen ominaislämpö vakiotilavuudessa

Tämä tulos on yleinen sillä oletuksella, että ainoa systeemiin liittyvä työ on tilavuuden muutokseen liittyvää työtä ($-pdV$). Jos systeemiin liittyisi muita työn laatuja, näihin liittyvät yleistetyt siirtymät tulisi myös pitää vakioina, kuten V edellä. Tällöin lämpökapasiteetti olisi yksikäsitteinen.

Lämpökapasiteetti

Vakiopaineessa

$$C_p = nc_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

ideaalikaasulle
= 0

$$V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

Tämä kaava on vielä yleinen tulos!

Ideaalikaasun lämpökapasiteetti vakiopaineessa $C_p = nc_V + nR$

Molaarisille ominaislämmöille saadaan siis ($c_p = C_p/n$)

$$c_p - c_V = R$$

Yleisesti $c_p > c_V$, koska isobaarisessa prosessissa lämpöä vastaanottava systeemi joutuu tekemään työtä laajentuessaan (jotta paine-ero systeemin ja ympäristön välillä tasapainottuu). Tiiviin aineen systeemeille (nesteet, kiinteät) ero on tyypillisesti kuitenkin hyvin pieni.

Kokeellisia arvoja ($T = 15^\circ\text{C}$)

Kaasu	Ominaislämpö (kJ/kg·K)		Molaarinen ominaislämpö (J/mol·K)		$c_p - c_v$
	c_v	c_p	c_v	c_p	(J/mol·K)
He	3,14	4,81	12,47	20,80	8,33
Ne	0,62	1,03	12,47	20,80	8,33
N ₂	0,74	1,04	20,76	29,09	8,33
O ₂	0,65	0,91	21,06	29,43	8,37
CO ₂	0,64	0,83	28,46	36,96	8,50
H ₂ O (100°C)	1,46	2,02	25,95	34,32	8,37

$$R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Kokeelliset tulokset antavat hyvin paljon saman eron ominaislämmöille kuin ideaalikaasulle laskemamme tulos!

Kokeellisia arvoja ($T = 15^\circ\text{C}$)

Kaasu	Ominaislämpö (kJ/kg·K)		Molaarinen ominaislämpö (J/mol·K)	
	c_v	c_p	c_v	c_p
He	3,14	4,81	12,47	20,80
Ne	0,62	1,03	12,47	20,80
N ₂	0,74	1,04	20,76	29,09
O ₂	0,65	0,91	21,06	29,43
CO ₂	0,64	0,83	28,46	36,96
H ₂ O (100°C)	1,46	2,02	25,95	34,32

$$3/2 R = 12,47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$5/2 R = 20,79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$7/2 R = 29,10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Toinen havainto: kokeelliset ominaislämmöt ovat kovin lähellä jollain puoliluvulla kerrotun kaasuvakion R arvoja.

Tästä lisää monisteessa, joka löytyy *Luennot ja esitehtävät* –sivulla MyCossa tämän viikon kohdalta.

Lämpötilariippuvuus

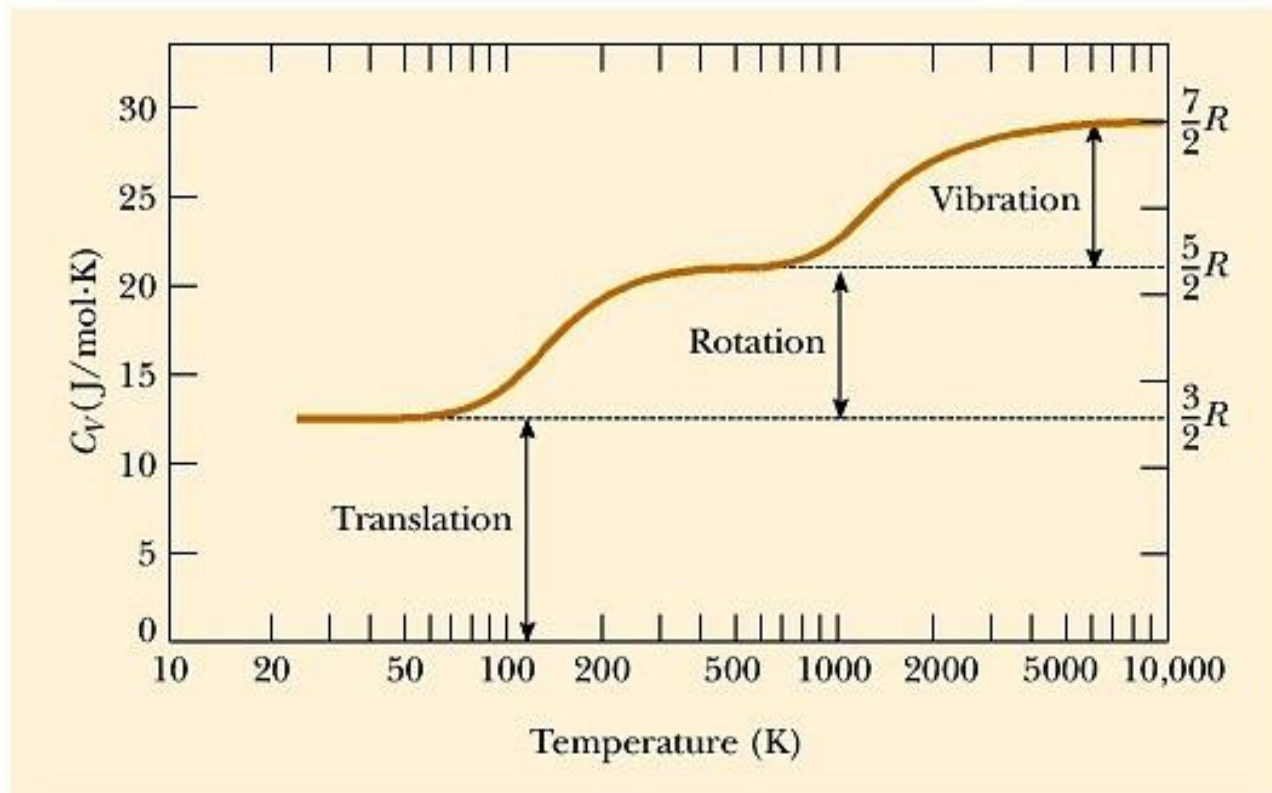


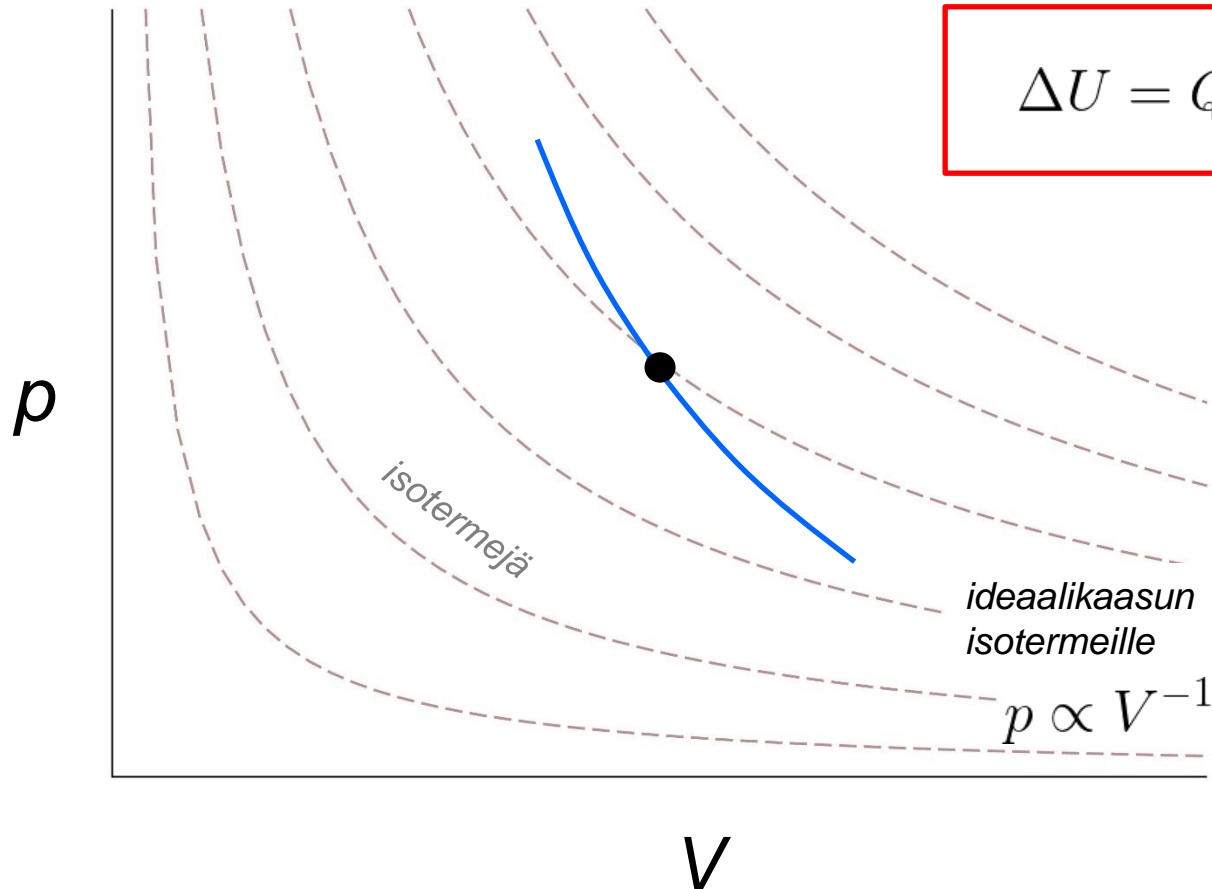
Figure 21.7 The molar specific heat of hydrogen as a function of temperature. The horizontal scale is logarithmic. Note that hydrogen liquefies at 20 K.

Katso edellisellä sivulla mainittu moniste [Luennot ja esitehtävät](#) -sivulta MyCossa!

2.2.4 Adiabaattiset prosessit

*Osaat laskea tehdyn työn ideaalikaasun
adiabaattisessa prosessissa.*

Adiabaattinen prosessi, $Q = 0$

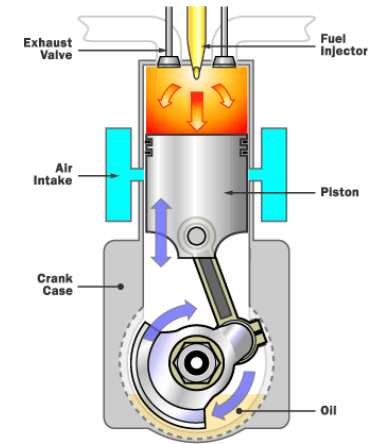
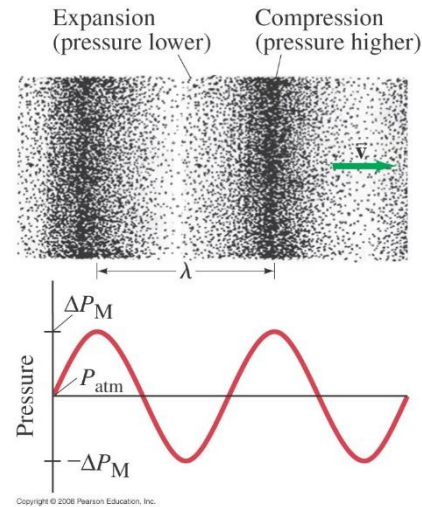
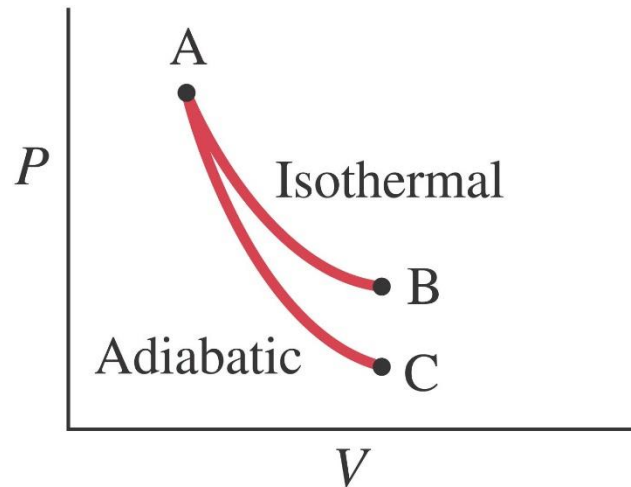


$$\Delta U = Q - W = -W$$

Koska adiabaattisessa prosessissa ei ole lämmönsiirtoa, systeemin lämpötila muuttuu tehdyn työn johdosta.

Graafisesti: adiabaatit ovat jyrkempiä käyriä kuin isotermit.

Milloin prosessi on adiabaattinen?



- Systemi on hyvin lämpöeristetty
- Tutkittu prosessi on hyvin nopea, jolloin lämmönsiirtoa ei ehdi tapahtua merkittävässä määrin

Suhteellista! Prosessin kesto vs. Q samassa ajassa

Ideaalikaasun adiabaattinen tilanyhtälö

Kohdassa 2.2.3 johdetun
lämmön mukaisesti

$$dQ = nc_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV = 0$$

$$\Leftrightarrow nc_V dT = -pdV$$

$$\Leftrightarrow nc_V dT = -nRT \frac{dV}{V}$$

$$\Leftrightarrow \frac{dT}{T} = - \left(\frac{R}{c_V} \right) \frac{dV}{V}$$

= 0 ideaalikaasulle

adiabaattisessa
prosessissa

$$dQ = 0$$

Lämpötila ja sen muutos dT on
eroteltu nyt yhtälössä eri puolelle kuin
tilavuus ja sen muutos dV

Ideaalikaasun adiabaattinen tilanyhtälö

$$\Leftrightarrow \frac{dT}{T} = - \left(\frac{c_p - c_V}{c_V} \right) \frac{dV}{V}$$

Koska ideaalikaasulle $c_p - c_V = R$

$$\Leftrightarrow \frac{dT}{T} = (1 - \gamma) \left(\frac{dV}{V} \right)$$

Määrittelemme
adiabaattikertoimen $\gamma = \frac{c_p}{c_V}$

Integroidaan tilasta 1 tilaan 2 puolittain (vasemmalla lämpötilan suhteen, oikealla tilavuuden suhteen).

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = (1 - \gamma) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Ideaalikaasun adiabaattinen tilanyhtälö

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} \right]$$

Ettekijä viety sisälle logaritmiin

$$\Leftrightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \text{vakio!}$$

Ideaalikaasun tilanyhtälön avulla

$$\left. \begin{array}{l} pV^\gamma \\ T^\gamma p^{1-\gamma} \end{array} \right\} \text{myös vakioita}$$

Nämä ovat eri muotoja ideaalikaasun adiabaattiselle tilanyhtälölle. Sopiva muoto valitaan tarkastellun ongelman mukaan.

Huomaa, että adiabaatilla nämä tilanyhtälöt JA ideaalikaasun tilanyhtälö ovat kaikki voimassa.

Kokeellisia arvoja ($T = 15^{\circ}\text{C}$)

Kaasu	Ominaislämpö (kJ/kg·K)		Molaarinen ominaislämpö (J/mol·K)		$c_p - c_v$ (J/mol·K)	γ = c_p/c_v
	c_v	c_p	c_v	c_p		
He	3,14	4,81	12,47	20,80	8,33	1,67
Ne	0,62	1,03	12,47	20,80	8,33	1,67
N ₂	0,74	1,04	20,76	29,09	8,33	1,40
O ₂	0,65	0,91	21,06	29,43	8,37	1,40
CO ₂	0,64	0,83	28,46	36,96	8,50	1,30
H ₂ O (100°C)	1,46	2,02	25,95	34,32	8,37	1,32



Aalto University
School of Science

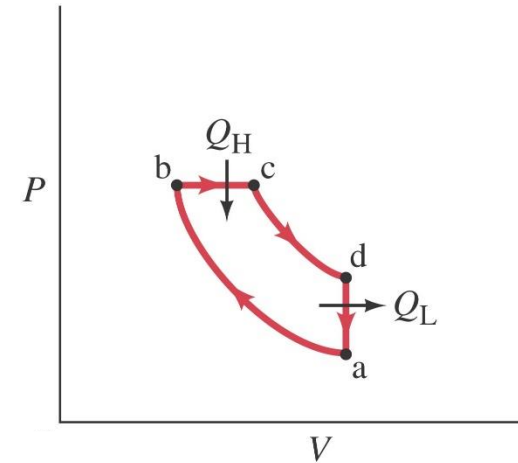
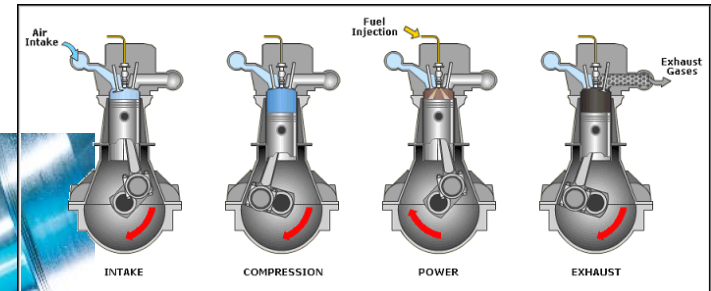
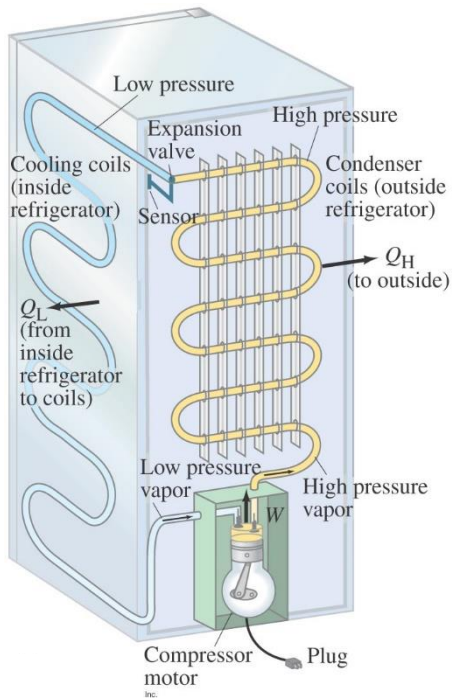
2.2.5 Muita termodynamiikan perusprosesseja

*Osaat laskea tehdyn työn ja siirtyneen lämmön
ideaalikaasun yksinkertaisissa termodynaamisissa
prosesseissa (isokoorinen, isobaarinen ja isoterminen)*



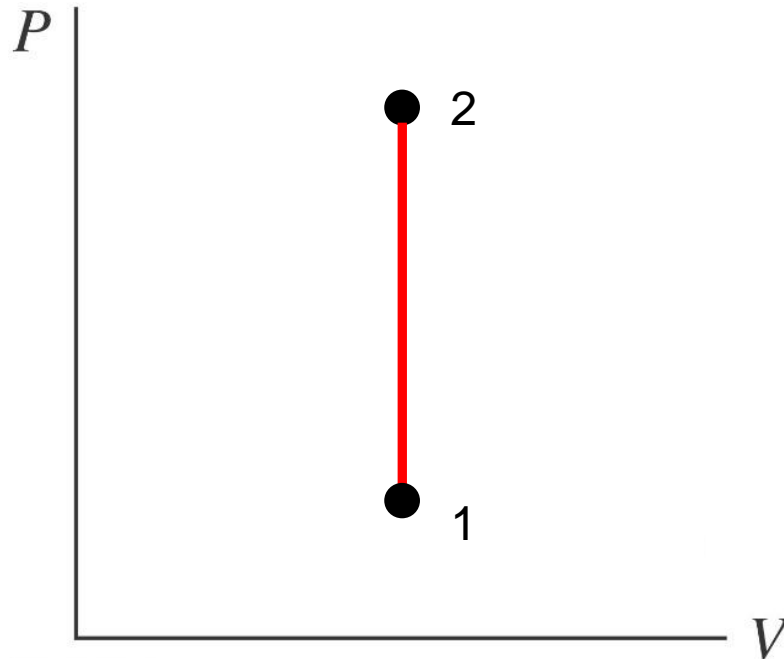
Aalto University
School of Science

Termodynaamisia prosesseja



Isokoorinen prosessi

Myös: isovoluminen prosessi



Määritä prosessissa $1 \rightarrow 2$
tehty työ W ja siirtynyt lämpö Q

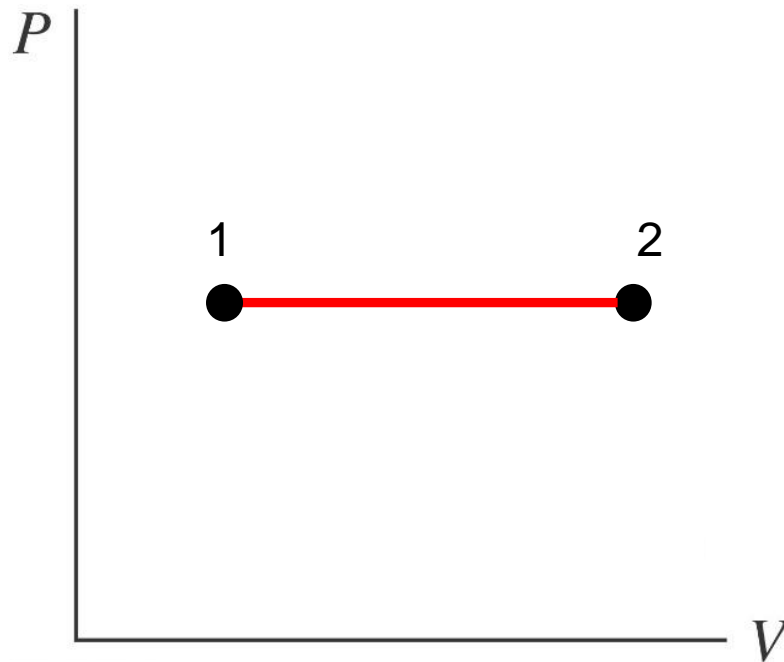
$$W = 0$$

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} n c_V dT$$

Tuntemalla ominaislämmön
lämpötilariippuvuus sekä alku- ja
lopputilojen lämpötilat (tilanyhtälö!)
voidaan lämpö laskea yllä olevasta
integraalista.

Isobaarinen prosessi

Määritä prosessissa $1 \rightarrow 2$
tehty työ W ja siirtynyt lämpö Q



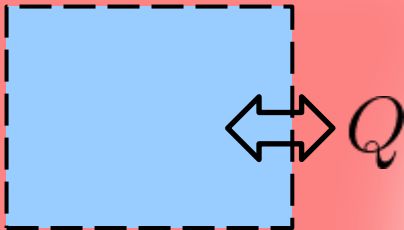
$$W = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p\Delta V$$

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT$$

Lämpö jälleen suoraan
lämpökapasiteetin integraalista
lämpötilavälin yli. (Huom! Nyt
lämpökapasiteetti vakiopaineessa tietty.)

Lämpövaranto

(myös lämpökylpy, termostaatti)



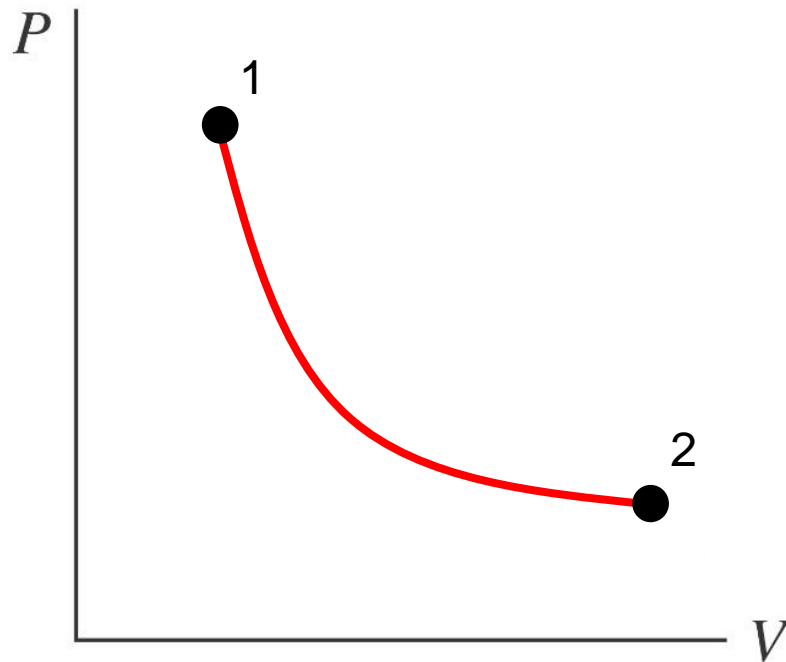
Termisessä kytkennässä oleva ympäristön osa, jolla on erittäin suuri lämpökapasiteetti (*~ ääretön*) systeemin lämpökapasiteettiin verrattuna. Tällöin:

$$T_{\text{systemi}} = T_{\text{ympäristö}}$$

Täydellinen lämpövaranto on ideaalisaatio, mutta esim. suuren määrän väliainetta (kaasu, neste) voi katsoa hyvällä tarkkuudella toimivan lämpövarantona pienelle tutkitulle systeemille.

Isoterminen prosessi

Määritä prosessissa $1 \rightarrow 2$
tehty työ W ja siirtynyt lämpö Q



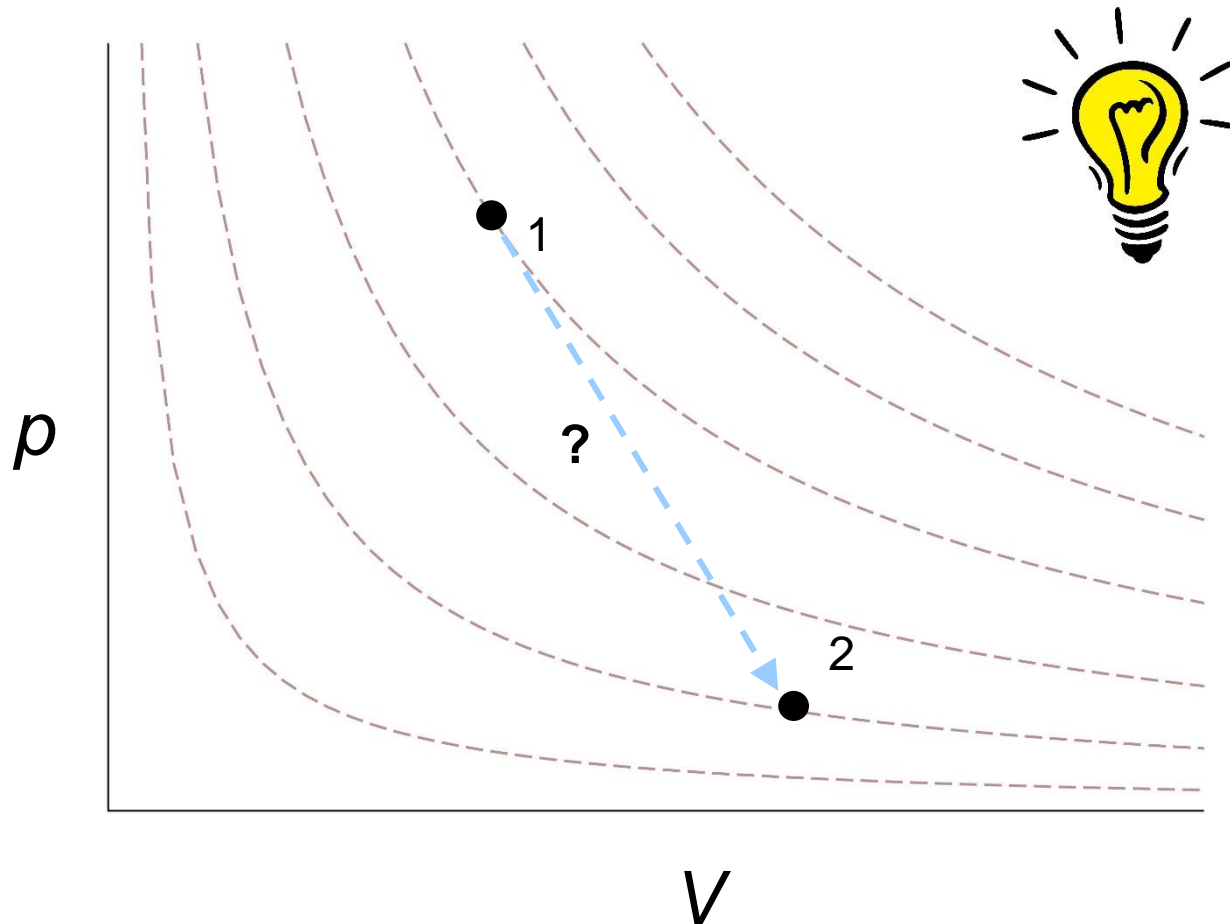
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Ideaalikaasulle (n vakio):

$$U = U(T, n) \Rightarrow \Delta U = 0$$

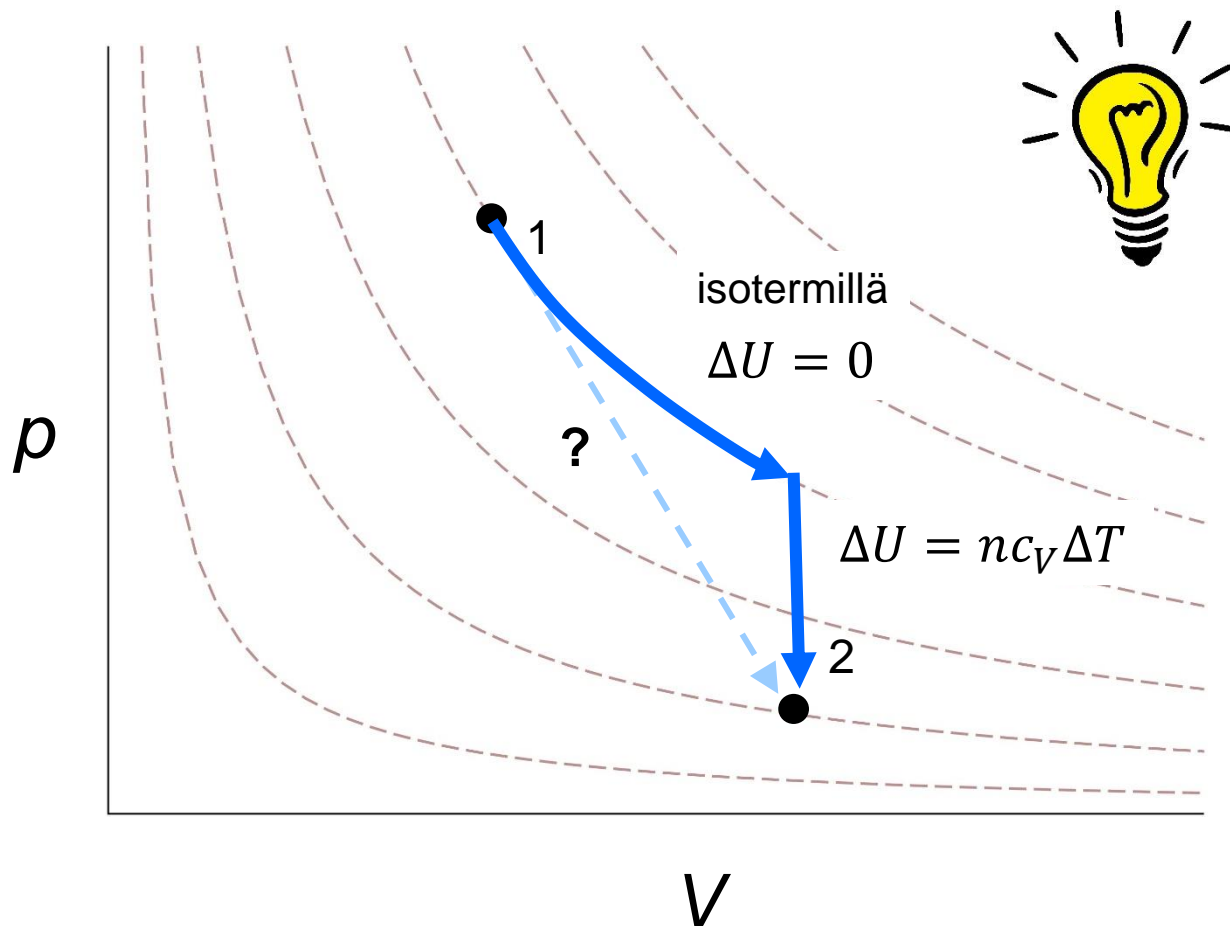
$$\Rightarrow Q = -W$$

Ideaalikaasun sisäenergian muutos ΔU



*Keksi fiksuin tapa
laskea
ideaalikaasun
sisäenergian
muutos ΔU
prosessissa $1 \rightarrow 2$*

Ideaalikaasun sisäenergian muutos ΔU



Keksi fiksuin tapa laskea ideaalikaasun sisäenergian muutos ΔU prosessissa $1 \rightarrow 2$

Ideaalikaasulle on aina voimassa, prosessin luonteesta huolimatta

$$\Delta U = nc_V\Delta T$$