

Termodynamiikka

Termodynamiikka on outo teoria.

Siihen kuuluvat keskeisinä:

- Systemit
- Tilanmuuttajat
- Tilanyhtälöt

...jotka ovat kaikki abstraktioita

Miksi kukaan siis haluaisi oppia termodynamiikkaa?

Koska termodynamiikan abstraktiot kuvaavat riittävän hyvin monia tärkeitä laitteita ja koneita



Termodynamiikan käsitteet

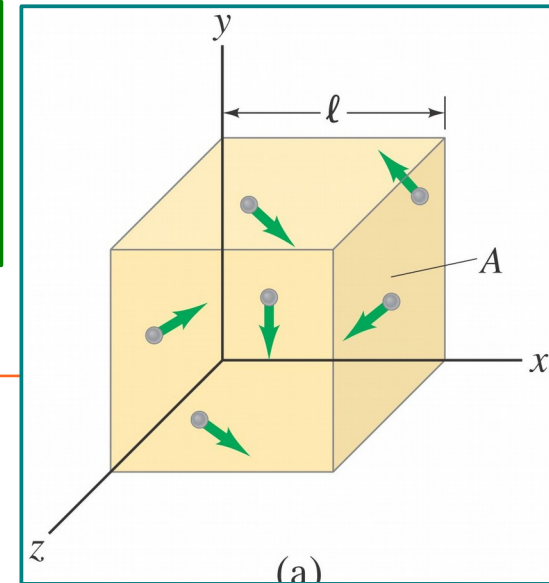
Systemi: Hyvin määritelty universumin osa, jota tarkastellaan.
Kaikki muu on *ympäristöä*.

Tilanmuuttuja: Jokin makroskooppinen systeemin tilaa kuvaava suure, kuten tilavuus, paine, lämpötila, sisäenergia,...

Tilanyhtälö: Tilanmuuttujat yhteen sitova laki.

Ideat:

1. Systeemin *mikroskooppisesta* tilasta voidaan johtaa *makroskooppiset* tilanmuuttujat
2. Systemi on tasapainossa, jolloin tilanyhtälö pätee

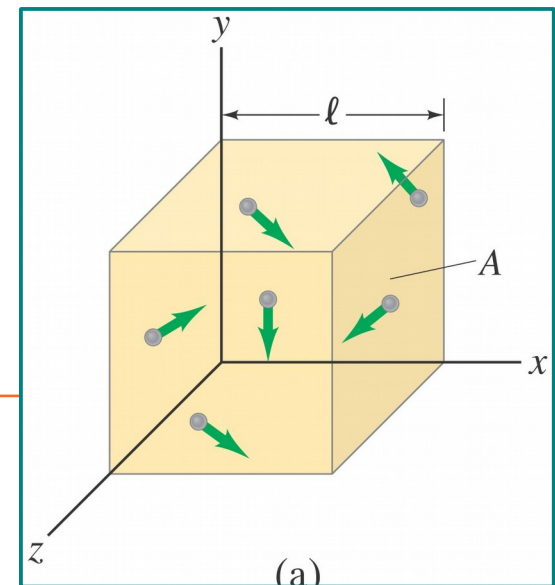


Tilanmuuttujat

Astian sisällä olevan kaasun tilan määrittämiseen tarvitaan ainakin seuraavia:

1. **Tilavuus**. Epäilemättä astian tilavuus
2. **Paine**. Epäilemättä astiassa vaikuttava paine, joka voidaan mitata astian seinään kohdistuvasta voimasta. Seurausta astian seiniin törmäilevistä kaasumolekyyleistä.
3. **Lämpötila**. Ainakin jotekin mitattavissa. Saa aikaan kaasumolekyylin liikkeen.

Nämä tilanmuuttujat siis tiivistävät kaasun hiukkasten tilan makroskooppisesti käyttökelpoiseen muotoon.

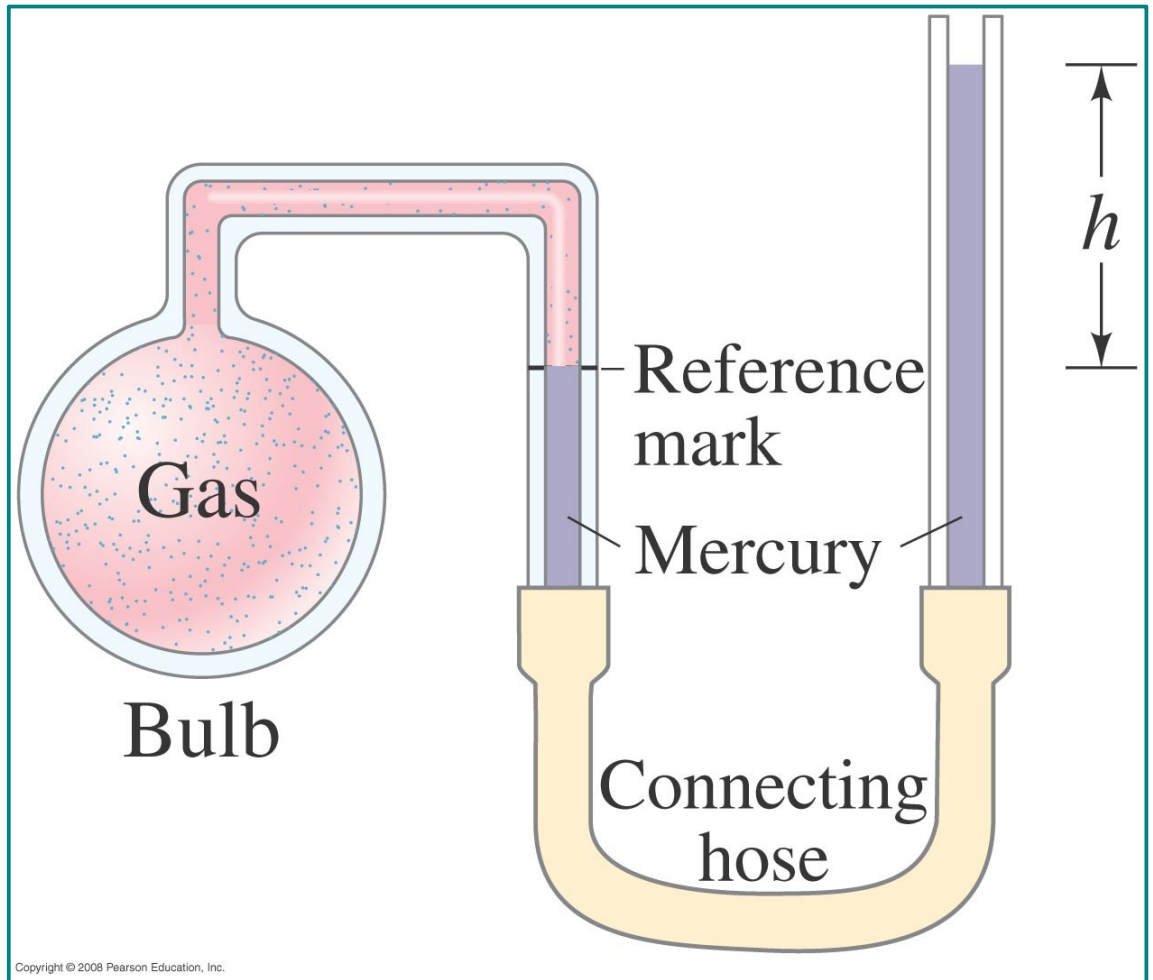


Lämpötila ja sen mittaaminen

Yllättävää kyllä,
lämpötilan mittaaminen
ei ole aivan
suoraviivaista.

Lämpötilan
mittauksen "standardi"
on vakiotilavuuksinen
kaasulämpömittari

Kaasun lämpötilan
muutokset muuttavat
kaasun painetta →
oikean putken
elohopeapatsaan avulla
pinta vasemmassa
palautetaan referenssiin
→ mittaustulos luetaan
oikeasta putkesta



Lämpötilan mittaus siis perustuu siihen, että
lämpötilaerot tasoittuvat spontaanisti

Lämpötila ja sen yksikkö

Vakiotilavuuksinen kaasulämpömittari mittaa kyllä lämpötilan mutta ei anna sinällään mitään skaalaa.

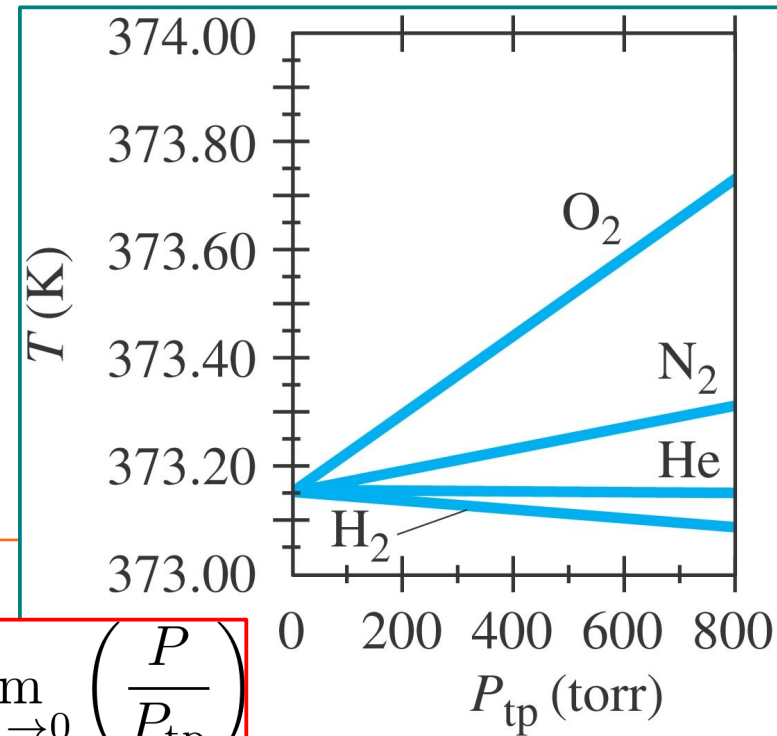
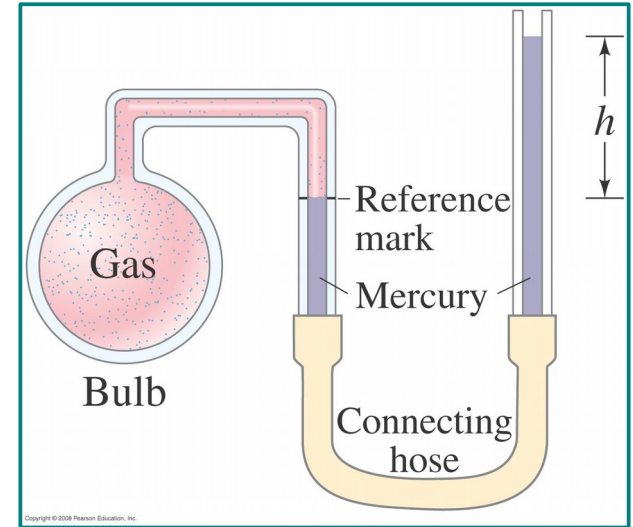
Jos oletetaan, että mittarin kaasu noudattaa jotenkuten ideaalikaasulakia

$$PV = nRT = NkT$$

niin valitsemalla referenssi P_{ref} ja T_{ref} , voidaan mitatusta P laskea T

Referenssipiste on *veden kolmoispiste*, jossa $T_{\text{ref}} = 273,16 \text{ K} = T_{\text{tp}}$

Todelliset kaasut muuttuvat ideaalisiksi vasta, kun paine on riittävän pieni \rightarrow on laskettava raja $P_{\text{ref}} = P_{\text{tp}} \rightarrow 0$



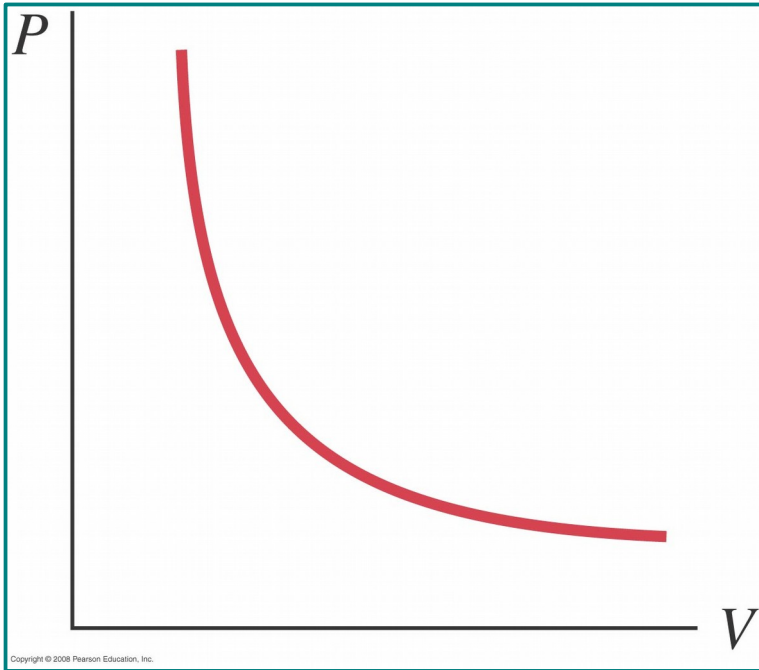
$$T = (273,16 \text{ K}) \lim_{P_{\text{tp}} \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_{\text{tp}}} \right)$$

Ideaalikaasulaki

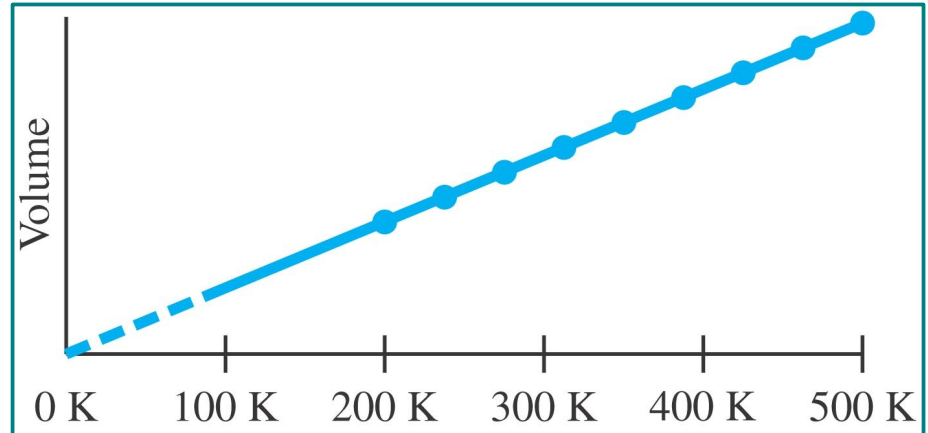
Ideaalikaasulaki on esimerkki *tilanyhtälöstä*,
systemi on nyt tietty määrä (kuvitteellista) kaasua

$$PV = nRT = NkT$$

ja *tilanmuuttujat* (yhä) paine, tilavuus ja lämpötila



Isotermi, kun lämpötila on vakio



Isobaari, kun paine on vakio

Kaksi tapaa laskea hiukkaset:

$$nR = Nk$$

ainemäärä

Boltzmannin vakio

moolinen kaasuvakio

hiukkasten lukumäärä

Kineettinen kaasuteoria

Olisi varmaan Tosi Kiva tietää, onko ideaalikaasulailla mitään tekemistä kaasun mikroskooppisten ominaisuuksien kanssa.

Katsotaan. Oletetaan kaasusta seuraavaa:

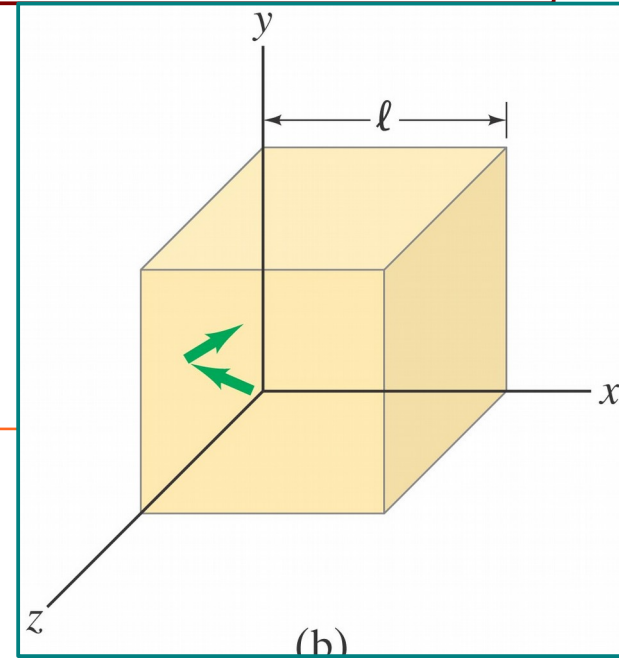
1. Kaasun molekyylejä on *paljon* ja ne ovat kaikki identtisiä. Molekyylien liike on *satunnaista*.
2. Molekyylien välinen etäisyys on keskimäärin suuri verrattuna niiden kokoon. Kaasu on siis *harvaa*.
3. Molekyylit noudattavat Newtonin mekaniikan yhtälöitä eikä niiden välillä ole vuorovaikutusta muulloin kuin törmäyksissä.
4. Molekyylien törmäykset astiaan ja toisiinsa ovat *elastisia*.

Aloitetaan paineesta. Kun kaasumolekyylit törmää astian seinään, muuttuu sen liikemäärä

$$\Delta(mv) = 2mv_x$$

ja törmäysten aikaväli on $\Delta t = \frac{2\ell}{v_x}$

$\rightarrow F = \frac{mv_x^2}{\ell}$ molekyyliä kohden



Kineettinen kaasuteoria

Kun otetaan huomioon kaikki N molekyyliä ja käytetään nopeuskomponentin keskiarvoa

$$F = \frac{m}{\ell} N \overline{v_x^2}$$

Toisaalta $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$

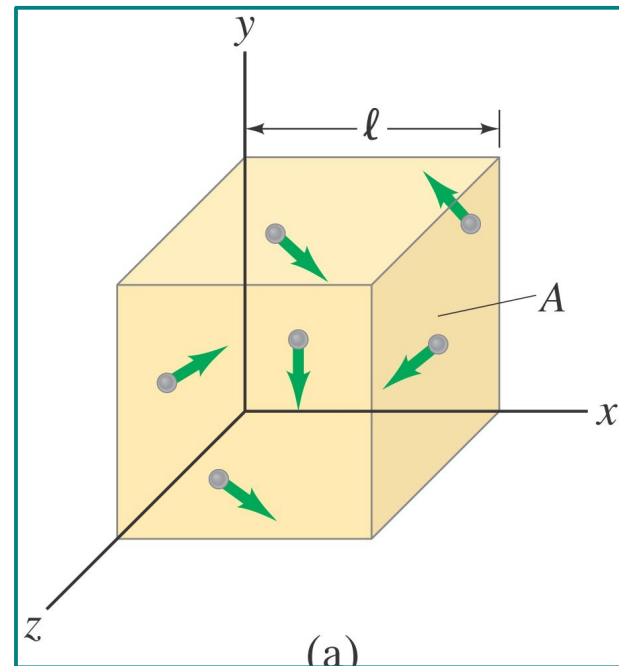
ja koska liike on satunnaista $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$

➔
$$F = \frac{m}{\ell} N \frac{\overline{v^2}}{3}$$

Paine on siis
$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{3} \frac{Nm\overline{v^2}}{Al} = \frac{1}{3} \frac{Nm\overline{v^2}}{V}$$

➔
$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{3}{2} kT$$

$$= \overline{K} = K$$

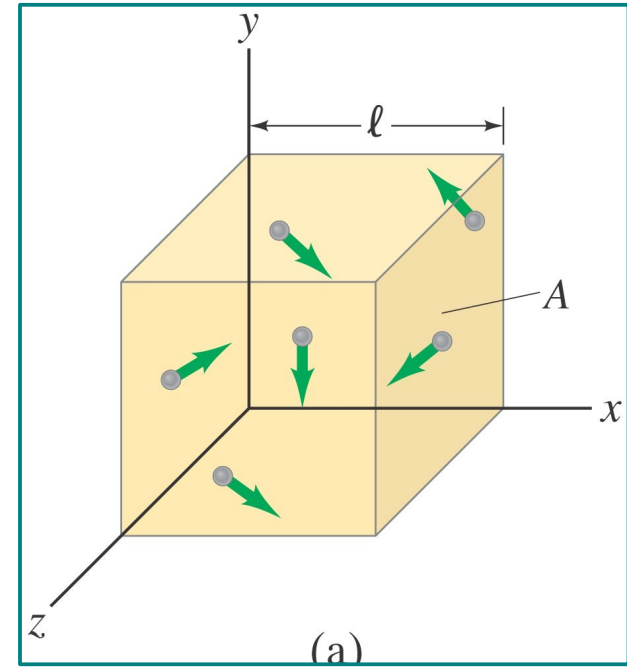


Kineettinen kaasuteoria: Maxwellin vauhtijakauma

Kineettisen kaasuteorian mukaan siis
ideaalikaasussa

$$K = \frac{3}{2}kT$$

Tämä on termodynamiikan mielessä "hyvä"
tulos, sillä siinä systeemi on kokonaisenena
ja ilmaistu tilanmuuttujien avulla



Mutta eiväthän ne kaikki molekyylit tuolla
nopeudella lentele → on olemassa jokin *jakauma*, joka antaa tämän tuloksen

On, Maxwellin vauhtijakauma: $f(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}}$

jolle

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = N$$

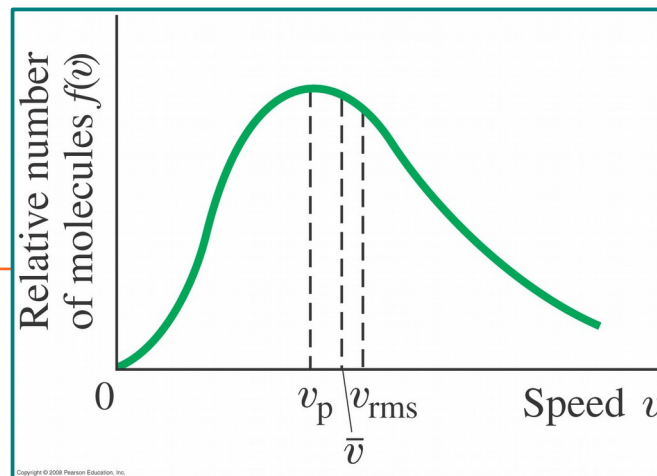
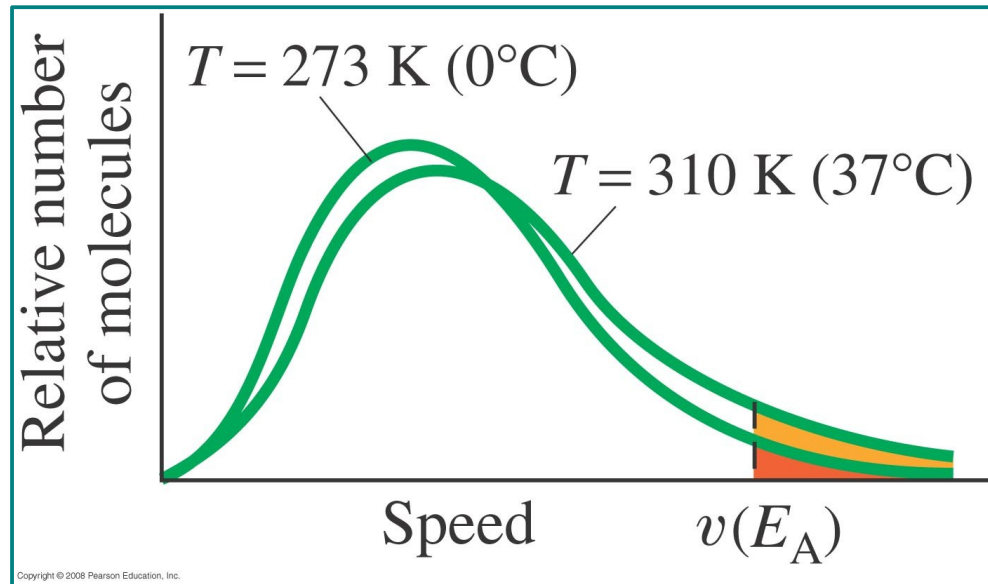
Kineettinen kaasuteoria: Maxwellin vauhtijakauma

$$f(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}}$$

Maxwellin vauhtijakauma antaa niiden molekyylien lukumäärän, joiden vauhti on v

Kun jakauma tunnetaan, voidaan laskea monia tunnuslukuja:

- a) keskimääräinen nopeus \bar{v}
- b) todennäköisin nopeus v_p
- c) rms-nopeus v_{rms}



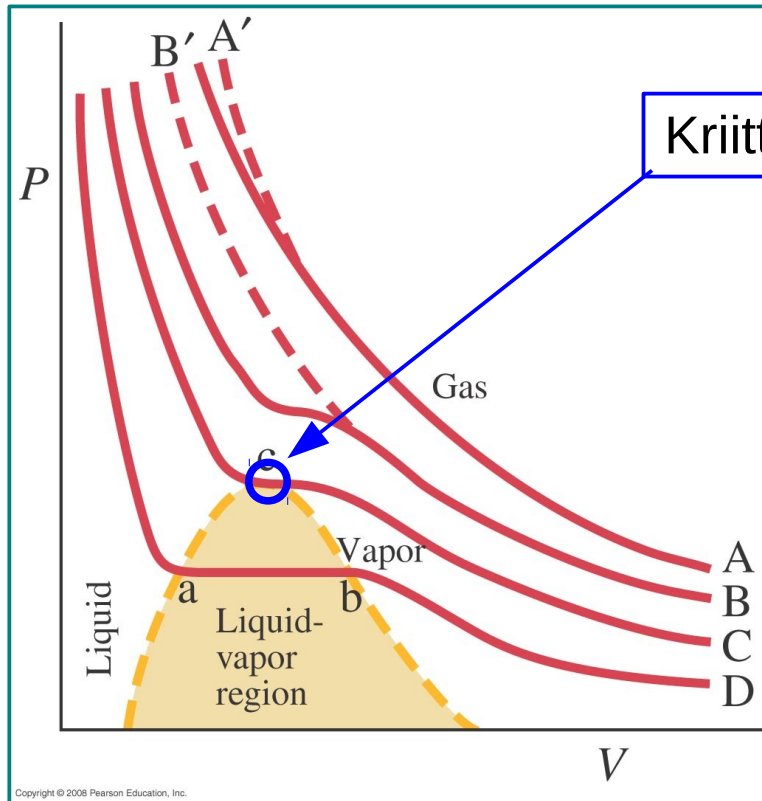
Aidot kaasut vs. ideaalikaasu

Ideaalikaasulaista seuraa, että kaikki ideaalikaasut ovat samanlaisia.

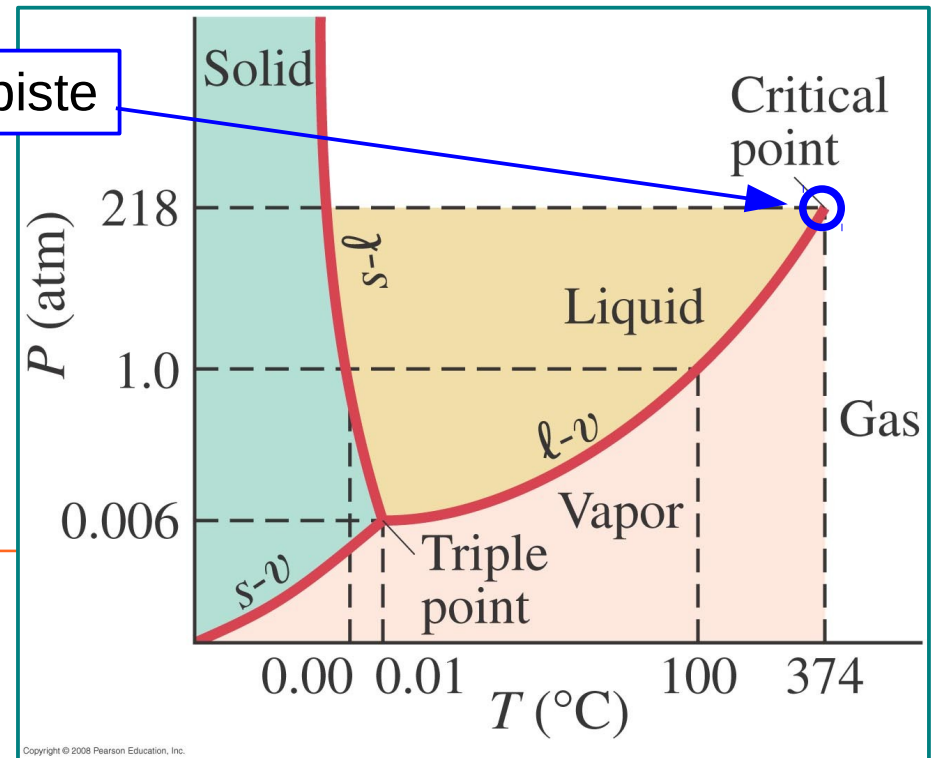
$$PV = nRT = NkT$$

Todelliset kaasut eivät ole samalaisia eivätkä ideaalisia.
Tämä johtuu siitä, että kaasumolekyyleillä on vuorovaikutuksia.

Aito kaasu PV-tasossa:



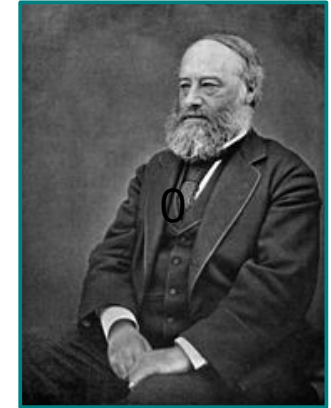
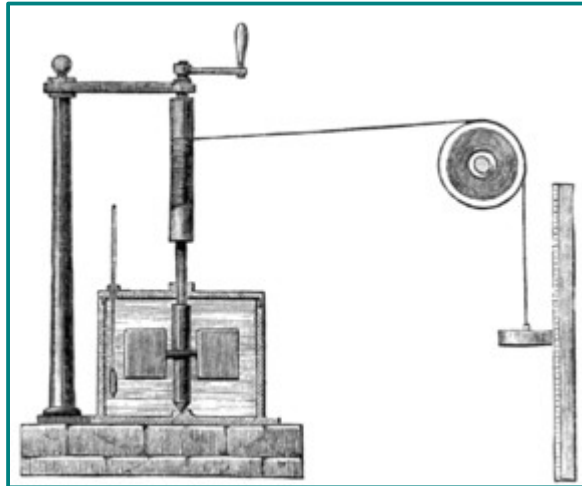
Veden faasikuvaaja:



Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö

Kun lämpövoimakoneita (vaikkapa *höyrykone*) alettiin rakentaa tuli vastaan olleellinen kysymys:
Miksi ja miten lämmöstä saa työtä ja mikä on koneen merkitys?

Joulen koe: mekaaninen työ nostaa säiliön nesteen lämpötilaa.



James Prescott
Joule
(1818-1889)

Termien kanssa tarkkana:

- ▶ **Työ** on mekaanista (sekoitus)työtä
- ▶ **Sisäenergia** on systeemin tilanmuuttuja, joka usein riippuu systeemin lämpötilasta
- ▶ **Lämpö** on systeemiin *siirtyvää energiaa*. Lämmön siirtymisen spontaanin suunnan määrää lämpötila(ero)

Sisäenergia

Systeemin **sisäenergia** on kaikki systeemin molekyyleillä oleva energia. Siihen voi kuulua molekyylien liike-energiaa ja potentiaalienergiaa.

Sisäenergiaan ei kuulu **lämpö**, joka on siirtyvää energiaa. Termi ”lämpöenergia” on tämän vuoksi huono. Koska lämpö ei ole systeemin ominaisuus, ei se ole tilanmuuttujakaan.

Lämpötila on tilanmuuttuja, joka määrää lämmön spontaanin siirtymissuunnan. Sisäenergialla ei ole tässä osaa eikä arpa.

Ideaalikaasun molekyylien välillä ei ole potentiaalienergiaa
→ ideaalikaasun sisäenergia koostuu vain liike-energiasta

$$E = K = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT$$

Takaisin ensimmäiseen pääsääntöön

Systeemien kannalta jekku on seuraava:

- Systeemillä on aina jokin sisäenergia (tilanmuuttuja)
- Sisäenergiaa voidaan muuttaa kahdella tavalla:
 - Tekemällä systeemiin työtä (Joulen koe)
 - Tuomalla systeemiin lämpöä (systeemin lämmittäminen nostaa sen lämpötilaa)

$$\Delta E = \overset{\text{eli}}{Q} - W$$

Systeemiin tuotu lämpö

Systeemin tekemä työ

Ideaalikaasun isoterminen prosessi

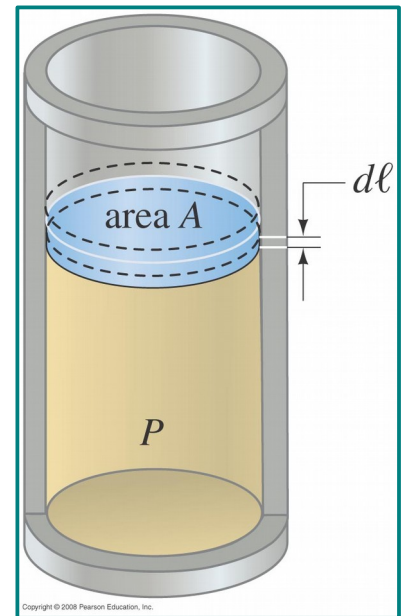
Ideaalikaasulle

$$\Delta E = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

joten isotermillä $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta E = 0$



$$Q = W$$

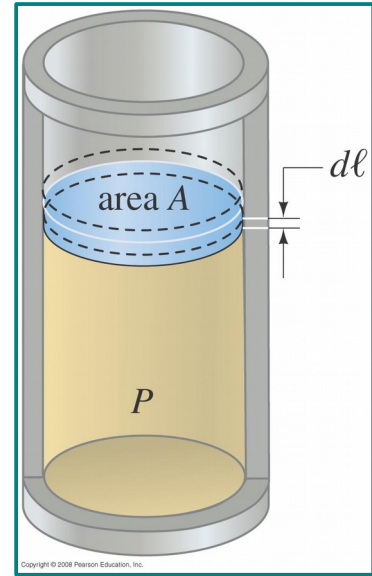


Siis: Lämpöä siirtyy vaikka lämpötila ei muutu

Ideaalikaasun isoterminen prosessi: Työn laskeminen

Isotermisessä prosessissa $Q = W$ ja $\Delta T = 0$

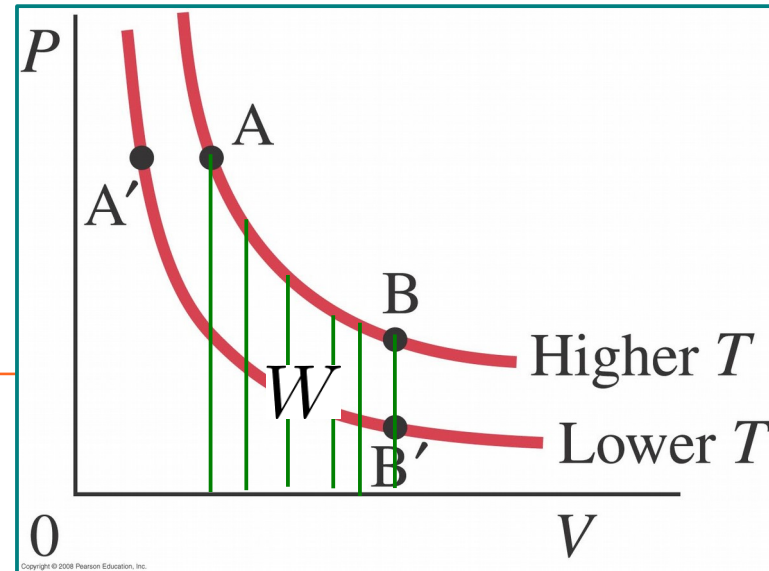
Oletetaan, että työ on tilavuudenmuutostyötä, jolloin sen suuruus on $P dV$



$$W_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} PV \frac{dV}{V}$$

$$= \int_{V_A}^{V_B} nRT \frac{dV}{V} = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$= nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$



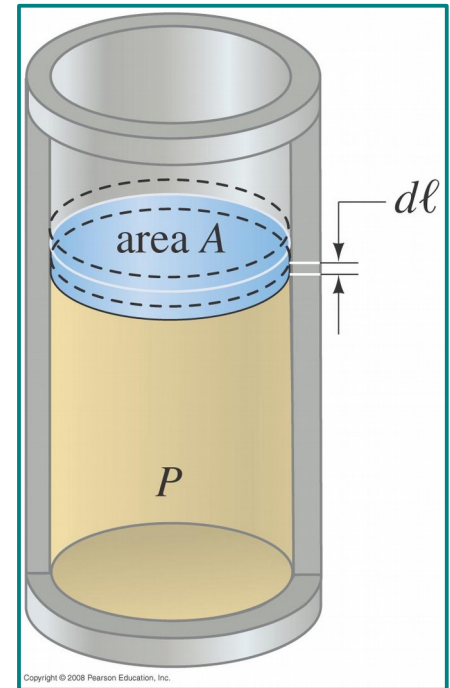
Ideaalikaasun isoterminen prosessi: Työn laskeminen

Toistetaan: Jos sylinteri on isoterminen, niin laajetessa tehdään työ

$$W_{A \rightarrow B} = nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

ja samaan aikaan sylinteriin pitää tuoda lämpö

$$Q = nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

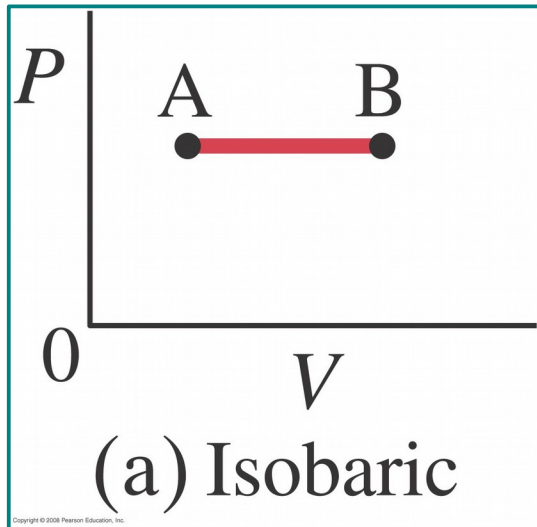


Näin siis termodynamiikka on selittänyt, miten lämpö muuttuu työksi

Tämä ei kuitenkaan vielä ole käytännöllinen kone, koska:

- Isotermi on teknisesti epäkäytännöllinen
- Laajeneminen ei koskaan palaudu vaan on yksisuuntainen

Ideaalikaasun muita prosesseja: Tilavuudenmuutostyö



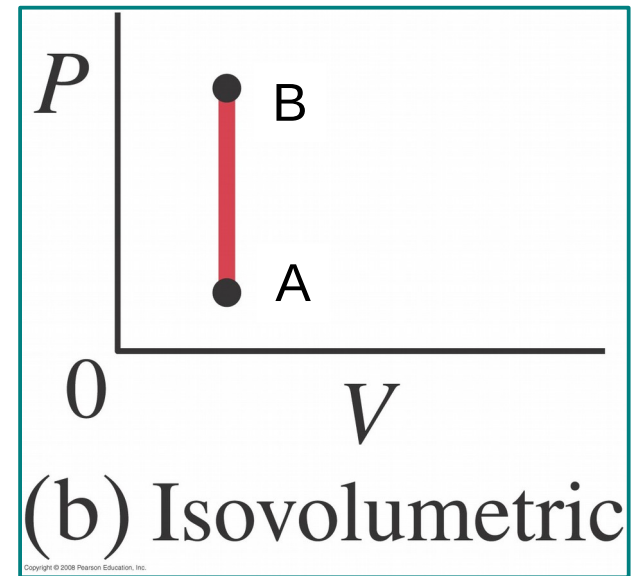
P on vakio



$$\begin{aligned} W &= P_B (V_B - V_A) \\ &= nRT_B \left(1 - \frac{V_A}{V_B} \right) \end{aligned}$$



$$Q = \Delta E + W = \left(\frac{3}{2} P_B + P_B \right) (V_B - V_A)$$



V on vakio



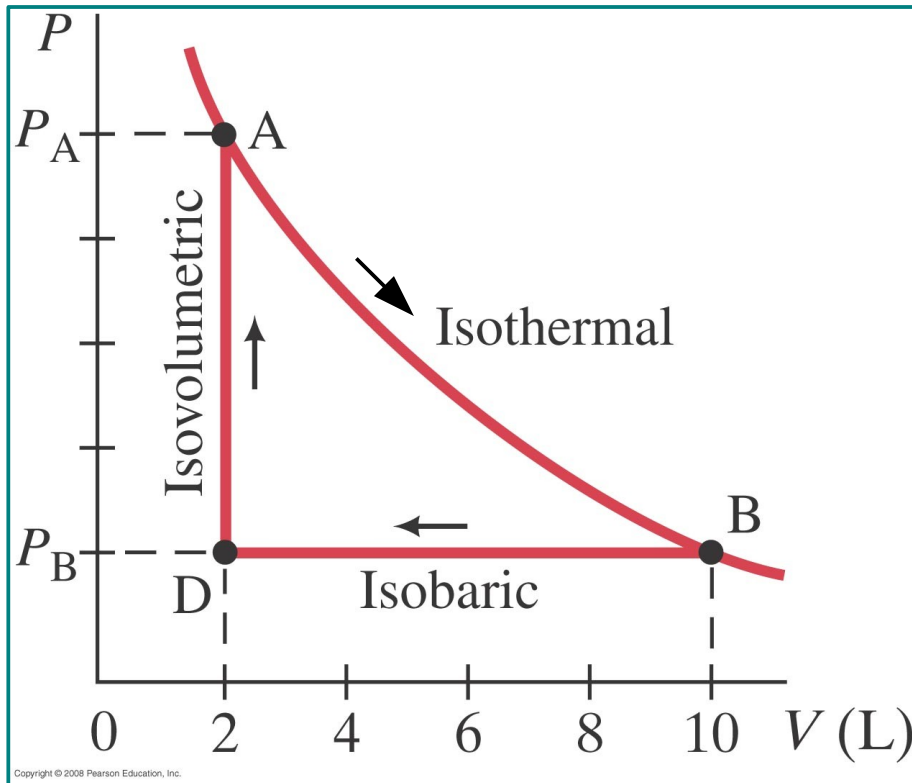
$$W = 0$$



$$\begin{aligned} Q &= \Delta E = \frac{3}{2} nR\Delta T \\ &= \frac{3}{2} V_B (P_B - P_A) \end{aligned}$$

Ideaalikaasun kiertoprosessi

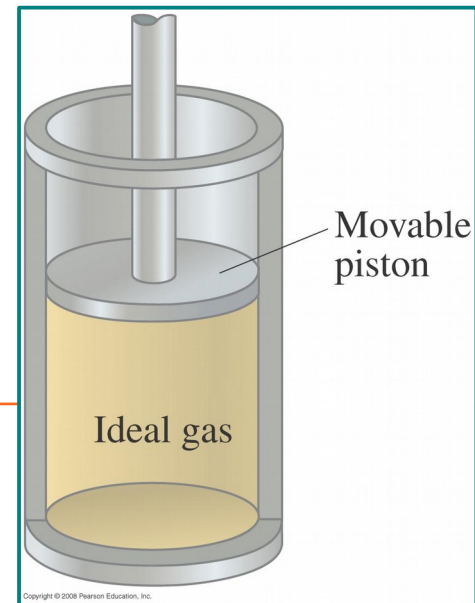
Yhdistämällä vaikka isotermin, isobaarin ja isokoordin saa jo aikaan jonkinlaisen koneen



A → B: isoterminen laajentuminen

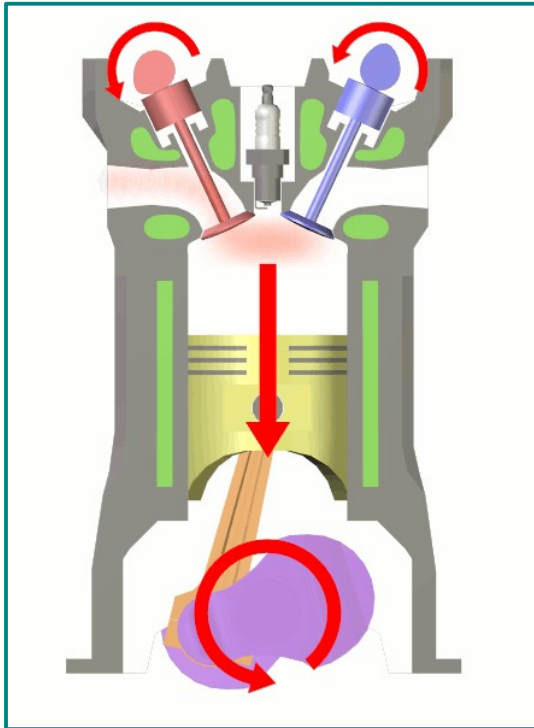
B → D: isobaarinen jäähtyminen

D → A: isokoorinen lämmitys

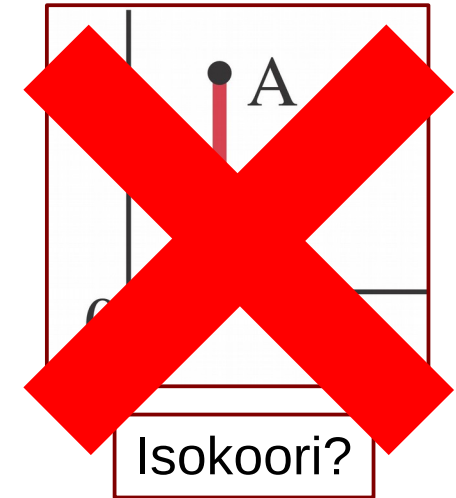
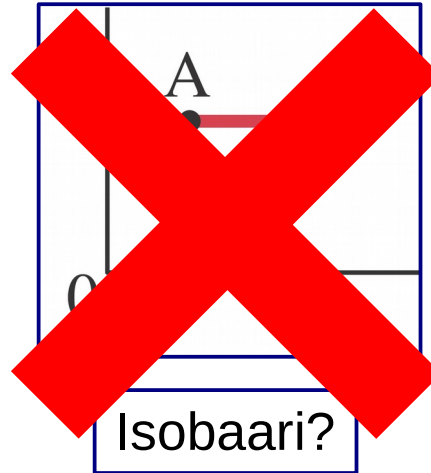


Vielä yksi prosessi

Tähän mennessä prosesseja, joissa $\Delta E = 0$ ja $W = 0$.
Ilmeisesti jokin vielä puuttuu?



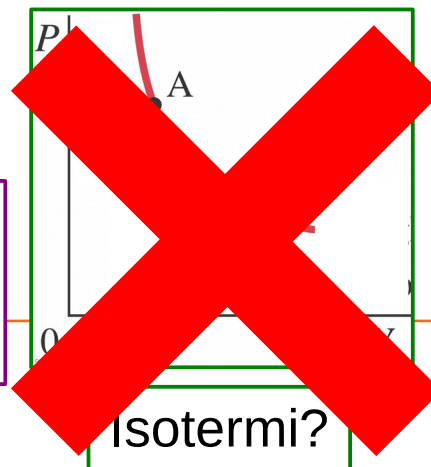
Nelitahtimoottorin työtahdissa polton jälkeen laajeneva kaasu työntää mäntää alaspäin.



Mikään näistä ei sovi



Tarvitaan uusi prosessi,
adiabaattinen prosessi,
jolle $Q = 0$



Ideaalikaasun adiabaattinen prosessi: PV-taso

Adiabaattisen prosessin määritelmänä on siis, että **lämpöä ei siirry** eli $Q = 0 \rightarrow$ prosessi voi olla nopeakin

Mutta, miltä adiabaatti näyttää PV-tasossa?

Ensimmäinen pääsääntö: $\Delta E = Q - W = -W$

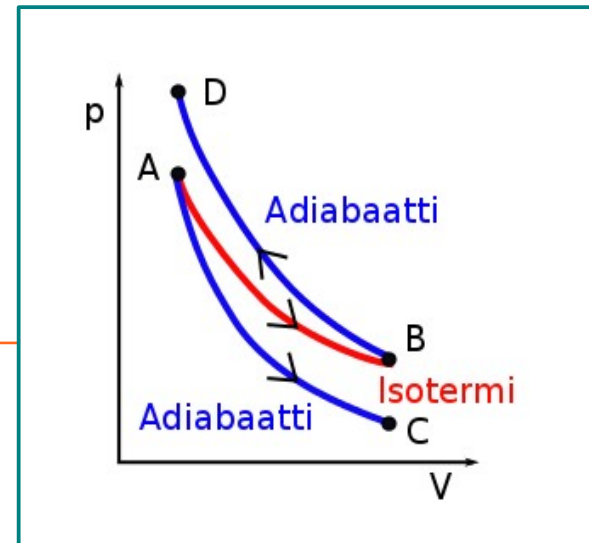
Laajenemisessa: $W > 0$

$\Delta E < 0$

Ideaalikaasulle: $\Delta E = \frac{3}{2}nR\Delta T$

$\Delta T < 0$

Adiabaatti kulkee laajenemisessa isotermin "alapuolella":



Yleinen virhepäätelmä:
 $Q = 0 \rightarrow \Delta T = 0$

Tulokset prosesseista

Prosessi	Määritelmä	Ensimmäisestä pääsäännöstä seuraa
Isoterminen	$T = \text{vakio}$	$\Delta E = 0 \rightarrow Q = W$
Isobaarinen	$P = \text{vakio}$	$Q = \Delta E + W = \Delta E + P\Delta V$
Isokoorinen	$V = \text{vakio}$	$W = 0 \rightarrow Q = \Delta E$
Adiabaattinen	$Q = 0$	$\Delta E = -W$

