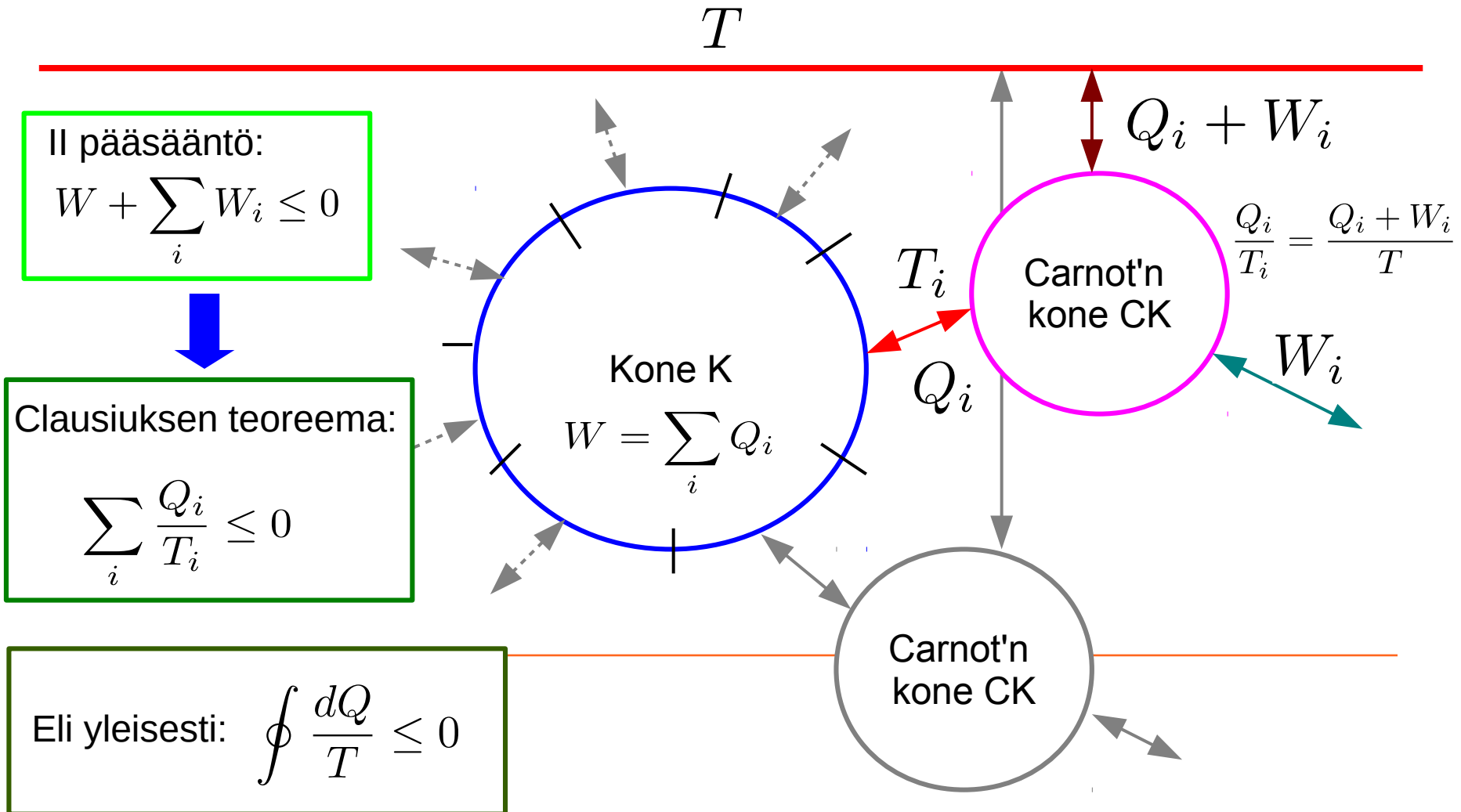


Termodynamiikan toinen pääsääntö ja entropia

Yksi oleellinen lämpövoimakoneen ominaisuus oli, ettei se voi muuttaa kaikkea ottamaansa lämpöä työksi. Lämpö on siis jotain erityistä.



Termodynamiikan toinen pääsääntö ja entropia

Yksi oleellinen lämpövoimakoneen ominaisuus oli, ettei se voi muuttaa kaikkea ottamaansa lämpöä työksi.

Tämä lämmön erityisominaisuuteen:
lämpötila määrää lämmön spontaanin siirtymisen suunnan

Toisen pääsäännön yleistämiseksi tarvitsemme vielä uuden tilanmuuttujan: **entropian**

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

eli systeemin *entropian muutos* on sen vastaanottaman lämmön suhde sen lämpötilaan

Tässä vaiheessa puhutaan vain muutoksista, *entropian absoluuttinen arvo* tarvitsee vielä oman pääsääntönsä

Adiabaattiselle prosessille $Q = 0$, joten myös $\Delta S = 0$
→ kutsutaan myös *isentrooppiseksi* prosessiksi

Termodynamiikan toinen pääsääntö ja entropia

Miksi entropia on sitten hyödyllinen tilanmuuttuja?

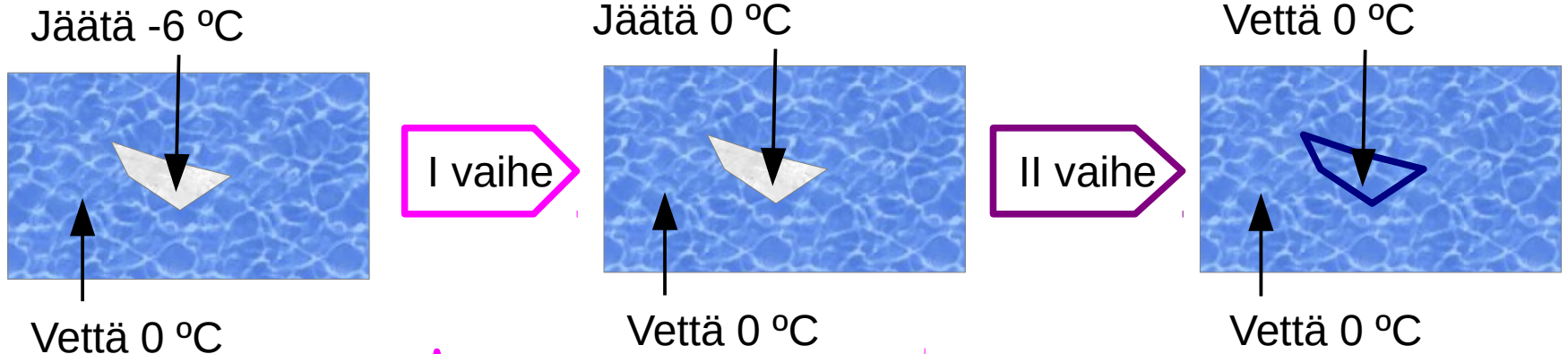
Otetaan kaksi kappaletta, kuuma ja kylmä ja tuodaan nämä yhteen. Kaikki tietävät, että lämpötilat tasoittuvat ja lämpö virtaa kuumasta kylmään. Miten käy entropian?

Koska lämpötila ei ole vakio, niin entropian muutos on laskettava integroiden:

$$\Delta S = \int_a^b \frac{dQ}{T} \left\{ \begin{array}{l} \Delta S_H = \int_{T_H}^{T_F} \frac{-dQ}{T} > T_F \\ \Delta S_L = \int_{T_L}^{T_F} \frac{dQ}{T} < T_F \end{array} \right. \Delta S_H + \Delta S_L > 0$$

Entropia faasimuutoksissa

Sulamisessakin (ja hörysytyemisessä) entropia muuttuu



$$\Delta S_J^I = \int_{T_{(-6)}}^{T_0} \frac{dQ}{T}$$

$$= \int_{T_{(-6)}}^{T_0} \frac{c_j m_j dT}{T} = c_j m_j \ln \frac{T_0}{T_{(-6)}}$$

$$\Delta S_V^I = \frac{Q}{T_0} = -\frac{c_j m_j (T_0 - T_{(-6)})}{T_0}$$

$$\Delta S_J^{II} = \frac{Q}{T_0} = \frac{L_j m_j}{T_0}$$

$$\Delta S_V^{II} = \frac{-Q}{T_0} = -\frac{L_j m_j}{T_0}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_J^I + \Delta S_V^I + \Delta S_J^{II} + \Delta S_V^{II} = c_j m_j \left(\frac{T_{(-6)}}{T_0} - 1 + \ln \frac{T_0}{T_{(-6)}} \right) > 0$$

Eristetyt systeemit ja entropia

Lämpötilojen tasoittuessa systeemin kokonaisentropia siis kasvoi.

Toisaalta, jos lämpötilaero on pieni: $T_H = T_L + \text{hyvin vähän}$, niin $\Delta S \approx 0$

Tällainen prosessi on *reversiibeli* eli *palautuva*.

Eristetyn systeemin spontaaneille prosesseille pätee:

1. Reversiibelissä prosessissa entropia ei muutu
2. Irreversiibelissä eli palautumattomassa prosessissa entropia kasvaa

Lämpötilojen tasoittuminen on esimerkki irreversiibelistä spontaanista prosessista.

$$\Delta S_L = \int_{T_L}^{T_F} \frac{dQ}{T} \quad \Delta S_H = \int_{T_H}^{T_F} \frac{-dQ}{T}$$



Entropia mikrotasolla

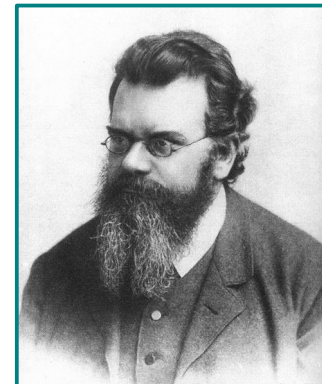
Termodynamiikan tilanmuuttujat ovat makroskooppisia. Entropia liittyy siihen, mitä mikrotasolla tapahtuu.

TABLE 20-1 Probabilities of Various Macrostates for 100 Coin Tosses
<http://weclipart.com>

Macrostate		Number of Microstates	Probability
Heads	Tails		
100	0	1	7.9×10^{-31}
99	1	1.0×10^2	7.9×10^{-29}
90	10	1.7×10^{13}	1.4×10^{-17}
80	20	5.4×10^{20}	4.2×10^{-10}
60	40	1.4×10^{28}	0.01
55	45	6.1×10^{28}	0.05
50	50	1.0×10^{29}	0.08
45	55	6.1×10^{28}	0.05
40	60	1.4×10^{28}	0.01
20	80	5.4×10^{20}	4.2×10^{-10}
10	90	1.7×10^{13}	1.4×10^{-17}
1	99	1.0×10^2	7.9×10^{-29}
0	100	1	7.9×10^{-31}

Copyright © 2008 Pearson Education, Inc.

Tulos lienee tätä luokkaa



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

\mathcal{W} = makrotilaa vastaavien mikrotilojen lukumäärä



$$S = k \ln \mathcal{W}$$

Termodynaaminen systeemi on mikrotasolla satunnainen → entropia pyrkii kasvamaan

Reversiibelit ja irreversiibelit prosessit

Clausiuksen epäyhtälö lämpövoimakoneelle

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

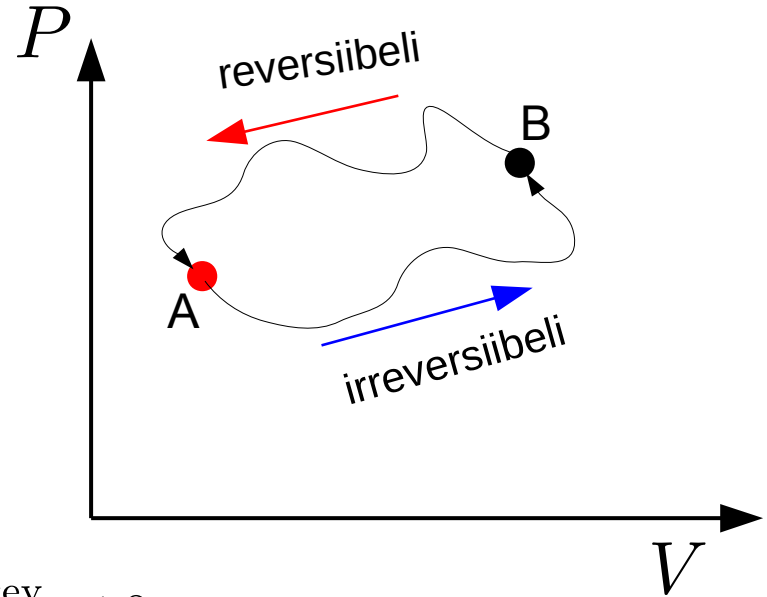
$$\int_A^B \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} \leq \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \Delta S_{A \rightarrow B}$$

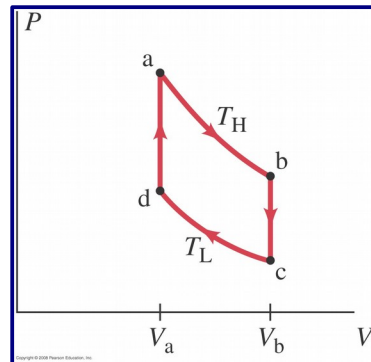
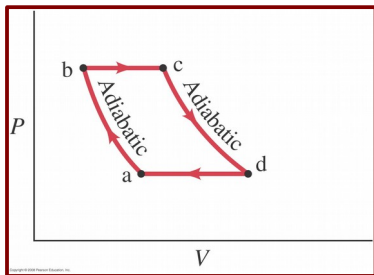
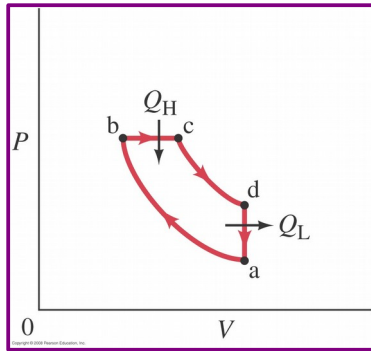
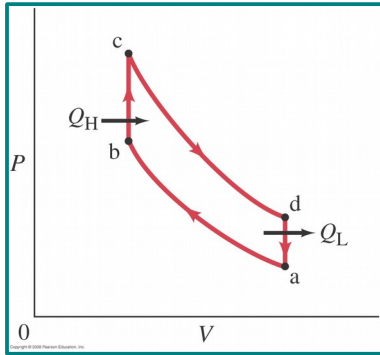
Kun siis mennään A \rightarrow B irreversiibelisti

$$\Delta S_{A \rightarrow B} \geq \int_A^B \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T}$$



Entropia lämpövoimakoneessa

Lämpövoimakoneella on sykli
 → tilanmuuttujat palaavat aina
 samaan arvoon



Entropia on tilanmuuttuja



Reversiibelissä syklissä

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_{a \rightarrow a}^{\text{symp}} &= 0 \\ \Delta S_{a \rightarrow a}^{\text{kone}} &= 0 \end{aligned} \right\} \Delta S_{a \rightarrow a} = \Delta S_{a \rightarrow a}^{\text{kone}} + \Delta S_{a \rightarrow a}^{\text{symp}} = 0$$

Toisaalta irreversiibelissä syklissä

$$\Delta S_{a \rightarrow a}^{\text{kone}} > \oint \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} \leq 0 \quad \Delta S_{a \rightarrow a}^{\text{symp}} > - \oint \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} \geq 0$$

$$\Delta S_{a \rightarrow a} = \Delta S_{a \rightarrow a}^{\text{kone}} + \Delta S_{a \rightarrow a}^{\text{symp}} > 0$$



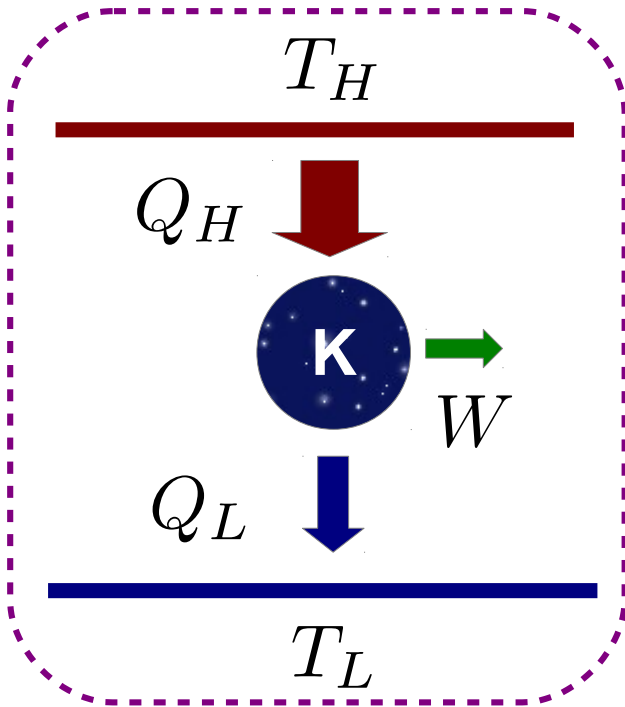
Irreversiibeli kone generoi entropiaa

Entropia termodynaamisissa koneissa

Termodynaamisen koneen toimintaa säätelevät kaksi pääsääntöä:

1. I pääsääntö: energia säilyy, mutta voi muuntua lämmöksi tai työksi
2. II pääsääntö: entropia ei saa vähentyä

Esimerkiksi lämpövoimakone lämpötilojen T_H ja T_L välillä



I pääsääntö: $Q_H = W + Q_L$

II pääsääntö: $\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_L \geq 0$

$\rightarrow -\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} \geq 0 \rightarrow \frac{Q_L}{Q_H} \geq \frac{T_L}{T_H}$

$\rightarrow e = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H}$

Jos $\Delta S > 0$, niin $e < e_{\text{Carnot}}$

Carnot'n koneen hyötysuhde

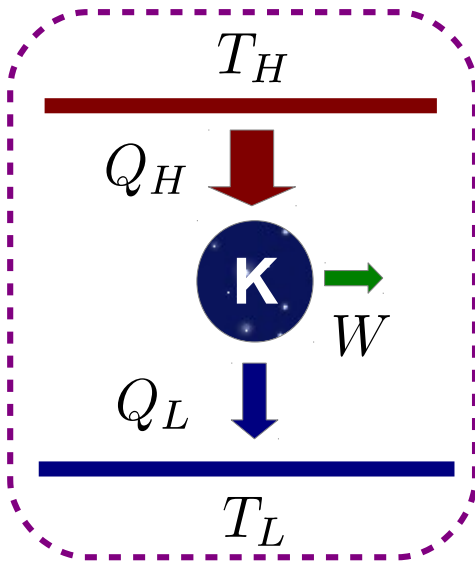
Käyttökelvoton energia

Lämpövoimakone joutuu poistamaan energiaa matalampaan lämpötilaan

Irreversiibelissä prosessissa tätä energiaa ei voida enää käyttää työn tekemiseen. Voidaan osoittaa, että käyttökeltvottoman energian määrä on

$$E_{\text{kk}} = T_L \Delta S$$

systemin ja ympäristön yhteenlaskettu entropian muutos (syklissä)



Carnot'n kone on reversiibeli: sen voi kääntää, jolloin työn avulla lämmön voi siirtää takaisin

Jos lämpö virtaa suoraan kuumasta kylmään:

$$E_{\text{kk}} = T_L \Delta S = T_L \left(\frac{Q}{T_L} - \frac{Q}{T_H} \right) = Q \left(1 - \frac{T_L}{T_H} \right)$$

= työ, jonka Carnot'n kone pystyisi tekemään

Jos taas välissä on kone:

$$E_{\text{kk}} = T_L \Delta S = T_L \left(\frac{Q_L}{T_L} - \frac{Q_H}{T_H} \right) = \left(1 - \frac{T_L}{T_H} \right) Q_H - W$$

= Carnot'n koneen työ – kyseisen koneen työ

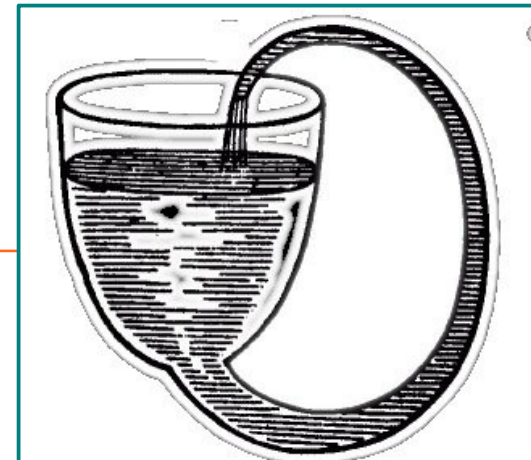
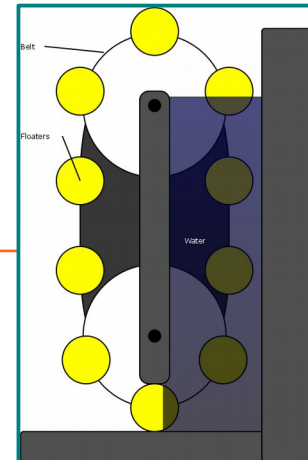
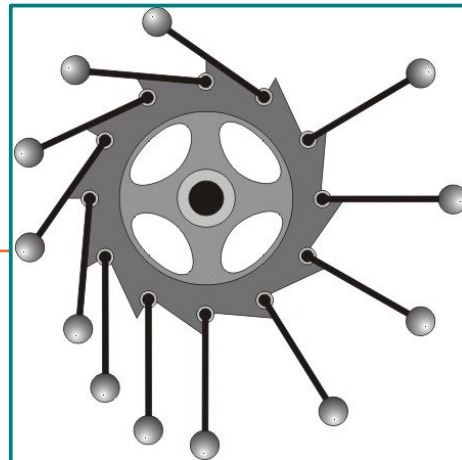
Termodynamiikan pääsäännöt ja ikiliikkujat

Ensimmäisen pääsäännön mukaan, energia muuttuu muotoaan mutta sitä ei synny tyhjästä → laite, joka generoisi energiaa tyhjästä olisi **ensimmäisen lajin ikiliikkuja**.

Toiselle pääsäännölle on useita yhtäpitäviä muotoiluja:

1. Kelvin ja Planck: *"Mikään laite ei voi muuttaa kaikkea ottamaansa lämpöä työksi."*
2. Clausius: *"Mikään laite ei voi ainoastaan siirtää lämpöä matalammasta lämpötilasta korkeampaan."*
3. Entropian avulla: kaikissa spontaaneissa prosesseissa systeemin ja ympäristön yhteenlaskettu entropia kasvaa.

Laite, joka rikkoisi toista pääsääntöä eli esimerkiksi muuttaisi kaiken ottamansa lämmön työksi olisi **toisen lajin ikiliikkuja**.

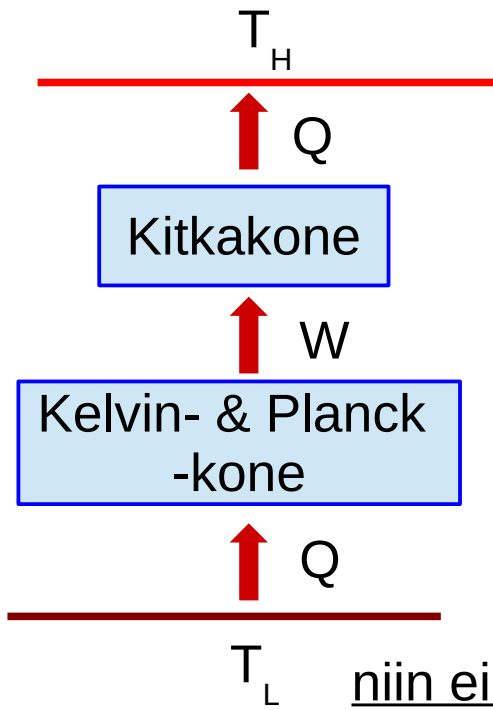


Termodynamiikan toinen pääsääntö

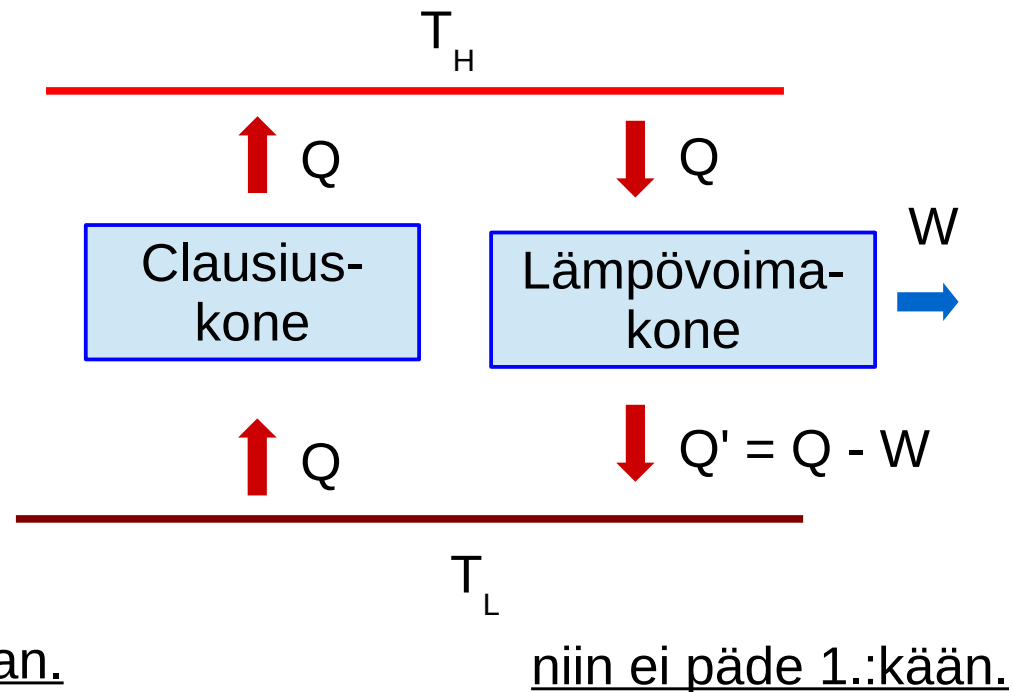
Toiselle pääsäännölle on useita yhtäpitäviä muotoiluja:
1. Kelvin ja Planck: "Mikään laite ei voi muuttaa kaikkea ottamaansa lämpöä työksi."
2. Clausius: "Mikään laite ei voi ainoastaan siirtää lämpöä matalammasta lämpötilasta korkeampaan."

Miksi 1. ja 2. ovat yhtäpitäviä?

Jos 1. ei päde:



Jos 2. ei päde:



Entalpia ja muut termodynaamiset potentiaalit

Termodynamiikassa tilanmuuttujien valinta on aina käyttäjän tekemä.

Ei siis ole olemassa "täydellistä listaa tilanmuuttujista" vaan on valittava tilanteeseen sopivat

$$\text{Entalpia: } H = E + PV$$

$$\text{Helmholtzin vapaa energia: } F = E - TS$$

$$\text{Gibbsin vapaa energia: } G = E + PV - TS$$

Näistä systeemin:

- ▶ Entalpia minimoituu, kun **paine** ja **entropia** ovat vakiot
- ▶ Helmholtzin vapaa energia minimoituu, kun **lämpötila** ja **tilavuus** ovat vakiot
- ▶ Gibbsin vapaa energia minimoituu, kun **paine** ja **lämpötila** ovat vakiot

Helmholtzin vapaa energia

Potentiaalien ominaisuudet ovat seurausta entropian kasvusta

Helmholtzin vapaa energia: $F = E - TS$


lämpötila vakio

tilavuus vakio

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S = Q - T\Delta S$$



$$\frac{\Delta F}{T} = \frac{Q}{T} - \Delta S \leq 0$$

Irreversiibelissä prosessissa $\Delta S > \frac{Q}{T}$  Helmholtzin vapaa energia pienenee

Entalpia

Entalpia on siis mielenkiintoinen, kun systeemin paine ei muutu.
Totta tosiaan:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = Q - W + W = Q$$



Isobaarisessa prosessissa siis
entalpian muutos = systeemin vaihtama lämpö



$$\Delta H = Q = C_P \Delta T$$

Ideaalikaasulle:

$$H = E + PV = \frac{f}{2}nRT + nRT$$



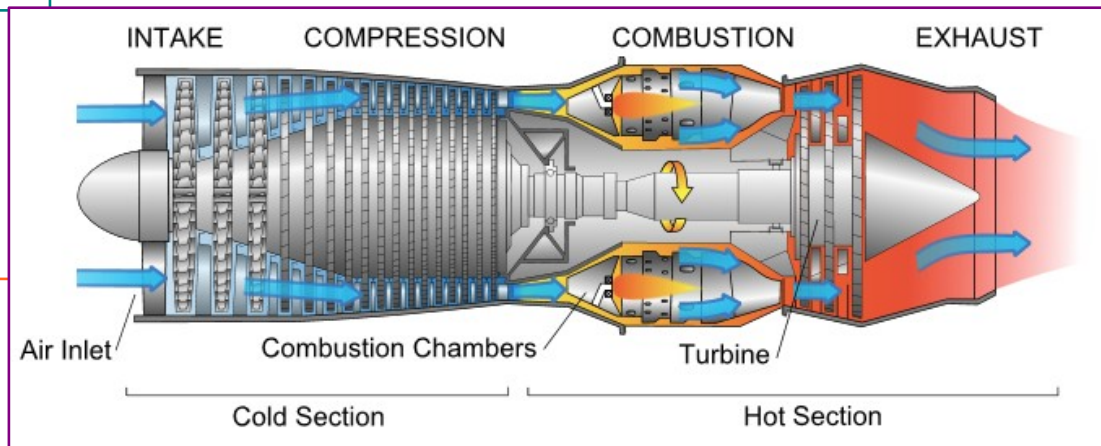
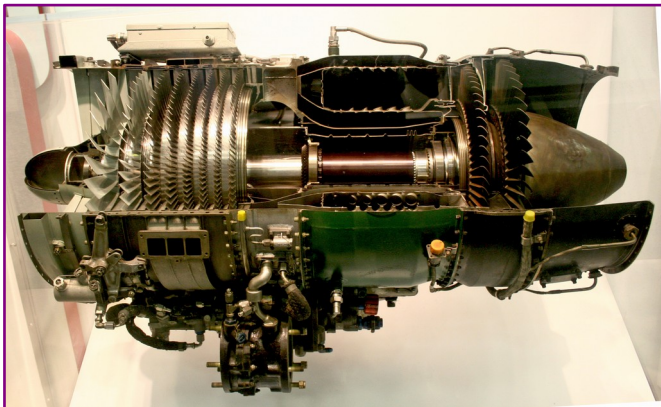
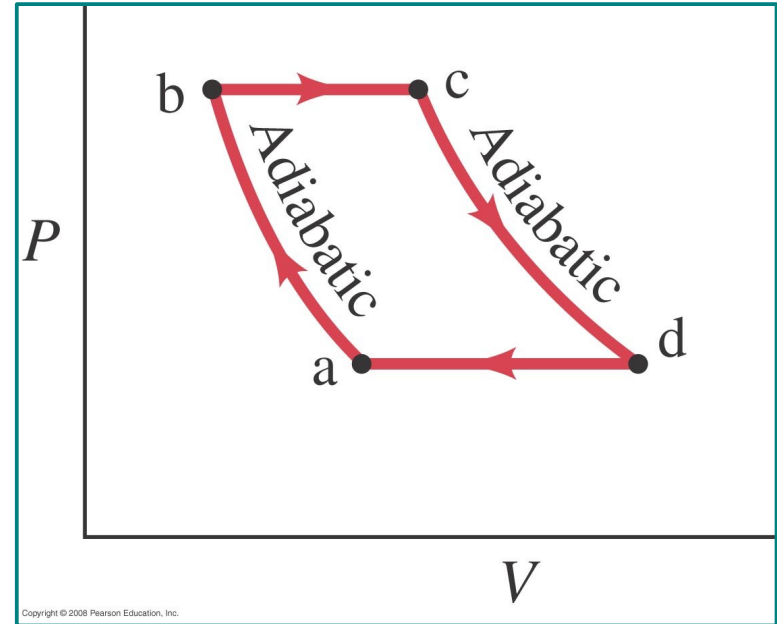
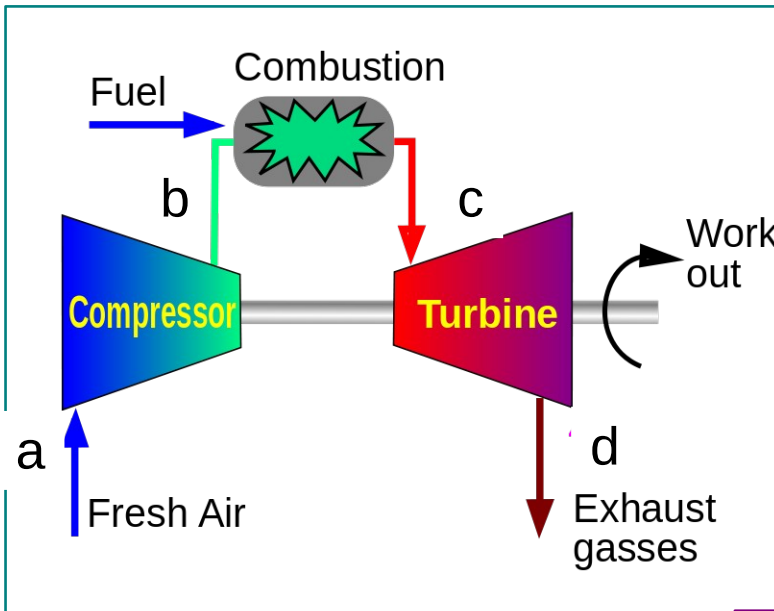
$$\Delta H = C_P \Delta T$$

Tärkeitä sovelluskohteita

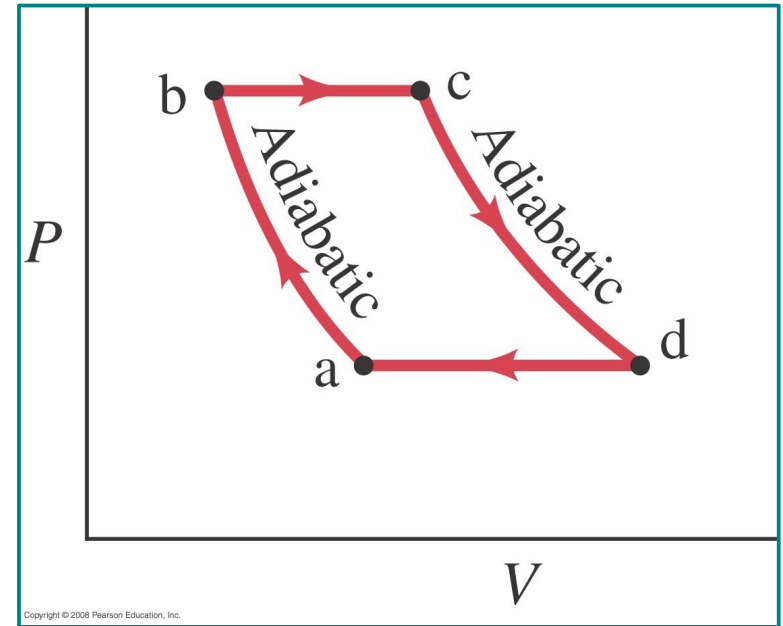
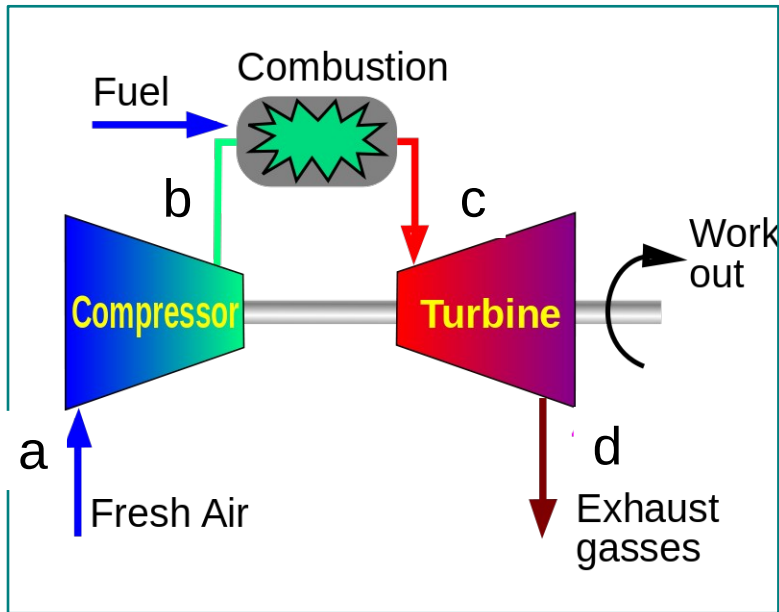
- ▶ Vakiopaineiset polttoprosessit
- ▶ Lämmönvaihtimet (paineenmuutokset pieniä)

Kaasuturbiini

Kaasuturbiini on lämpövoimakone, joka toimii Braytonin syklillä



Kaasuturbiini



Isobaarilla $b \rightarrow c$: $Q_{bc} = Q_H = C_P(T_c - T_b) = H_c - H_b = \Delta H_{bc}$

Isobaarilla $d \rightarrow a$: $Q_{da} = Q_L = C_P(T_d - T_a) = H_d - H_a = \Delta H_{da}$

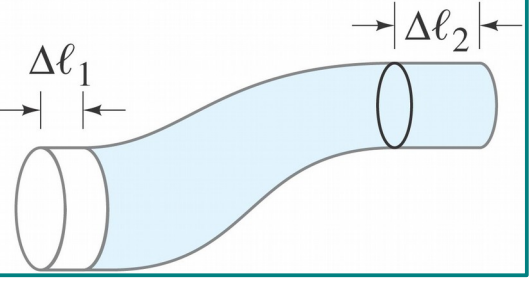
$$e = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{\Delta H_{da}}{\Delta H_{bc}}$$

Mitataan otto- ja poistokaasuista

Polttoaineen ominaisuuksista

Entalpia virtaussysteemeissä

Palautetaan mieleen Bernoullin yhtälön johto,
liike-energian muutos = tehty työ


$$\frac{1}{2}mv_2^2 - \frac{1}{2}mv_1^2 = P_1A_1\Delta\ell_1 - P_2A_2\Delta\ell_2 - mgy_1 + mgy_2$$

Järjestelemällä tämä uusiksi saadaan:

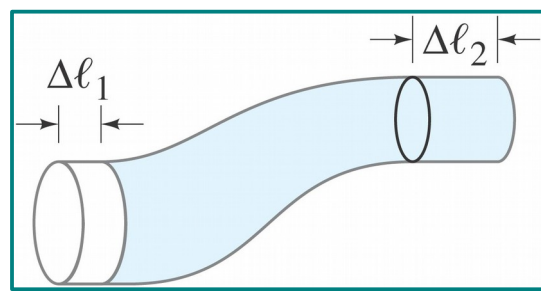
$$V_1P_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 + mgy_1 = V_2P_2 + \frac{1}{2}mv_2^2 + mgy_2$$

Lisätään molemmille puolille sisäenergia ja oletetaan, ettei tämä muutu

$$E + V_1P_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 + mgy_1 = E + V_2P_2 + \frac{1}{2}mv_2^2 + mgy_2$$



$$H_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 + mgy_1 = H_2 + \frac{1}{2}mv_2^2 + mgy_2$$



Entalpia virtaussysteemeissä

Siis, kun massa m virtaa pisteestä 1 pisteeseen 2:

$$H_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 + mgy_1 = H_2 + \frac{1}{2}mv_2^2 + mgy_2$$

Ottamalla käyttöön ominaisentalpia eli entalpia massayksikköä kohden:

$$m(h_1 + \frac{1}{2}v_1^2 + gy_1) = m(h_2 + \frac{1}{2}v_2^2 + gy_2)$$


Massan sijasta voidaan mukaan tuoda massavirta:


$$\frac{\Delta m}{\Delta t} (h_1 + \frac{1}{2}v_1^2 + gy_1) = \frac{\Delta m}{\Delta t} (h_2 + \frac{1}{2}v_2^2 + gy_2)$$

Entalpia virtaussysteemeissä

$$H_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 + mgy_1 = H_2 + \frac{1}{2}mv_2^2 + mgy_2$$

Ideaalikaasu virtaa vaakasuoraan kuristimen läpi, jolloin sen nopeus kasvaa.
Kuinka paljon kaasun lämpötila muuttuu?

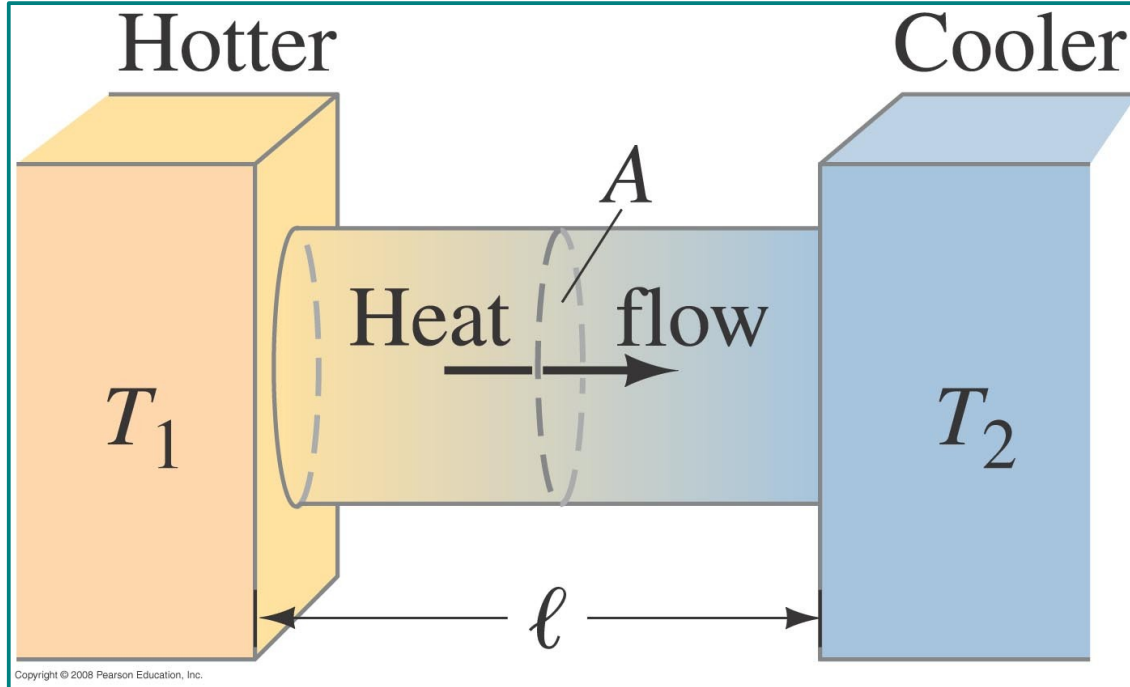
$$y_1 = y_2$$


$$H_2 - H_1 = \frac{1}{2}mv_1^2 - \frac{1}{2}mv_2^2 \quad \rightarrow \quad C_P(T_2 - T_1) = \frac{1}{2}mv_1^2 - \frac{1}{2}mv_2^2$$


$$T_2 - T_1 = \frac{v_1^2 - v_2^2}{2\frac{C_P}{m}} = \frac{v_1^2 - v_2^2}{2C_P}$$

Lämmönjohtuminen

Kokeellisesti tiedämme, että lämpö johtuu materiaalissa kuumasta kylmään. Mutta tämä on eri materiaaleissa erilaista. Miksi?



Lämmönjohtumiseen vaikuttavat

- Lämpötilaero $T_1 - T_2$
- Johteen pinta-ala A
- Johtumisetäisyys ℓ
- Johtava materiaali

Lämmönjohtavuus

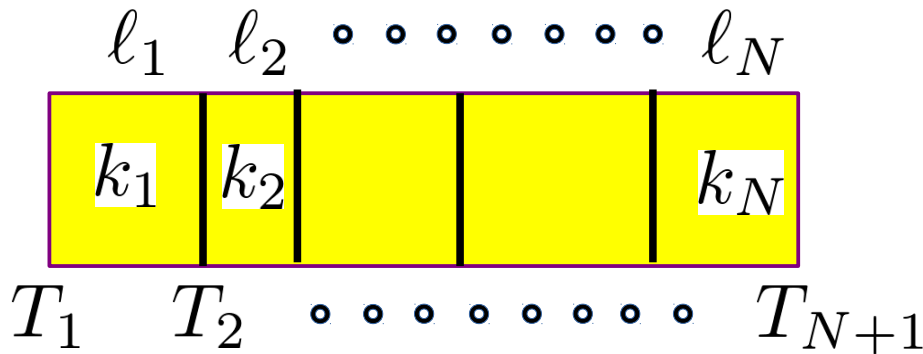
$$\frac{Q}{\Delta t} = k A \frac{T_1 - T_2}{\ell}$$

Lämmönjohtuminen usean kerroksen läpi

Jos lämpö johtuu usean eripaksuisen kerroksen läpi, jotka ovat eri materiaalia, niin

Kunakin kerroksen läpi virtaa sama lämpö: $\frac{Q}{\Delta t} = k_i A \frac{T_i - T_{i+1}}{l_i}$

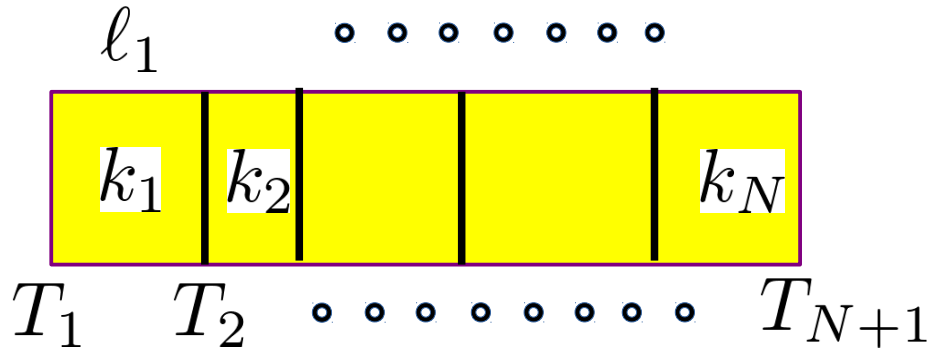
Kokonaislämpötilaero on: $T_1 - T_{N+1} = \sum_{i=1}^N (T_i - T_{i+1})$



$$T_1 - T_{N+1} = \frac{Q}{\Delta t} \frac{1}{A} \sum_{i=1}^N \frac{l_i}{k_i}$$

$$\frac{Q}{\Delta t} = \left(\sum_{i=1}^N \frac{l_i}{k_i} \right)^{-1} A (T_1 - T_{N+1})$$

Lämmönjohtuminen usean kerroksen läpi



$$\frac{Q}{\Delta t} = \left(\sum_{i=1}^N \frac{l_i}{k_i} \right)^{-1} A(T_1 - T_{N+1})$$

Määritellään kerroksen i *lämpöresistanssi*

$$R_i = \frac{l_i}{k_i}$$

Jolloin koko rakenteen kokonaisresistanssi on

$$R_K = \sum_{i=1}^N R_i$$

Rakenteen U-arvo

$$\frac{Q}{\Delta t} = \frac{1}{R_K} A(T_1 - T_{N+1})$$