Tilanmuuttujat

Olemme tavanneet jo aimo liudan 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 - ideaalitapauksen kuvaamiseen riittää P, V, T
→ kaikki muut johdannaissuureita

- monimutkaisempiin (reaali)tapauksiin tarvitaan enemmän

Keskeisiä ideaalisia termodynaamisia prosesseja ovat

isobaarinen	prosessi	–	P = vakio
isoterminen	—"—	–	T = vakio
isokoorinen	—"—	–	V = vakio
reversiibeli	—"—	–	S = vakio

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

Systeemiin tuotu lämpö

systeemin 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:

$$\boxed{\text{adiabaattinen prosessi} \quad - \quad Q = \text{siirtynyt lämpö} = 0}$$

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

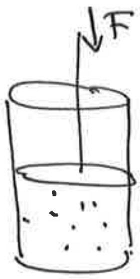
Kaksi keinoa luoda adiabaattinen prosessi:

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

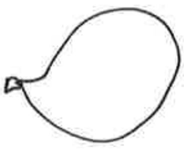
Millaisia prosesseja ovat seuraavat?

Eli mitkä tilanmuuttujat ~~jatkai~~ ~~lämpö tai työ~~ muuttuvat tai ovat suunnilleen vakioita? Siirtyykö lämpöä, tehdäänkö työtä?

Bensiinihöyry räjähtää sylinterissä

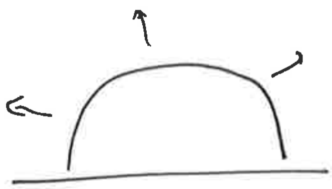


Kaasua puristetaan männällä



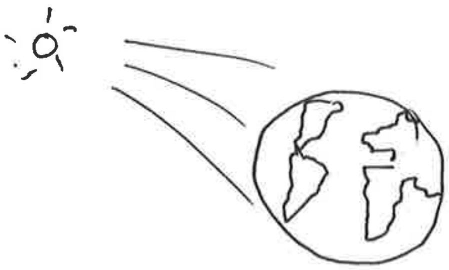
Puhalletaan ilmapalloa

Korkki lennähtää simapullosta



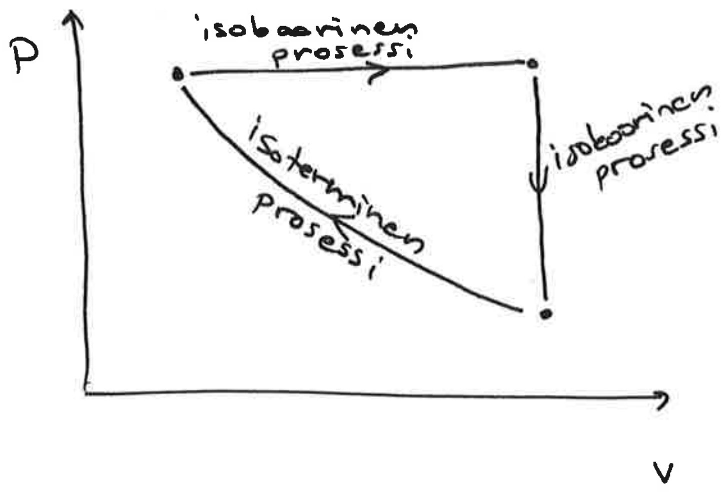
Pulla kohoaa uunissa

Pullataikina kohoaa pöydällä



Aurinko lämmittää maapalloa

Termodynaamiset perusprosessit



Isobaarinen prosessi:

$P =$ vakio

$$PV = nRT \longrightarrow T = \frac{PV}{nR} \Rightarrow \boxed{\Delta T = \frac{P}{nR} \cdot \Delta V}$$

- energian muutos: $E = n \cdot C_v \cdot T$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta E = n \cdot C_v \cdot \Delta T}$$

- tehty työ: $\boxed{W = P \cdot \Delta V}$

- siirtynyt lämpö: $\Delta E = Q - W$

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

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

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

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

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

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

Isokoorinen prosessi: $V =$ vakio

- tehty työ $\boxed{W = 0}$ (koska $\Delta V = 0$)
- $PV = nRT \rightarrow T = \frac{PV}{nR} \rightarrow \boxed{\Delta T = \frac{V}{nR} \Delta P}$.
- energian muutos $E = nC_V T$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta E = nC_V \Delta T}$$

- siirtynyt lämpö: $\Delta E = Q - W$

$$\rightarrow Q = \Delta E + \underset{0}{\underset{\shortparallel}{W}}$$

$$= nC_V \Delta T$$

$$= n \underset{\frac{d}{2}R}{\underset{\shortparallel}{C_V}} \cdot \frac{V}{nR} \Delta P$$

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

Isoterminen prosessi: $T =$ vakio

- energian muutos $\boxed{\Delta E = 0}$ (koska $\Delta T = 0$)
- $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} = nRT \cdot \frac{1}{V} \Rightarrow \boxed{P(V) = nRT \cdot \frac{1}{V}}$
- siirtynyt lämpö $\Delta E = Q - W$

$$\Rightarrow Q = \underset{0}{\underset{\shortparallel}{\Delta E}} + W = W \Rightarrow \boxed{Q = W}$$

- tehty työ: $W = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$

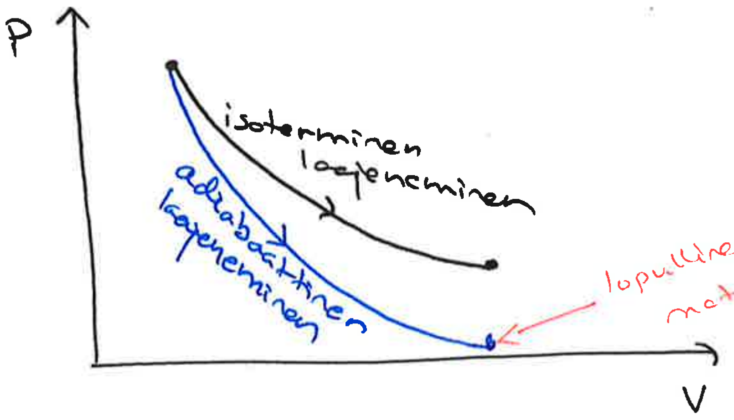
$$= \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{1}{V} dV$$

$$= nRT \Big/_{V_1}^{V_2} \ln V = nRT (\ln V_2 - \ln V_1)$$

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

Adiabaattinen prosessi: $Q = 0$.

- $pV = nRT$, mutta nyt ongelma että $\boxed{\text{kaikki } p, V, T \text{ muuttuvat}}$



lopullinen paine (ja lämpötila) matalampi → energiaa kulunut laajentumisessa mutta korvaus lämpöä ei ole tullut.

- voidaan osoittaa, että $\boxed{p \cdot V^{\gamma} = \text{vakio}}$, γ = adiabaattivakio $= \frac{C_p}{C_v} = \boxed{1 + \frac{2}{d} = \gamma}$

Vakion arvon voi laskea vaikka alkutilanteesta jos p ja V tiedossa (tarvittaessa voi myös hyödyntää tilanyhtälöä $pV = nRT$)

- tehty työ

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

$pV^{\gamma} = \alpha \Rightarrow p(V) = \frac{\alpha}{V^{\gamma}}$

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

$$= \frac{\alpha}{1-\gamma} \Big/_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma+1}$$

$$= \boxed{\frac{\alpha}{1-\gamma}\left(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}\right) = W}$$

- energian muutos $\Delta E = \overset{=0}{Q} - W$

$$\Rightarrow \underset{\parallel\; nC_v \cdot \Delta T}{\Delta E = -W} \Bigg\} \quad \boxed{\Delta T = -\frac{W}{nC_v}}$$

Adiabaattinen laajeneminen/puristus

Ideaalikaasulle

molaarinen lämpökapasiteetti vakiotilavuudessa

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

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

$\Rightarrow$

$$PV = \cancel{n}R \cdot \frac{E}{\cancel{n}C_v} = \frac{R}{C_v}E.$$

Nyt laajentuessa/puristuessa P, V ja E muuttuvat. Emme voi siis vain ratkaista yhtä toisen funktiona. Tarvitsemme differentiaaleja

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

pieniä muutoksia

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

$\Rightarrow$

$$PV + PdV + VdP + \underbrace{\cancel{dPdV}}_{\substack{\text{pieni} \cdot \text{pieni} \\ = \text{häviävän} \\ \text{pieni}}} \overset{\to 0}{} = \frac{R}{C_v}E + \frac{R}{C_v}dE$$

Uudelleen järjestellään hieman

$$\underbrace{PV - \frac{R}{C_v}E}_{\substack{\text{ideaalikaasurelaatio} \\ = 0}} + PdV + VdP = \frac{R}{C_v}dE$$

$$\Rightarrow PdV + VdP = \frac{R}{C_v}dE = \frac{R}{C_v}(dQ - dW), \quad dQ = 0, \quad dW = P \cdot dV$$

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

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

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

$$1 + \frac{R}{d/2 R} = 1 + \frac{2}{d} = \text{adiabaattivakio } \gamma \text{ (edelliseltä viikolta)}$$

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

$\Rightarrow \quad \gamma \dfrac{dV}{V} = -\dfrac{dP}{P} \quad \Big|$ integroidaan

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

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

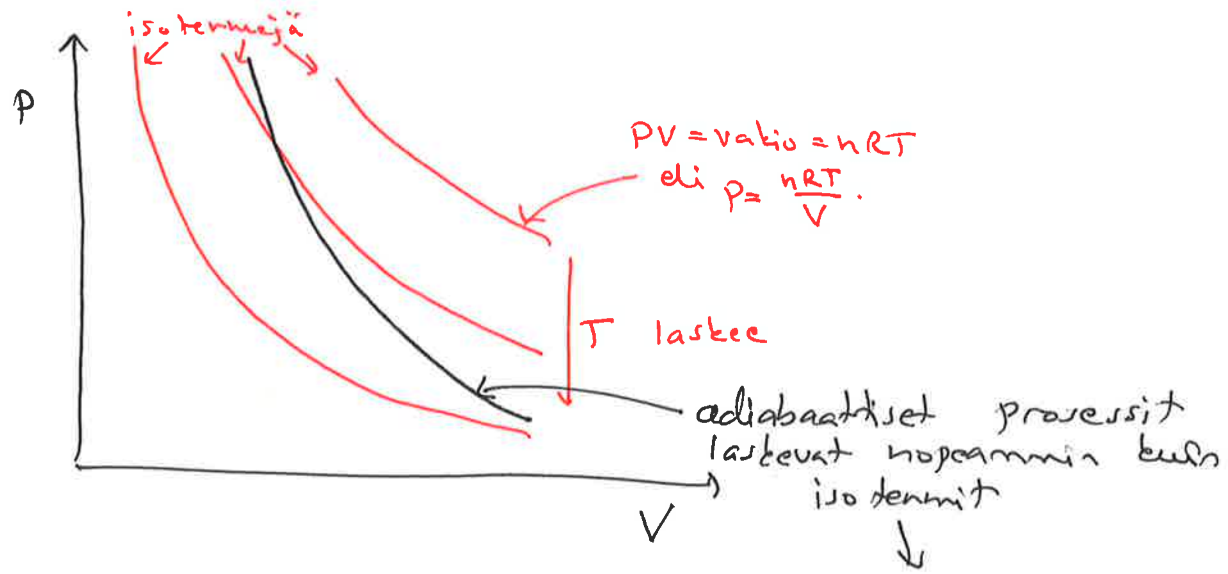
$\Rightarrow \quad \ln V^{\gamma} + \ln P = C$

$\Rightarrow \quad \ln P \cdot V^{\gamma} = C$

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

Eli adiabaattiselle laajentumiselle/puristukselle

$\underline{PV^{\gamma} = \text{vakio}}$. ; $\gamma = 1 + 2/d$.



↓

T pienenee laajentumisessa
(ja vastaavasti kasvaa kuumentuu puristuksessa)