

Esipuhe

Tämä esitys käy läpi termodynamiikan, nestevirtausten ja elastisuuden teorial siten kuin ne opetetaan kurssilla PHYS-A3121 Termodynamiikka (ENG1). Esitys sisältää teorian keskeiset käsitteet ja paljon kysymyksiä pohdittavaksi. Kysymyksistä keskustellaan luennoilla mutta lukija voi pohtia niitä jo etukäteen. Luentoihin on syytä valmistautua käymällä läpi luentokerran teoria joko tästä esityksestä tai jostakin oppikirjasta. Esitys ei sisällä kuvia vaan nämä lukijan on hahmoteltava itse. Moneen pohdintakysymykseen voikin vastata kuvan avulla. Esitys ei sisällä esimerkkejä tai laskutehtäviä, sillä näitä käsitellään harjoituksissa. Luentojen tarkoituksena on auttaa hahmottamaan käsitteitä, jotka ovat välttämättömiä fysiikan hallitsemiseksi. Ennen kurssin aloittamista lukija voikin kysyä itseltään, miten hän mieltää esimerkiksi seuraavat käsitteet: lämpö, työ, hyötysuhde, lämpötila ja paine. Omaa käsitystään voi testata selittämällä sen jollekulle toiselle. Jos tuntee osaavansa selittää käsitteen selkeästi ja perustellusti, niin siitä on yleensä hyvä ymmärrys.

Luku 1

Termodynamiikka ja nestevirtaukset

1.1 Nestevirtaukset

1.1.1 Miten nesteet virtaavat?

Yleisellä tasolla nesteiden¹ virtaukset ovat hyvin monimutkaisia. Pahimmassa tapauksessa ne muuttuvat turbulenttiseksi, jolloin voimakkaat pyörteet näyttävät rikkovan kaiken virtauksen rakenteen. Nesteiden virtaukset ovat kuitenkin teknisesti hyvin tärkeitä. Monien laitteiden toiminta perustuu virtaukseen, jota olisi myös pystyttävä kontrolloimaan. Termodynamiikan kurssilla käsitellään vain yksinkertaisimpia virtauksia. Näiden ominaisuuksia ovat:

1. Kokoonpuristumattomuus: Oletetaan, että virtaava neste on kokoonpuristumatonta. Tällöin sen tiheys pysyy vakiona kaikkialla tarkasteltavassa alueessa. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että kaasujen virtauksia ei tällä kurssilla käsitellä.
2. Pyörteettömyys eli laminaarisuus: Oletetaan, että nesteen virtaus tapahtuu hyvin määritellyjä virtaviivoja pitkin eikä se pyörteile. Tämä on hyvä oletus, kun nesteen virtausnopeus on riittävän pieni suhteessa virtauskanavan kokoon.
3. Kitkattomuus: Todellisten nesteiden ominaisuuksiin kuuluu sisäinen kitka, joka vastustaa nesteen virtausta. Riippuen nesteen laadusta kitka voi olla suurikin. Tällä kurssilla oletetaan kuitenkin, että sisäinen kitka on niin pieni, että se voidaan jättää huomiotta.
4. Stationaarisuus: Oletetaan, että nesteen virtaus ei muutu ajassa.
5. Yksiulotteisuus: Oletetaan, että neste virtaa käytännössä vain yhteen suuntaan tasaisella nopeudella rintamana, joka täyttää virtauskanavan. Nestevirtauksen suunta voi kyllä muuttua mutta tällöin se muuttuu koko rintaman osalta. Tällaista virtausta kutsutaan tulpavirtaukseksi.

Millaiset suureet sitten ovat tärkeitä nesteen virtaamisen kannalta? Virtausta itseään voidaan kuvata nopeusvektorilla, joka osoittaa nesteen virtausnopeuden kussakin virtauksen pisteessä. Tämän lisäksi tarvitaan voima, joka saa aikaan nesteen liikkeen. Tällä kurssilla käsitellään kahdenlaisia voimia: Nesteessä vaikuttavasta paine-erosta johtuvia voimia ja painovoimaa. Nämä molemmat voivat joko yhdessä tai erikseen vaikuttaa nesteen virtausnopeuteen.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Millaisissa sovelluksissa nesteiden virtaukset ovat tärkeitä? Miten niitä voidaan säätää?

¹Termillä "neste" tarkoitetaan tässä ainetta, joka voi virrata. Englanniksi vastaava termi on "fluid" erotuksena termistä "liquid", joka tarkoittaa ainetta nestemäisessä olomuodossaan. Tavallisesti virtaavat nesteet ovat olomuodoltaan nesteitä tai kaasuja.

1.1.2 Jatkuvuusyhtälö

Koska nesteen virtaus ei muutu ajan kuluessa, niin tietyt suureet säilyvät. Tarkastellaan nesteen virtausta pisteestä 1 pisteeseen 2. Vaikka neste itse on liikkeessä mutta liike ei muutu ajassa, niin sama määrä nestettä aikayksikössä ohittaa pisteen 1 kuin pisteen 2. Nesteen massavirta on siis muuttumaton:

$$\frac{\Delta m_1}{\Delta t} = \frac{\Delta m_2}{\Delta t}$$

Toisaalta molemmissa pisteissä $i = 1, 2$ pisteen ohittanut massa on

$$\Delta m_i = \rho_i \Delta V_i$$

missä ρ_i on nesteen tiheys pisteessä i . Koska virtaus oletetaan yksiulotteiseksi, niin nesterintama pisteessä i liikahtaa ajassa Δt matkan $\Delta \ell_i = v_i \Delta t$, missä v_i on nesteen nopeus pisteessä i . Lisäksi nesteen tilavuus on $\Delta V_i = A_i \Delta \ell_i$, missä A_i on nesterintaman pinta-ala. Koska massavirta säilyy, niin sijoittamalla kaikki tämä ensimmäiseen yhtälöön saadaan

$$\rho_1 A_1 v_1 = \rho_2 A_2 v_2,$$

joka on nestevirtauksen *jatkuvuusyhtälö*. Jos neste on kokoonpuristumatonta, niin sen tiheys ei riipu pisteestä i , jolloin

$$A_1 v_1 = A_2 v_2$$

On syytä huomata, että jatkuvuusyhtälö ei itsessään sisällä mitään tietoa nesteen dynamiikasta vaan se on seurausta massan säilymisestä stationaarisessa virtauksessa.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Kokoonpuristumaton neste virtaa putkessa, joka kapenee. Miten käy virtausnopeuden?
 - (a) Kasvaa.
 - (b) Laskee.
 - (c) Ei muutu.

1.1.3 Bernoullin yhtälö

Jatkuvuusyhtälö siis lausui julki periaatteen: Mikä menee sisään tulee uloskin. Kokoonpuristumattoman nestevirtauksen yksinkertaisin dynaaminen yhtälö saadaan, kun tarkastellaan jälleen virtausta pisteestä 1 pisteeseen 2 ja käytetään työperiaatetta. Tietynä ajanjaksona nesterintama liikahtaa pisteessä 1 matkan $\Delta \ell_1$ ja vastaavasti pisteessä 2 matkan $\Delta \ell_2$. Pisteissä 1 ja 2 vaikuttavat paineet tekevät näin ollen nesteeseen työt

$$W_1 = P_1 A_1 \Delta \ell_1$$

ja

$$W_2 = -P_2 A_2 \Delta \ell_2$$

Jos $P_1 \neq P_2$, niin nesteeseen tulee tehtyä nettotyötä, koska kokoonpuristumattomuuden vuoksi $A_1 v_1 = A_2 v_2$. Lisäksi, mikäli pisteet 1 ja 2 ovat eri korkeudella, niin painovoimakin osallistuu työntekoon:

$$W_3 = -mg(y_2 - y_1)$$

missä m on siirtyneen nesteen massa

$$m = \rho \Delta V = \rho A_1 \Delta \ell_1 = \rho A_2 \Delta \ell_2$$

Työperiaatteen mukaan nesteeseen tehdyt työt muuttavat nesteen liike-energiaa

$$\frac{1}{2} m v_2^2 - \frac{1}{2} m v_1^2 = P_1 A_1 \Delta \ell_1 - P_2 A_2 \Delta \ell_2 + m g y_1 - m g y_2$$

josta sieventämällä

$$P_1 + \frac{1}{2}\rho v_1^2 + \rho g y_1 = P_2 + \frac{1}{2}\rho v_2^2 + \rho g y_2$$

Tämä yhtälö on *Bernoullin yhtälö* nestevirtaukselle. Se yhdistää pisteissä 1 ja 2 kokoonpuristumattoman, kitkattoman ja pyörteettömän virtauksen paineen, nopeuden ja virtauskorkeuden. Bernoullin yhtälön ohella virtauksen käyttäytymistä määrittää tietyksi jatkuvuusyhtälö.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Kokoonpuristumaton neste virtaa putkessa ylöspäin. Putken molemmissa päissä vaikuttaa sama paine. Miten käy virtausnopeuden?
 - (a) Kasvaa.
 - (b) Laskee.
 - (c) Ei muutu.
2. Kokoonpuristumaton neste virtaa putkessa vaakasuoraan. Nesteen nopeus putkessa kiihtyy. Miten käy nesteen paineen?
 - (a) Kasvaa.
 - (b) Laskee.
 - (c) Ei muutu.
3. Kun neste virtaa pisteestä 1 pisteeseen 2, voidaan sen paine pisteessä kaksi ratkaista Bernoullin yhtälöstä

$$P_2 = P_1 + \frac{1}{2}\rho v_1^2 + \rho g y_1 - \frac{1}{2}\rho v_2^2 - \rho g y_2$$

Onko mahdollista, että $P_2 \leq 0$? Mitä tämä tarkoittaisi?

1.1.4 Yhteenvedo virtausmekaniikasta

Virtausmekaniikan yhtälöiden eli jatkuvuusyhtälön ja Bernoullin yhtälön johdossa tehtiin useita oletuksia, jotka eivät välttämättä ole tosia läheskään kaikille reaalivirtauksille:

1. Pyörteettömyys. Moni reaalivirtaus on pyörteistä eli turbulenttia. Tällaisen virtauksen tapauksessa ei oletus yhtenäisenä etenevästä virtausrintamasta ei ole realistinen.
2. Kitkattomuus. Käytännössä kaikilla nesteillä on sisäistä kitkaa eli viskositeettia. Tällaisen virtauksen tapauksessa Bernoullin yhtälön johdossa käytetty työperiaate ei ole voimassa.
3. Kokoonpuristumattomuus. Mikäli virtaavan nesteen tiheys voi muuttua, ovat jatkuvuusyhtälön ja Bernoullin yhtälön johdossa käytetyt periaatteet yhä voimassa: Stationaarisessa virtauksessa massavirta säilyy ja nesteeseen tehty työ on yhtäsuuri kuin nesteen liike-energia muutos. Nyt kuitenkin tilavuuselementin yhdistäminen massaan täytyy tehdä käyttäen paikallista tiheyttä.

Mikäli ylläolevat oletukset eivät ole voimassa, voidaan nestevirtaukselle yhä johtaa sitä kuvaavaa yhtälöä. Tämä on Navier-Stokesin yhtälö ja sen avulla voidaan ratkaista teoriassa lähes kaikki virtaustehtävät.

1.2 Elastisuus

Elastisuusteoria käsittelee kiinteiden kappaleiden palautuvia muodonmuutoksia. Kappaleita tarkastellaan jatkumona eli kontinuumina, jolloin kappaleessa ei eroteta yksittäisiä rakenneosasia. Vaikka muodonmuutos on perimmitään seurausta voiman vaikutuksesta ei Newtonin mekaniikalla, joka on pohjimmiltaan hiukkasten mekaniikkaa, ole juurikaan roolia.

1.2.1 Venymä ja jännitys

Elastisuuden peruskäsitteet ovat siirtymä, venymä ja jännitys. Yksiulotteisessa tapauksessa, esimerkiksi sauvaa venytettäessä tai puristettaessa nämä ovat:

1. *Siirtymä* on kunkin sauvan materiaaliolkion paikan muutos suhteessa tilanteeseen, jossa sauvaan ei kohdistu ulkoisia voimia.
2. *Venymä* eli suhteellinen venymä on sauvan materiaaliolkion pitenemä suhteessa siirtymätömmän olkion pituuteen.
3. *Jännitys* on sauvaan vaikuttava voima jaettuna sauvan poikkileikkauspinta-alalla.

Hieman yleistäen voidaan sanoa, että elastisuusteoria pyrkii selvittämään

1. millaisia venymiä ja tätä kautta siirtymiä kappaleisiin syntyy, kun niihin vaikuttaa jännitys eli miten vaikuttava voima muuttaa kappaleen muotoa.
2. millaisia jännityksiä kappaleen tietty muodonmuutos aiheuttaa.

Materiaalia kuvaava parametri on kimmomoduli eli Youngin moduli², jonka avulla lausuttuna jännityksen ja venymän yhteys on

$$\sigma = E\epsilon$$

missä σ on jännitys, E kimmomoduli ja ϵ venymä. Lisäksi venymän ja siirtymän välinen yhteys on differentiaalinen eli yksiulotteisessa tapauksessa

$$\epsilon(x) = \frac{d}{dx}u(x) = u'(x)$$

missä $u(x)$ on siirtymä pisteessä x .

Kun jännitys on vakio

Jos yksiulotteisen sauvan jännitys on vakio, niin venymäkin on ja siis

$$u'(x) = \epsilon = \frac{\sigma}{E}$$

Päästään kiinnitetylle sauvalle $u(0) = 0$, joten

$$u(x) = \frac{\sigma}{E}x$$

Jos sauvan pituus jännittämättömänä on ℓ_0 , niin sauvan pään siirtymä on

$$u(\ell_0) = \frac{\sigma}{E}\ell_0$$

joka on yhtä suuri kuin sauvan pituuden muutos $\Delta\ell$

Mitä? Miksi? Miten?

1. Sauvaan vaikuttava jännitys kaksinkertaistuu. Miten käy sauvan venymän?
 - (a) Puolittuu.
 - (b) Ei muutu.
 - (c) Kaksinkertaistuu.
 - (d) Nelinkertaistuu.
2. Sauvaan pinta-ala kominkertaistuu. Miten käy sauvan venymän?
 - (a) Pienenee kolmasosaan.
 - (b) Ei muutu.

²Yksiulotteisen elastisuuden tapauksessa riittää yksi materiaaliparametri. Useampiulotteisissa tapauksissa tarvitaan vähintään kaksi parametria kuvaamaan materiaalin ominaisuuksia.

- (c) Kaksinkertaistuu.
 - (d) Kolminkertaistuu.
 - (e) Yhdeksänkertaistuu.
3. Päästään kiinnitetyssä sauvassa vaikuttaa vakiovetojännitys. Miten sauvan siirtymä käyttäytyy?
- (a) On vakio muttei nolla.
 - (b) Kasvaa lineaarisesti.
 - (c) Vähenee lineaarisesti.
 - (d) Kasvaa neliöllisesti
 - (e) On nolla.

Lämpövenymä ja -jännitys

Lämpötila voi vaikuttaa merkittävästi kiinteän kappaleen muotoon. Ylläolevan mukaan lämpötilan aiheuttama venymä voi johtaa jännityksiin, jos kappaleen ei anneta venyä vapaasti. Lämpövenymissä referenssipituutena pidetään tavallisesti koko kappaleen pituutta. Yksinkertainen yksiulotteinen malli olettaa, että venymä on suoraan verrannollinen lämpötilan muutokseen

$$\Delta \ell = \alpha \ell_0 \Delta T$$

missä ℓ_0 on venyvän sauvan pituus ja α on sauvan pituuden lämpötilakerroin. Jos siis sauvaan vaikuttavat sekä muuttuva lämpötila että vakiojännitys, on sen kokonaisvenymä

$$\epsilon = \frac{\Delta \ell}{\ell_0} = \frac{1}{E} \sigma + \alpha \Delta T$$

missä lämpötilan muutos on muutos referenssipituutta ℓ_0 vastaavasta lämpötilasta.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Sauva on kiinnitetty päistään jännittämättömänä tietyssä lämpötilassa. Lämpötila nousee. Mikäläinen jännitys sauvaan muodostuu?
 - (a) Vetojännitys.
 - (b) Puristusjännitys.
 - (c) Jännitystä ei muodostu.
2. Sauva on kiinnitetty päistään jännittämättömänä tietyssä lämpötilassa. Lämpötila laskee. Mikäläinen jännitys sauvaan muodostuu?
 - (a) Vetojännitys.
 - (b) Puristusjännitys.
 - (c) Jännitystä ei muodostu.
3. Sauva on kiinnitetty päistään jännittämättömänä tietyssä lämpötilassa. Ensin lämpötila nousee. Sitten lämpötila nousee uudestaan saman verran. Miten sauvan jännitys muuttuu, kun lämpötila nousee toisen kerran?
 - (a) Puolittuu
 - (b) Kaksinkertaistuu
 - (c) Nelinkertaistuu.
 - (d) Palautuu nolllaksi.

1.2.2 Elastisen muodonmuutoksen jälkeen

Elastinen muodonmuutos on määritelmän mukaan palautuva. Jos jännitys siis poistuu, niin kappale palautuu alkuperäiseen muotoonsa. Kuten kokemuksesta tiedetään, tämä on totta vain tiettyyn rajaan saakka. Mikäli kappaletta rasitetaan liikaa se muuttaa muotoaan pysyvästi. Tällaista muodonmuutosta kutsutaan plastiseksi ja sen tapahtuessa venymän ja jännityksen suhde on monimutkaisempi. Lopulta jossakin vaiheessa muodonmuutos on niin suuri, että kappale murtuu tai hajoaa osiin.

1.2.3 Paineen aiheuttamat elastiset muodonmuutokset

Yksiulotteisen jännityksen ja venymän ohella on suhteellisen helppoa tarkastella paineen aiheuttamaa kappaleen tilavuuden muutosta. Jälleen kerran suhteellinen muutos on verrannollinen kappaleeseen vaikuttavan paineen muutokseen

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{1}{B}\Delta P$$

Tässä esiintyvä verrannollisuuskerroin B on *tilavuuskimmokerroin* eli *puristuskerroin*.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Kappale halutaan puristaa kolmasosaan tilavuudestaan. Kuinka suuri paine kappaleeseen on kohdistettava?
 - (a) $3B$
 - (b) $\frac{3}{2}B$
 - (c) B
 - (d) $\frac{2}{3}B$
 - (e) $\frac{1}{3}B$

1.3 Termodynamiikka

Termodynamiikka on melko outo teoria. Termodynamiikan käsitteisiin kuuluvat keskeisinä systeemit, tilanmuutujat ja tilanyhtälöt, jotka ovat kaikki korkean tason abstraktioita fysikaalisesta maailmasta. Termodynamiikka on syntynyt tarpeesta vastata muutamiin keskeisiin kysymyksiin arkielämästäme sekä käyttämistämme koneista ja laitteista:

1. Mitä lämpötila on? Lapsikin tietää, että lämpötilaerot tasoittuvat, mutta miksi näin on?
2. Miten lämpövoimakone toimii eli miksi on mahdollista polttaa polttoainetta ja saada tämän avulla tehtyä työtä? Kuinka paljon työtä voidaan tehdä tietyllä määrällä polttoainetta? Mikä olisi paras tapa rakentaa lämpövoimakone?
3. Miten lämpöpumppu eli kone, joka siirtää lämpöä matalammasta lämpötilasta korkeampaan, toimii?
4. Miten aineet käyttäytyvät niitä lämmitettäessä? Miten niiden lämpötila, tilavuus, paine ja muut suureet käyttäytyvät?

Mitä? Miksi? Miten?

1. Millaisia ovat lämpövoimakoneet eli koneet, jotka polttavat polttoainetta tai käyttävät muuta lämmönlähdettä ja tekevät tämän avulla työtä? Anna esimerkki.

1.3.1 Käsitteet

Termodynamiikan keskeisiä käsitteitä ovat:

1. *Systeemi* on se hyvin rajattu universumin osa, jota tarkastellaan. Loppu universumi on ympäristöä. Systeemin valinta on jokaisen oma asia eli universumi ei spontaanisti jakaannu systeemiin ja ympäristöön.
2. *Tilanmuuttuja* on makroskooppinen systeemin tilaa kuvaava muuttuja, kuten lämpötila, paine, tilavuus, sisäenergia, entropia, entalpia, jne.
3. *Tilanyhtälö* sitoo systeemin tilanmuuttujat yhteen ja siis kuvaa systeemin tilanmuuttujien välisiä riippuvuuksia. Lukijalle tutuin on varmaankin ideaalikaasun tilanyhtälö, johon palaamme vielä useasti.

Jotta käsitteillä olisi järkevä suhde todellisiin systeemeihin eli niihin, joita ne abstrahoivat, tehdään termodynamiikassa oletuksia:

1. Systeemi koostuu tietyksi mikrotasolla atomeista ja molekyyleistä, joten on oletettava, että systeemin mikroskooppisesta tilasta voidaan johtaa sen makroskooppiset tilanmuuttujat.
2. Systeemi on tasapainossa, joten sen tilanyhtälö pätee. Tämä oletus on tärkeä, sillä käytännössä tilanmuuttujat ja tilanyhtälö ovat järkeviä systeemin kuvaajia vain, jos systeemi on saanut asettua tasapainotilaan eli tilaan, joka ei spontaanisti muutu.

Tasapainon käsite on termodynamiikassa keskeinen. Tämä johtuu siitä, että vain tasapainotilassa pystytään yhdistämään systeemin mikroskooppinen tila luotettavasti makroskooppisiin tilanmuuttujiin. Tasapainoajattelu laajennetaan jopa prosesseihin. Jos systeemin tila muuttuu hitaasti tasapainotilojen kautta toiseksi, kysymyksessä on *reversiibeli* prosessi. Mikäli systeemi ei ole muutoksen aikana tasapainossa, prosessi on *irreversiibeli*. Näihinkin käsitteisiin palataan vielä.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Anna esimerkki irreversiibelistä prosessista. Millainen olisi reversiibeli prosessi?

1.3.2 Lämpötila

Tarkastellaan ensin kaikille tuttua termodynaamista tilanmuuttujaa, lämpötilaa. Lämpötila on tietysti arkielämässäkkin keskeinen suure mutta tarkkaan ottaen ei ole aivan selvää, miten lämpömittarin voisi konstruoida ja lämpötilan määrittää. Tavallisin tapa on nykyisin käyttää vakiotilavuuksista kaasulämpömittaria, jossa tietty määrä kaasua on suljettu vakiotilavuuksiseen astiaan. Kun kaasun lämpötila muuttuu, muuttuu sen painekin (tämä on kokeellinen tosiasia). Paineen muutos voidaan sitten mitata. Tällaisen mittarin rakentaminen ei kuitenkaan ole aivan suoraviivaista eikä ole selvää, että lämpötila tulee sen avulla hyvin määritellyksi, sillä

1. Mittarissa ei ole minkäänlaista lämpötilaskaalaa. Tämän voi korjata valitsemalla yksi referenssipiste. Yleisin valinta on veden kolmoispiste, jonka lämpötilaksi sovitaan historiallisista syistä

$$T_{\text{tp}} = 273,16 \text{ K}$$

ja samalla sovitaan, että lämpötilan yksikkö on kelvin. Näin on siis sovittu yksikköjärjestelmästä mutta ei vielä siitä, mikä lämpötila on.

2. Mitattu lämpötila riippuu jonkin verran käytetystä kaasusta, mittarin tilavuudesta ja kaasun määrästä mittarissa. Tämä ongelma voidaan korjata, jos oletetaan, että mittarin kaasu noudattaa ideaalikaasun tilanyhtälöä sitä paremmin, mitä pienempi kaasun paine on. Koska ideaalikaasun tilanyhtälön mukaan

$$PV = nRT = NkT$$

niin mitattu paine on vakiotilavuudessa suoraan verrannollinen lämpötilaan. Mittaamalla referenssipaine P_{tp} yhä harvemmalle ja harvemmalle kaasulle yllä sovitussa referenssilämpötilassa voidaan absoluuttinen lämpötila-asteikko määritellä

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

Lämpömittarista siis luetaan painelukemia. Mitattu paine kertoo lämpötilan suhteen referenssipisteeseen ja tulos on sitä riippumattomampi käytetystä kaasusta ja mittarista, mitä pienempi referenssipisteen paine on. Käytännön kokeet eri kaasuilla osoittavat, että yllä annettu lämpötilan määrittelmä on mittauksessa käytetystä kaasusta riippumaton. Tämä tarkoittaa myös sitä, että ideaalikaasun tilanyhtälö on kelpo approksimaatio riittävän harvojen kaasujen tapauksessa. Toisaalta, koska lämpötilan määrittämiseksi on yllä tarpeen ottaa raja-arvo kohti mielivaltaisen harvaa kaasua, $P_{\text{tp}} \rightarrow 0$, niin mikään reaaliikaasu ei noudata tarkasti ideaalikaasun tilanyhtälöä.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Vakiotilavuuksisen kaasulämpömittarin painelukema kaksinkertaistuu. Miten paljon lämpötila muuttuu?
 - (a) Kaksinkertaistuu.
 - (b) Puolittuu.
 - (c) Nelinkertaistuu.
 - (d) Kymmenkertaistuu.
2. Millainen paine on nollalämpötilassa? Entä, jos lämpötila olisi negatiivinen?
3. Jos olisi olemassa kaasu, joka noudattaisi tarkasti ideaalikaasun tilanyhtälöä, niin miten vakiotilavuuksinen kaasulämpömittari voitaisiin rakentaa?
4. Miten lämpötilan käsitteen voisi määritellä? Entä paineen? Tai tilavuuden?

1.3.3 Ideaalikaasun tilanyhtälö

Edellä jo sivuttiin yhtä kaasujen termodynamiikan kannalta oleellista tilanyhtälöä: ideaalikaasun tilanyhtälöä. Nimensä mukaisesti se kuvaa kaasua, jota ei ole olemassa mutta onneksi reaalikaasut muistuttavat ideaalikaasua kohtuullisen hyvin, kun ne ovat harvoja. Käyttäjän vastuulle jää sitten miettiä, onko vastaavuus riittävän hyvä käyttötarkoitukseen. Ainakaan nesteisiin tai kiinteisiin aineisiin ei ideaalikaasun tilanyhtälöä kannata mennä soveltamaan.

Ideaalikaasun tilanyhtälö

$$PV = nRT = NkT$$

on tyypiesimerkki termodynamiikan luonteesta. Se on *tilanyhtälö systeemille*, jonka *tilanmuuttujat* ovat paine, tilavuus ja lämpötila³. Tilanyhtälön mukaan systeemissä vallitsevan paineen ja systeemin tilavuuden tulo on verrannollinen systeemin lämpötilaan. Verrannollisuuskertoimena on ainemäärän ja moolisen kaasuvakion tulo, joka on yhtä suuri kuin systeemin hiukkasmäärän ja Boltzmannin vakion tulo (tämä on tietysti seurausta moolin, moolisen kaasuvakion ja Boltzmannin vakion määritelmästä eikä liity mitenkään erityisesti systeemiin).

Ideaalikaasun tilanyhtälö tekee sen, mitä tilanyhtälön termodynamiikassa kuuluukin. Se liittyy tässä tapauksessa yhteen kolme tilanmuuttujaa siten, että jos kaksi näistä tunnetaan, niin kolmas voidaan ratkaista. Tasapainossa olevan systeemin tila ei siis ole täysin vapaa vaan, jos esimerkiksi lämpötila ja paine tunnetaan, niin tilavuus on määrätty. Toin toisinpäin, jos tasapainossa olevalle ideaalikaasulle on tietty paine ja tilavuus, niin tämä on mahdollista vain, jos sillä on tietty lämpötila.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Ideaalikaasun lämpötila ja paine kaksinkertaistuvat. Miten käy kaasun tilavuuden?
 - (a) Kaksinkertaistuu.
 - (b) Puolittuu.
 - (c) Pysyy ennallaan.
 - (d) Nelinkertaistuu.
2. Ideaalikaasun lämpötila kaksinkertaistuu ja paine puolittuu. Miten käy kaasun tilavuuden?
 - (a) Kaksinkertaistuu.
 - (b) Puolittuu.
 - (c) Pysyy ennallaan.
 - (d) Nelinkertaistuu.

³Myös ainemäärää voitaisiin pitää tilanmuuttujana, jos sen arvo voisi systeemissä muuttua eli systeemi voisi vaihtaa ainetta ympäristön kanssa. Tällä kurssilla emme käsittele systeemejä, joissa ainemäärä muuttuu.

1.3.4 Ideaalikaasun tilanyhtälö ja kineettinen kaasuteoria

Koska kaikista idealisoinnista huolimatta kaasut koostuvat atomiasta tai molekyyleistä, jotka jotenkin poukkoilevat edestakaisin, niin on mielekästä pohtia seuraavaa kysymystä: Voiko ideaalikaasun tilanyhtälön johtaa kaasun mikroskooppisen kuvauksen avulla? Jotta joukko kaasuhiukkasia muistuttaisi mahdollisimman paljon termodynamiikan ideaalikaasua, oletetaan seuraavaa:

1. Kaasun hiukkasia on paljon, ne ovat kaikki identtisiä ja niiden liike on satunnaista.
2. Kaasu on harvaa eli hiukkasten välinen etäisyys on suuri.
3. Kaasun hiukkasten energia liittyy vain niiden etenemisliikkeeseen.
4. Hiukkaset noudattavat Newtonin mekaniikkaa ja ne voivat vuorovaikuttaa vain törmäyksillä.
5. Hiukkasten törmäykset toisiinsa ja astian seinämiin ovat elastisia eli kimmoisia.

Otetaan sitten kuution muotoinen astia, jonka särmän pituus on ℓ . Kun yksittäinen astiassa oleva kaasuhiukkanen törmäät astian seinään, joka on kohtisuorassa x -akselin suhteen, muuttuu hiukkasen liikemäärä

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

ja näiden törmäysten aikaväli on

$$\Delta t = \frac{2\ell}{v_x}$$

joten tämä hiukkanen (kuten kaikki muutkin, koska hiukkaset olivat identtisiä) kohdistaa astian seinään voiman

$$F_1 = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{mv_x^2}{\ell}$$

Kun otetaan huomioon kaikki N hiukkasta, niin kokonaisvoima on

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

missä $\overline{v_x^2}$ on x -akselin suuntaisten nopeuksien neliöiden keskiarvo. Toisaalta

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

ja koska liike oletettiin satunnaiseksi, niin hiukkasten keskimääräinen nopeus on sama kaikkiin suuntiin

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

ja näinmuodoin kokonaisvoima on

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

joten astian tahkoon kohdistuva paine on

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{3} \frac{Nm\overline{v^2}}{A\ell} = \frac{1}{3} \frac{Nm\overline{v^2}}{V}$$

missä A on kuutionmuotisen astian tahkon pinta-ala ja V astian tilavuus. Näin ollen

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

Tämä tulos on siis johdettu ideaalikaasun tilanyhtälöstä riippumatta. Yhdistämällä saadaan

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

Tulos on mielenkiintoinen, koska yhtälön vasen puoli on kaasun hiukkasen keskimääräinen liike-energia eli

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

Idealikaasussa siis hiukkasten liike-energioiden keskiarvo riippuu vain systeemin lämpötilasta. Tämä tulos on esimerkki siitä, kuinka makroskooppinen tilanmuuttuja voidaan yhdistää mikroskooppisten, hiukkaskohtaisten suureiden keskiarvoon. Edelleenkin, tällainen yhteys on totta vain, jos tehdään ideaalikaasun mukaiset oletukset hiukkasten ominaisuuksista.

Mitä? Miksi? Miten?

- Ideaalikaasun lämpötila kaksinkertaistuu. Miten käy hiukkasten keskimääräisen liike-energian?
 - Puolittuu.
 - Pysyy ennallaan.
 - Kaksinkertaistuu.
 - Kymmenkertaistuu.
 - Nelinkertaistuu.
- Miten käy ideaalikaasun hiukkasten liikkeelle, kun lämpötila menee nolnaan? Entäpä, kun lämpötila on negatiivinen?

1.3.5 Maxwellin vauhtijakauma

Kineettisen kaasuteorian mukaan ideaalikaasun yhden molekyylin kineettinen energia on keskimäärin

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

Tämä on termodynamiikan hengen mukainen tulos, sillä koko systeemin tila on ilmaistu tilanmuuttujan avulla. Toisaalta on selvää, etteivät kaikki atomit tai molekyylit kaasuissa samaa vauhtia liiku, vaan osa on hitaampia ja osa nopeampia. Hiukkasten nopeusjakauma on Maxwellin vauhtijakauma

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

missä f ilmaisee vauhdilla v liikkuvien hiukkasten lukumäärän, m on hiukkasen massa ja T systeemin lämpötila. Jotta hiukkasia ei joutuisi hukkaan, pätee

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

Maxwellin vauhtijakaumalla on pari tärkeää merkitystä.

- Sen avulla voidaan systeemin tilanmuuttuja palauttaa hiukkasten tilastolliseksi suureeksi eli vauhtien jakaumaksi. Termodynamiikka siis kuvaa suurta joukkoa hiukkasia tilastollisesti tilanmuuttujien avulla. Yksittäisen hiukkasen vauhti ei ole merkityksellinen.
- Jakauman avulla voidaan laskea jakauman hiukkasten tunnuslukuja
 - Hiukkasten keskimääräinen nopeus \bar{v} .
 - Hiukkasen todennäköisin nopeus v_p .
 - Hiukkasten rms-nopeus v_{rms} .

Mitä? Miksi? Miten?

- Miten käy hiukkasten nopeuksille Maxwellin vauhtijakauman mukaan, kun lämpötila lähestyy nolaa?
- Kuinka suuria ovat Maxwellin vauhtijakaumaa noudattavan hiukkasjoukon
 - hiukkasten keskimääräinen nopeus \bar{v} ?
 - hiukkasen todennäköisin nopeus v_p ?
 - hiukkasten rms-nopeus v_{rms} ?

1.3.6 Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö

Jos tarkoituksena on rakentaa lämpövoimakone eli kone joka ottaa vastaan lämpöä ja tekee tämän avulla työtä, tulee vastaan muutamia oleellisia kysymyksiä.

- Miksi ja miten lämmöstä saa aikaan työtä?
- Kuinka paljon työtä voi tehdä tietyllä lämpömäärällä?
- Mikä on koneen merkitys lämmön muuntamisessa työksi?

Kuuluisassa kokeessaan James Prescott Joule osoitti, että mekaaninen työ nostaa säiliön lämpötilaa eli työllä ja lämmöllä on vastaavuus. Joulen kokeeseen liittyy termodynamiikan kannalta keskeisiä termejä, joita ei sovi sekoittaa toisiinsa.

1. *Työ* on mekaanista työtä, joka muuttaa systeemin sisäenergiaa. Joulen tapauksessa työ oli sekoitustyötä.
2. *Sisäenergia* on systeemin tilanmuuttuja, joka usein riippuu toisesta tilanmuuttujasta, lämpötilasta. Joulen kokeessa sisäenergian kasvu heijastui lämpötilan nousuna.
3. *Lämpö* on systeemistä tai systeemiin siirtyvää energiaa, joka ei ole seurausta työstä. Usein lämpö siirtyy systeemin ja ympäristön lämpötilaeron vuoksi. Joulen tapauksessa lämmenneen systeemin sisäenergiaa voitaisiin siirtää lämpönä toisen systeemin sisäenergiaksi.

Joulen lämpöä ja työtä koskevien tarkasteluiden pohjalta voidaan päätellä termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö: Systeemin sisäenergiaa muuttavat systeemiin tuotu lämpö ja systeemin tekemä työ eli

$$\Delta E = Q - W$$

Ensimmäinen pääsääntö siis sanoo, että lämpö ja työ ovat samanarvoisia energian muotoja ja ne molemmat vaikuttavat systeemin sisäenergiaan samalla tavalla. Tämän lisäksi kannattaa huomata muutama tärkeä asia.

1. Lämpö ja työ eivät ole tilanmuuttujia eli ne eivät ole systeemin ominaisuuksia vaan kertovat, miten systeemi vuorovaikuttaa ympäristönsä kanssa. Termodynamiikassa siis sallitaan kaksi vuorovaikutusta: työn tekeminen ja lämmönvaihto.
2. Periaatteessa ensimmäisen pääsäännön avulla voi jo alkaa kehittää lämpövoimakonetta. Ensimmäiseen systeemiin tuodaan lämpöä, jolloin sen sisäenergia kasvaa. Tämän jälkeen kasvanut sisäenergia tekee työtä, jolloin ympäristön kannalta lämpö on muuttunut työksi. Asiaa mutkistaa se, että lämpövoimakoneen toivotaan usein toimivan kiertokoneena, mutta periaate on selkeä.
3. Lämpö ja lämpötila ovat ehdottomasti kaksi eri asiaa. Toinen on tilanmuuttuja ja toinen systeemin ja ympäristön välillä siirtyvää energiaa. Termi "lämpöenergia" on hieman hankala, koska se voi oikeastaan tarkoittaa vain samaa kuin lämpö mutta "energia" johdattaa ajatukset systeemin tilanmuuttujiin. Jos "lämpö" varataan vain ilmiön nimeksi, voidaan siirtyvää energiaa kutsua "lämpömääräksi".

Mitä? Miksi? Miten?

1. Voiko termodynaamisessa systeemissä olla lämpöä? Miksi voi / miksi ei voi?
2. Miksi lämpö ja työ eivät ole tilanmuuttujia?

Ensimmäisen pääsäännön esityksessä on monia merkkikäytänteitä. Noudatamme seuraavia:

1. Systeemin vastaanottama lämpö on positiivista eli $Q > 0$. Tällöin systeemin luovuttama lämpö on systeemin kannalta negatiivista.
2. Systeemin tekemä työ on positiivista eli $W > 0$. Tällöin systeemiin tehty työ on negatiivista.

Joulen kokeessa systeemiin tehdään sekoitustyötä, joka on siis negatiivista. Ensimmäisen pääsäännön mukaan systeemin sisäenergia kasvaa. Lämmenneestä systeemistä poistuva lämpö on negatiivista ja systeemin sisäenergia laskee.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Systeemi on lämpöeristetty ja siihen tehdään työtä. Miten käy sisäenergian?
 - (a) Kasvaa.
 - (b) Vähenee.
 - (c) Pysyy ennallaan.
2. Systeemi ei tee työtä eikä siihen tehdä työtä. Systeemi kuitenkin luovuttaa lämpöä. Miten sisäenergia käyttäytyy?
 - (a) Kasvaa.

- (b) Vähenee.
 - (c) Pysyy ennallaan.
3. Systeemin sisäenergia ei muutu. Systeemiin tehdään työtä. Miten systeemin lämpö käyttäytyy?
- (a) Systeemi luovuttaa lämpöä.
 - (b) Systeemi vastaanottaa lämpöä.
 - (c) Systeemi ei vaihda lämpöä ympäristönsä kanssa.

1.3.7 Systeemin sisäenergia

Systeemin sisäenergia tarkoittaa kaikkea systeemin hiukkasilla olevaa energiaa. Siihen kuuluvat (ainakin) hiukkasten liike-energia ja potentiaalienergia. Erikoistapaus systeemistä on ideaalikaasusysteemi. Kineettisen kaasuteorian yhteydessä totesimme, että ideaalikaasun hiukkasten välillä ei ole potentiaalienergiaa. Tästä seuraa, että ideaalikaasun sisäenergia koostuu vain hiukkasten liike-energiasta, jonka laskimme olevan

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

Idealikaasun sisäenergia riippuu siis vain ideaalikaasun lämpötilasta. Lämpötilaa ja sisäenergiaa ei kuitenkaan voi termodynamiikassa samaistaa sillä muun kuin ideaalikaasusysteemin sisäenergia riippuu muistakin systeemin tilanmuuttujista.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Idealikaasun lämpötila kaksinkertaistuu. Miten käy kaasun sisäenergian?
 - (a) Puolittuu.
 - (b) Kaksinkertaistuu.
 - (c) Pysyy ennallaan.
 - (d) Nelinkertaistuu.

1.3.8 Idealikaasun prosessit

Kun systeemi tekee työtä tai vaihtaa lämpöä ympäristön kanssa, liittyy tähän tavallisesti jokin prosessi, jossa muutkin systeemin tilanmuuttujat muuttuvat. Tarkastellaan, millaisia vaihtoehtoja termodynamiikka tarjoaa. Oletamme, että kaikki prosessit ovat reversiibeleitä eli ne etenevät tasapainotilojen kautta. Tällöin muun muassa idealikaasun tilanyhtälö on voimassa koko ajan. Lukija voi helpottaa prosessien hahmottamista piirtämällä niitä vastaavat prosessikäyrät PV -tasoon eli kuvaajaan, jossa vaaka-akselilla on systeemin tilavuus ja pystyakselilla systeemin paine⁴.

Isoterminen prosessi

Isotermisen prosessin määrävänä tekijänä on, että systeemin lämpötila ei muutu. Toisaalta tämä tarkoittaa idealikaasulle sitä, että sisäenergiakaan ei muutu, jolloin ensimmäisen pääsäännön mukaan

$$Q = W$$

Idealikaasun isotermisessä prosessissa siis työtä tehdään ja lämpöä siirtyy vaikka lämpötila ei muutu. Lukijan on hyvä pysähtyä tässä ja miettiä, onko asia varmasti aivan selvä: Lämpö ja lämpötila ovat eri termodynaamisia suureita eikä niitä voi yleisesti liittää toisiinsa.

⁴Termodynamiikassa prosessit esitetään tavallisesti kuvaajana, jonka akseleina ovat kahden tilanmuuttujan arvot. Tällä kurssilla käytämme vain PV -tasoa mutta tarpeen mukaan muitakin voi valita.

Jos oletetaan, että ideaalikaasun tekemä työ on tilavuudenmuutostyötä eli kaasu joko laajenee tai puristuu kokoon tasapainossa olevaa ulkoista painetta vastaan, niin tilavuudenmuutokseen dV liittyvä työ on PdV . Kun kaasu esimerkiksi laajenee isotermisesti tilavuudesta V_A tilavuuteen V_B , niin tehty työ saadaan integraalina

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

joka voidaan tietysti kirjoittaa

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

Toisaalta, ideaalikaasun tilanyhtälön nojalla

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

sillä käsiteltävä prosessi oli isotermi eli lämpötila on sama koko prosessin ajan. Nyt integraali on helppo laskea

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

missä T on prosessin lämpötila. Kaasu siis tekee laajetessaan tämänsuuruisen työn. Samaan aikaan kaasu vastaanottaa lämpöä. Vastaanotetun lämmön määrä on sama kuin tehty työ eli

$$W_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B}$$

Ylläolevassa on tärkeä huomata, että työ ja lämpö ovat prosessiin eli isotermiin liittyviä suureita, kun taas paine, tilavuus ja lämpötila ovat tilanmuuttujia eli systeemiin liittyviä suureita.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Ideaalikaasua puristetaan kokoon isotermisesti. Mikä seuraavista on totta?
 - (a) Kaasu tekee työtä ja vastaanottaa lämpöä.
 - (b) Kaasu tekee työtä ja luovuttaa lämpöä.
 - (c) Kaasuun tehdään työtä ja kaasu luovuttaa lämpöä.
 - (d) Kaasuun tehdään työtä ja kaasu vastaanottaa lämpöä.

Isobaarinen prosessi

Isobaarisessa prosessissa paine pysyy vakiona. Tällöin kaasun tekemä työ on yksinkertaisesti

$$W_{A \rightarrow B} = P_B(V_B - V_A)$$

ja ideaalikaasun tilanyhtälöä soveltaen

$$W_{A \rightarrow B} = nRT_B \left(1 - \frac{V_A}{V_B} \right)$$

Toisaalta ideaalikaasun sisäenergia riippuu vain sen lämpötilasta, joten

$$\Delta E_{A \rightarrow B} = \frac{3}{2} nR(T_B - T_A)$$

joten ensimmäisen pääsäännön mukaan lämpöä siirtyy

$$Q_{A \rightarrow B} = \Delta E_{A \rightarrow B} + W_{A \rightarrow B} = \left(\frac{3}{2} P_B + P_B \right) (V_B - V_A)$$

Lukijan kannattaa huomata, että tilanyhtälön avulla voidaan prosessin lämpö ja työ ilmaista aina usealla tavalla käyttäen eri tilanmuuttujia. Tämä ei kuitenkaan ole ongelma vaan itse asiassa termodynamiikan ominaisuus.

Mitä? Miksi? Miten?

- Ideaalikaasua puristetaan kokoon isobaarisesti. Mikä seuraavista on totta?
 - Kaasu tekee työtä ja vastaanottaa lämpöä.
 - Kaasu tekee työtä ja luovuttaa lämpöä.
 - Kaasuun tehdään työtä ja kaasu luovuttaa lämpöä.
 - Kaasuun tehdään työtä ja kaasu vastaanottaa lämpöä.

Isokoorinen prosessi

Isokoorisessa prosessissa systeemin tilavuus ei muutu, joten tilavuudenmuutostyötäkään ei ole mahdollista tehdä. Näin ollen ensimmäisen pääsäännön mukaan

$$Q_{A \rightarrow B} = \Delta E_{A \rightarrow B} = \frac{3}{2}nR(T_B - T_A)$$

joka tilanyhtälön nojalla on esimerkiksi yhtäsuuri kuin

$$Q_{A \rightarrow B} = \frac{3}{2}V_B(P_B - P_A)$$

Mitä? Miksi? Miten?

- Ideaalikaasu laajenee pisteestä A pisteeseen B kolmella eri tavalla: (i) ensin isobaaria ja sitten isokooria pitkin, (ii) isotermiä pitkin, (iii) ensin isokooria ja sitten isobaaria pitkin. Millä tavoin kaasun näissä prosesseissa tekemät työt suhtautuvat toisiinsa.
 - $W_{(iii)} > W_{(ii)} > W_{(i)}$
 - $W_{(i)} > W_{(ii)} > W_{(iii)}$
 - $W_{(ii)} > W_{(i)} > W_{(iii)}$
 - $W_{(i)} > W_{(iii)} > W_{(ii)}$
 - $W_{(i)} = W_{(ii)} = W_{(iii)}$

Termodynaaminen kone

Tyypillinen termodynaaminen kone ei koostu vain yhdenlaisesta prosessista. Tämä johtuu siitä, että kone suorittaa tavallisesti jonkin kierron, jonka osia pidetään yksinkertaisina prosesseina. Kiertokoneen etuna on se, että jokaisen kierron jälkeen kone palaa alkutilaansa⁵.

Ylläolevista prosesseista voidaan jo koostaa esimerkiksi seuraava yksinkertainen kiertokone:

- Aloitetaan pisteestä A . Annetaan koneen laajentua tästä isotermisesti pisteeseen B , jolloin paine laskee.
- Palautetaan kone isobaarisesti pisteestä B pisteeseen D , jolla on sama tilavuus kuin pisteessä A , jolloin kone jäähtyy.
- Nostetaan koneen painetta isokoorisesti takaisin pisteeseen A , jolloin systeemi lämpenee takaisin alkulämpötilaansa.

Jokaisessa kierron kolmesta osaprosessissa kone voi vaihtaa lämpöä ympäristön kanssa tai tehdä työtä. Koska kierron loppupiste on sama kuin sen alkupiste on koneen tila aina jokaisen kierron jälkeen muuttumaton. Erityisesti jokaisella tilanmuuttujalla on sama arvo. Sisäenergian osalta siis

$$\Delta E = \Delta E_{A \rightarrow B} + \Delta E_{B \rightarrow D} + \Delta E_{D \rightarrow A} = 0$$

joten ensimmäisen pääsäännön mukaan

$$Q_{A \rightarrow B} + Q_{B \rightarrow D} + Q_{D \rightarrow A} = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow D} + W_{D \rightarrow A}$$

⁵Toki voisi myös suunnitella koneen, joka ei olisi kiertokone. Kuitenkin ajatus koneesta, joka tekee työtä jatkuvasti laajenemalla ei ole kovin käytännöllinen.

Lukijan on syytä huomata, että tällainen kiertokone toteuttaa termodynaamisen koneen idean: Se muuntaa lämpöä työksi.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Rakennetaan ylläolevan kierron mukainen kiertokone. Miten lämpö ja työ käyttäytyvät osaprosessissa $A \rightarrow B$?
 - (a) $Q > 0, W > 0.$
 - (b) $Q < 0, W > 0.$
 - (c) $Q < 0, W < 0.$
 - (d) $Q > 0, W < 0.$
 - (e) $Q = 0, W > 0.$
 - (f) $Q > 0, W = 0.$
2. Entä osaprosessissa $B \rightarrow D$?
 - (a) $Q > 0, W > 0.$
 - (b) $Q < 0, W > 0.$
 - (c) $Q < 0, W < 0.$
 - (d) $Q > 0, W < 0.$
 - (e) $Q = 0, W > 0.$
 - (f) $Q > 0, W = 0.$
3. Entä osaprosessissa $D \rightarrow A$?
 - (a) $Q > 0, W > 0.$
 - (b) $Q < 0, W > 0.$
 - (c) $Q < 0, W < 0.$
 - (d) $Q > 0, W < 0.$
 - (e) $Q = 0, W > 0.$
 - (f) $Q > 0, W = 0.$

Adiabaattinen prosessi

Yllä läpikäyty kolme prosessia perustuvat siihen, että yhtä tilanmuuttujista pidetään vakiona. Näiden lisäksi termodynamiikassa on yksi hyvin yleinen ja tärkeä prosessi: adiabaattinen prosessi, jossa systeemi ei vaihda lämpöä ympäristönsä kanssa. Adiabaattiselle prosessille siis

$$\Delta E = -W$$

joten adiabaattisessa laajenemisessa kaasun sisäenergia laskee. Ideaalikaasun tapauksessa tämä tarkoittaa sitä, että myös kaasun lämpötila laskee, joten PV -tasossa laajeneva adiabaatti kulkee isotermin alapuolella. Palaamme adiabaattiin vielä useasti mutta tässä vaiheessa lukijan on syytä huomata seuraavat asiat:

1. Koska adiabaattista prosessia määrävä ehto ei liity mihinkään tilanmuuttujaan, voivat nämä kaikki muuttua prosessin aikana.
2. Adiabaattinen prosessi voi tapahtua nopeastikin verrattunan esimerkiksi isotermiseen prosessiin. Tällä on merkitystä, kun ajatellaan termodynaamisen kiertokoneen käytännön toteutusta.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Vaihdetaan ylläolevassa kiertokoneessa isoterminen prosessi $A \rightarrow B$ adiabaattiseen. Mitä tapahtuu prosessissa vaihtuvalle lämmölle ja tehdyille työlle?
 - (a) Tehty työ kasvaa, lämpöä otetaan vastaan vähemmän.
 - (b) Tehty työ vähenee, lämpöä otetaan vastaan enemmän.
 - (c) Tehty työ vähenee, lämpöä otetaan vastaan vähemmän.
 - (d) Tehty työ kasvaa, lämpöä otetaan vastaan enemmän.
2. Entä pisteen B lämpötilalle, jos pisteen A tila ei muutu?

- (a) Kasvaa.
- (b) Laskee.
- (c) Pysyy ennallaan.

1.3.9 Molaariset ominaislämpökapasiteetit

Yleensä, kun systeemiin tuodaan lämpöä, sen lämpötila nousee. Tämä ei kuitenkaan ole välttämätöntä vaan riippuu prosessista, jolla lämpöä tuodaan. Esimerkiksi isotermisessä laajenemisessa systeemi ottaa vastaan lämpöä mutta sen lämpötila ei muutu. Tuodun lämmön ja lämpötilan muutoksen välistä suhdetta kutsutaan lämpökapasiteetiksi

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

ja se voi riippua niin lämmön tuonnin prosessista kuin systeemin tilanmuuttujien arvoistakin. Tyypillisesti lämpökapasiteetti riippuu suoraan systeemin ainemäärästä, joten yhdestä aineesta koostuvalle systeemille voidaan määritellä *ominaislämpökapasiteetti ainemäärän* tai *massan* suhteen. Tällä kurssilla tarkastelemme vain ominaislämpökapasiteetteja ainemäärän suhteen eli niin sanottuja molaarisia ominaislämpökapasiteetteja.

Ideaalikaasun molaarinen ominaislämpökapasiteetti

Tiedämme jo ideaalikaasusta niin paljon, että molaaristen ominaislämpökapasiteettien laskeminen on suoraviivaista. Kuten yltä on selvää, tulos riippuu prosessista, jonka kautta lämpöä tuodaan.

1. *Isokoorinen prosessi*. Isokoorisessa prosessissa systeemi ei tee työtä, joten

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

sillä ideaalikaasun sisäenergia riippuu vain sen lämpötilasta. Näin ollen ominaislämpökapasiteetti vakiotilavuudessa on

$$C_V = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{3}{2}R$$

2. *Isobaarinen prosessi*. Isobaarisessa prosessissa systeemin paine on vakio ja lämpöä systeemiin tuodessa tehdään laajenemistyötä. Näin ollen

$$Q = \Delta E + W = \frac{3}{2}nR\Delta T + P\Delta V$$

josta tilanyhtälön avulla

$$Q = \frac{3}{2}nR\Delta T + nR\Delta T$$

ja ominaislämpökapasiteetti vakiopaineessa on

$$C_P = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{3}{2}R + R = C_V + R$$

Erityisesti näistä tuloksista kannattaa huomata, että

1. Molaarinen ominaislämpökapasiteetti on sama kaikille ideaalikaasun kaltaisille kaasuille. Se ei riipu esimerkiksi kaasun molekyylin massasta.
2. Isobaarisen ja isokoorisen ominaislämpökapasiteetin erotus on kaikilla ideaalikaasuilla yhtä suuri.

Saatu tulos pitää melko hyvin paikkansa myös useille reaalikaasuille. Koska kaasujen moolimassa poikkeaa kuitenkin toisistaan huomattavasti, ei samanlaista säännönmukaisuutta voi havaita, jos kiinnittää huomionsa vain ominaislämpökapasiteetteihin massan suhteen.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Kuinka suuri on ideaalikaasun ominaislämpökapasiteetti isotermisessä prosessissa?
 - (a) Nolla.
 - (b) Sama kuin isokoorisessa prosessissa.
 - (c) Sama kuin isobaarisessa prosessissa.
 - (d) Ääretön
2. Kuinka suuri on ideaalikaasun ominaislämpökapasiteetti adiabaattisessa prosessissa?
 - (a) Nolla.
 - (b) Sama kuin isokoorisessa prosessissa.
 - (c) Sama kuin isobaarisessa prosessissa.
 - (d) Ääretön

Moniatomiset kaasut

Ideaalikaasun ominaisuuksia johdettaessa oletimme, että kaasun hiukkasilla on vain etenemisen liike-energiaa eikä niiden välillä ole potentiaalienergiaa. Reaalikaasuista tämä approksimaatio pitää hyvin paikkansa vain yksiatomisille jalokaasuille, joiden ominaislämpökapasiteetit noudattavatkin hyvin yllä johdettua lakia. Kaasuille, joiden molekyyileissä on useampi atomi, teoriaa täytyy hieman laajentaa. Laajennus saadaan, kun muistetaan, että ideaalikaasun sisäenergia koostuu vain liike-energiasta, jolloin kukin kolmesta liikesuunnasta tuo energiaan termin

$$\frac{1}{2}nRT$$

ja sisäenergia on

$$E = \frac{3}{2}nRT = 3 \cdot \frac{1}{2}nRT = f \cdot \frac{1}{2}nRT$$

missä f on kaasun vapausasteiden lukumäärä. Se ilmoittaa, kuinka moneen toisistaan riippumattomaan liiketilaan energiaa voi kaasussa sitoutua. Kun käydään läpi eri vaihtoehdot, saadaan

1. Yksiatominen ideaalikaasu voi liikkua kolmeen eri suuntaan. Niinpä $f = 3$.
2. Kaksiatomisen ideaalikaasun molekyyli voi liikkumisen lisäksi
 - (a) Pyöriä kahden riippumattoman akselin suhteen, jolloin $f = 3 + 2 = 5$.
 - (b) Värähdellä atomien tasapainoetäisyyden suhteen, jolloin vapausasteita on vielä kaksi lisää eli $f = 5 + 2 = 7$. Kaksiatomisen kaasun tapauksessa vapausasteet aktivoituvat lämpötilan noustessa. Hyvin kylmässä vapausasteita on vain kolme, huoneenlämpötilassa tyypillisesti viisi ja hyvin kuumassa seitsemän.
3. Hämmästyttävää kyllä teoria pätee myös kiteisille aineille. Alunperin kokeellinen havainto on, että kiteisen aineen molaarinen ominaislämpökapasiteetti vakiotilavuudessa (tai vakio-paineessa, kiteisille aineille nämä ovat suunnilleen samat) on noin $3R$ eli vapausasteita on kuusi. Tämä tulos tunnetaan Dulongin ja Petitin lakina.

Kun kaasun sisäenergia pystytään lausumaan kaasun vapausasteiden avulla, on helppoa laskea moniatomisen ideaalikaasun ominaislämpökapasiteetti vakiotilavuudessa tai vakio-paineessa seuraten yksiatomisen kaasun menettelyä.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Kaksiatomisen ideaalikaasun vapausasteiden lukumäärä on viisi. Kuinka suuri on sen ominaislämpökapasiteetti vakiotilavuudessa?
 - (a) $\frac{1}{2}R$
 - (b) $\frac{3}{2}R$
 - (c) $\frac{5}{2}R$
 - (d) $\frac{7}{2}R$
 - (e) $\frac{9}{2}R$

2. Kaksiatomisen ideaalikaasun vapauasteiden lukumäärä on viisi. Kuinka suuri on sen ominaislämpökapasiteetti vakioaineessa?

- (a) $\frac{1}{2}R$
- (b) $\frac{3}{2}R$
- (c) $\frac{5}{2}R$
- (d) $\frac{7}{2}R$
- (e) $\frac{9}{2}R$

1.3.10 Adiabaattisen prosessin yhtälö

Aiemmin olemme käsitelleet ideaalikaasun isokoorista, isobaarista ja isotermistä prosessia PV -tasossa. Lisäksi olemme määritelleet adiabaattisen prosessin sellaiseksi, jossa systeemi ei vaihda lämpöä ympäristönsä kanssa. Lisäksi päättelimme, että adiabaattinen laajeneminen kulkee PV -tasossa isotermin alapuolella. Molaaristen ominaislämpökapasiteettien avulla voidaan johtaa adiabaatillekin yhtälö PV -tasoon. Kysymys ei siis ole uudesta määritelmästä vaan adiabaatin määritelmän seurauksesta ideaalikaasun tapauksessa.

Adiabaatin yhtälön johto

Adiabaatin yhtälö voidaan johtaa lähtien ensimmäisestä pääsäännöstä differentiaalimuodossa

$$dE = dQ - dW = -dW = -P dV$$

Kuten on aiemmin nähty, ideaalikaasun sisäenergia riippuu vain sen lämpötilasta, joten

$$dE = nC_V dT$$

Differentioimalla ideaalikaasun tilanyhtälö saadaan

$$P dV + V dP = nR dT$$

joten yhdistämällä

$$dE + P dV = nC_V \left(\frac{P dV + V dP}{nR} \right) + P dV = 0$$

josta

$$(C_V + R)P dV + C_V V dP = C_P P dV + C_V V dP = 0$$

Tämä taas on sama kuin

$$\frac{C_P}{C_V} P dV + V dP = \gamma P dV + V dP = 0$$

missä $\gamma = C_P/C_V$. Jakamalla PV :llä saadaan

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

joka integroituna on

$$\gamma \ln V + \ln P = \text{vakio}$$

eli logaritmin ominaisuuksien ansiosta

$$PV^\gamma = e^{\text{vakio}} = \text{toinen vakio}$$

Tämä on adiabaatin yhtälö PV -tasossa. Vakio $\gamma = C_P/C_V$ on nimeltään kuvaavasti *adiabaattivakio*. Tulos tarkoittaa sitä, että

1. Adiabaatin aikana lausekkeen PV^γ arvo ei muutu eli se on sama prosessin alku-, loppu- ja kaikissa välipisteissä. Kysymyksessä ei ole kaasun ominaisuus vaan prosessin.
2. Tämän lisäksi adiabaatin jokaisessa pisteessä on tietysti voimassa kaasun tilanyhtälö. Tämä taas on kaasun ominaisuus eikä prosessin.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Kaksiatomisen ideaalikaasun vapauasteiden lukumäärä on viisi. Kuinka suuri on sen adiabaattivakio?
 - (a) $\frac{3}{1}$
 - (b) $\frac{5}{3}$
 - (c) $\frac{7}{5}$
 - (d) $\frac{9}{7}$
2. Kuinka ideaalikaasun adiabaattivakio käyttäytyy kaasun vapausasteiden kasvaessa?
 - (a) Kasvaa rajatta $\gamma \rightarrow \infty$.
 - (b) Lähestyy raja-arvoa $\gamma \rightarrow 1$
 - (c) Lähestyy raja-arvoa $\gamma \rightarrow 0$
 - (d) Lähestyy jotain muuta raja-arvoa.

1.3.11 Lämpövoimakoneet ja toinen pääsääntö

Lämpövoimakoneella tarkoitetaan konetta, joka tekee työtä lämpötilaeroon perustuen. Termodynamiikan yksi keskeinen tarkoitus on selittää tällaisten koneiden toiminta. Korkea lämpötila saadaan helposti aikaan polttoprosessin avulla ja otettuaan lämpöä korkeammasta lämpötilasta kone tekee työtä ja poistaa lämpöä matalampaan lämpötilaan, joka yleensä on ympäristön lämpötila. Kone on tavallisesti toteutettu kiertokoneena eli yhden (mekaanisen) työsyklin jälkeen se palaa alkutilaansa. Tällöin sisäenergian muutos syklissä on nolla, joten koneen ottaman ja poistaman lämmön erotus on koneen tekemä työ

$$Q_H - Q_L = W$$

missä Q_H on korkeassa lämpötilassa koneeseen otettu lämpö ja Q_L matalassa lämpötilassa koneesta poistettu lämpö. Merkkikäytäntö lämpövoimakoneiden yhteydessä on hieman hämäävästi sellainen, että kaikki työt ja lämmöt ovat positiivisia.

Koneen tai laitteen hyötysuhteella tarkoitetaan saatua hyötyä jaettuna käytetyllä panoksella. Lämpövoimakoneen tapauksessa saatu hyöty on tehty työ ja käytetty panos korkeassa lämpötilassa koneeseen tuotu lämpö. Lämpövoimakoneen hyötysuhde on siis

$$e = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

Kannattaa huomata jo tässä vaiheessa, että tämä ei ole hyötysuhteen määritelmä vaan määritelmän sovellus lämpövoimakoneen tapauksessa. Koneille, jotka eivät ole lämpövoimakoneita, hyötysuhteeksi saadaan määritelmän avulla jotakin muuta.

Yksi tärkeä kysymys, johon termodynamiikka antaa vastauksen on: Kuinka paljon lämmöstä voidaan muuttaa työksi? Onko mahdollista esimerkiksi muuttaa kaikki koneeseen tuotu lämpö työksi, joka usein olisi tietysti toivottavaa? Ensimmäisen ja tärkeimmän vastauksen antaa termodynamiikan toinen pääsääntö, jolla on useita yhtäpitäviä muotoiluja. Kelvinin ja Planckin mukaan toinen pääsääntö on: *"Mikään laite ei voi muuttaa kaikkea ottamaansa lämpöä työksi."* Palaamme toiseen pääsääntöön vielä myöhemmin.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Voiko lämpövoimakoneen hyötysuhde olla tasan yksi?
 - (a) Kyllä.
 - (b) Ei.
 - (c) Teoriassa kyllä, käytännössä ei.
 - (d) Teoriassa ei, käytännössä kyllä.

1.3.12 Carnot'n sykli

Tarkastellaan sitten juurikin konetta, joka tekee työtä kahden lämpötilan välillä. Muunkinlaisia koneita on mahdollista rakentaa ja palaamme niihin myöhemmin. Kuuluisin toteutus kahden lämpötilan välillä toimivasta koneesta on Carnot'n kone, jonka työsykli koostuu neljästä osaprosessista: isoterminen laajeneminen korkeassa lämpötilassa, adiabaattinen laajeneminen, isoterminen puristus matalassa lämpötilassa ja adiabaattinen puristus takaisin lähtötilaan. Hahmottelemalla Carnot'n syklin PV -tasoon lukija voi vakuuttua siitä, että kone todellakin tekee työtä. Koska adiabaateilla ei tapahdu lämmönvaihtoa, niin kaikki lämpö vaihdetaan isotermien aikana. Korkeammassa lämpötilassa T_H kone ottaa vastaan lämpöä ja matalammassa lämpötilassa T_L sitä poistuu. Carnot'n koneen hyötysuhde on helpohko ratkaista käymällä läpi kaikki osaprosessit ja lopputulema on

$$e = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Käytännössä Carnot'n koneita ei juuri rakenneta mutta sen tekee merkitykselliseksi koneeseen liittyvä Carnot'n teoreema: *Jokaisella lämpötilojen T_H ja T_L välillä toimivalla ideaalisella eli reversiibelillä lämpövoimakoneella on sama hyötysuhde. Ei-reversiibelillä koneella on pienempi hyötysuhde.* Carnot'n kone onkin itseasiassa osa Carnot't teoreeman todistusta.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Voiko Carnot'n koneen hyötysuhde olla tasan yksi?
 - (a) Kyllä.
 - (b) Ei.
 - (c) Teoriassa kyllä, käytännössä ei.
 - (d) Teoriassa ei, käytännössä kyllä.

1.3.13 Lämpötilan määritelmä

Vuoteen 2019 asti lämpötila oli itse asiassa määritelty vakiolämpötilojen välillä toimivan lämpövoimakoneen avulla⁶. Kuten muistamme, lämpötilaa voidaan mitata vakiotilavuuduksella kaasulämpömittarilla mutta lämpötilan yksikkö oli määritelty SI-järjestelmässä toisin. Määritelmään kuuluivat seuraavat osat

1. Rakennetaan reversiibeli lämpövoimakone, joka toimii kahden lämpötilan välillä, vaikkapa Carnot'n kone.
2. Valitaan toinen lämpötila referenssiksi. SI-järjestelmän mukainen valinta on veden kolmoispiste, jonka lämpötila on $T_L = 273,16$ K. Toinen lämpötila $T_H > T_L$ on se, joka halutaan mitata.
3. Laitetaan kone käyntiin ja mitataan sen hyötysuhde.
4. Lasketaan mitatusta hyötysuhteesta arvo T_H :lle

$$T_H = \frac{T_L}{1 - e}$$

5. Jos halutaan mitata lämpötila, joka on veden kolmoispisteen lämpötilaa alempi, vaihdetaan T_H :n ja T_L :n roolit.

Näin syntyi *termodynaaminen lämpötila-asteikko*. Vuoteen 2019 asti SI-järjestelmän mukaan "*Kelvin on 1/273,16 osa veden kolmoispisteen termodynaamisesta lämpötilasta*". Näin saatu lämpötilan määritelmä on yhtäpitävä kaasulämpömittarin avulla mitatun lämpötilan kanssa.

⁶Nykyinen lämpötilan määritelmä perustuu siihen, että Boltzmannin vakion arvo on kiinnitetty ja energian yksikkö määritellään ennen lämpötilan yksikköä.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Mitataan lämpötilaa 300 K. Millainen tulos saadaan, jos käytetään lämpövoimakonetta, joka on ei-reversiibeli?
 - (a) Liian suuri.
 - (b) Liian pieni.
 - (c) Juuri oikea.

1.3.14 Lämpövoimakoneiden syklejä

Carnot'n syklin ohella lämpövoimakoneissa käytetään paljon erilaisia syklejä. Yleisimmin käytössä olevissa sykleissä on neljä osaprosessia. Käytettävät osaprosessit ovat tavallisesti isobaareja, isokooreja, isotermejä ja adiabaatteja. Kuuluisia syklejä ovat

1. *Otto-sykli*, joka on bensiinikäyttöisten polttomoottorien mallisykli. Otto-syklissä on adiabaattinen laajentuminen, isokoorinen jäähtyminen, adiabaattinen puristus ja isokoorinen lämmitys takaisin alkutilaan.
2. *Diesel-sykli*, joka on dieselikäyttöisten polttomoottorien mallisykli. Diesel-syklissä on isobaarinen laajentuminen, adiabaattinen laajentuminen, isokoorinen jäähtyminen ja adiabaattinen puristus takaisin alkutilaan.
3. *Brayton-sykli*, joka on mallina kaasuturbiinille. Brayton syklissä on isobaarinen laajentuminen, adiabaattinen laajentuminen, isobaarinen puristus ja adiabaattinen puristus takaisin alkupistilaan.

Kaikki ylläolevat syklit toteuttavat lämpövoimakoneen idean: Niiden avulla voidaan selittää ja analysoida, miten lämpö muuttuu työksi. Kaikki ne myös toteuttavat termodynamiikan toisen pääsäännön Kelvinin ja Planckin mukaan: jokaisesta syklistä poistuu lämpöä eikä kaikkea syklin vastaanottamaa lämpöä voida muuntaa työksi.

Jokaiselle termodynaamiselle syklille voidaan laskea hyötysuhde ja saada näin kuva sykliä soveltavan koneen hyötysuhteesta. Hyötysuhteen ohella käytännön koneen tapauksessa täytyy miettiä muitakin tunnuslukuja:

1. *Puristussuhde*. Puristussuhteeksi kutsutaan koneen maksimi- ja minimitilavuuden suhdetta. Jos tämä on suuri, vaatii koneen toiminta helposti paljon tilaa.
2. *Tehollinen keskipaine*. Tehollinen keskipaine on se paine, joka tekisi koneen kanssa saman työn yhdessä syklissä, mikäli koneen ainoa prosessi olisi isobaarinen laajentuminen. Jos tehollinen keskipaine on kovin pieni, niin todellisessa koneessa aina läsnäolevat kitkavoimat ovat suhteettoman suuret työtätekeviin voimiin nähden.
3. *Korkein lämpötila ja paine*. Ideaalisyklin kannalta ei ole merkitystä, mikä on suurin koneessa vallitseva paine ja lämpötila. Käytännön koneissa kuitenkin materiaalien on kestävävä nämä.
4. *Prosessien nopeus*. Nimestään huolimatta termodynamiikassa ei ole aikaa. Käytännön konetta rakennettaessa on kuitenkin otettava huomioon, että käytännössä sykli ei ole liian hidas. Koneen antama tehohan riippuu syklissä tehdyn työn ohella sylkiin käytetystä ajasta. Esimerkiksi adiabaattinen prosessi on yleensä nopeampi kuin isoterminen.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Piirrä lämpövoimakoneiden syklit *PV*-tasoon.
2. Missä osaprosessissa Diesel-sykli ottaa vastaan lämpöä?
 - (a) Isobaarilla.
 - (b) Ensimmäisellä adiabaatilla
 - (c) Isokoorilla
 - (d) Toisella adiabaatilla.
3. Missä osaprosessissa Diesel-sykli ottaa luovuttaa lämpöä?
 - (a) Isobaarilla.

- (b) Ensimmäisellä adiabaatilla
 - (c) Isokoorilla
 - (d) Toisella adiabaatilla.
4. Missä osaprosessissa Brayton-sykli ottaa vastaan lämpöä?
- (a) Ensimmäisellä isobaarilla.
 - (b) Ensimmäisellä adiabaatilla
 - (c) Toisella isobaarilla.
 - (d) Toisella adiabaatilla.
5. Missä osaprosessissa Brayton-sykli ottaa luovuttaa lämpöä?
- (a) Ensimmäisellä isobaarilla.
 - (b) Ensimmäisellä adiabaatilla
 - (c) Toisella isobaarilla.
 - (d) Toisella adiabaatilla.

1.3.15 Muita lämpökoneita

Lämpövoimakoneiden ohella on muitakin lämpökoneita. Kun lämpövoimakoneen tuote on työ, niin muiden lämpökoneiden tuote on tyypillisesti lämpö. Tällaisia ovat esimerkiksi lämpöpumput ja kylmäkoneet.

1. Lämpöpumput siirtävät lämpöä matalammasta lämpötilasta korkeampaan työn avulla. Lämpöpumpun kykyä siirtää lämpöä mitataan lämpökertoimella (engl. coefficient of performance eli COP), joka on hyötysuhteen tavoin määritelty tuotoksen suhteena panokseen:

$$\text{COP} = \frac{Q_H}{W}$$

2. Kylmäkoneet siirtävät myös lämpöä matalammasta lämpötilasta korkeampaan työn avulla. Nyt tuotos on matalammasta lämpötilasta poistettu lämpö ja jäädytyksen tehokerroin on

$$\text{COP} = \frac{Q_L}{W}$$

On syytä huomata, että lämpöpumppu ja kylmäkone ovat termodynaamisesti sama laite mutta niistä saatava tuotos on eri.

Lämpöpumpun tai kylmäkoneen voi toteuttaa helposti, jos omistaa reversiibelin lämpövoimakoneen. Koska koneen prosessit kulkevat vain tasapainotilojen kautta, voi koneen kulun kääntää. Tällöin lämmönvaihtojen suunnat muuttuvat ja työn merkki vaihtuu. Näin lämpövoimakone muuttuu siis lämpöpumpuksi tai kylmäkoneeksi. Tietenkään polttomoottorista ei saa jääkaappia näin helposti mutta periaate on tärkeä: lämpöpumput ja kylmäkoneet koostuvat samoista osaprosesseista kuin lämpövoimakoneetkin ja prosessien suuntia käännettäessä tehty työ muuttuu vaatimukseksi ulkoisesta työstä, joka tehdään systeemiin mutta samalla lämpöä alkaa siirtyä matalammasta lämpötilasta korkeampaan.

Lämpökerroin tai jäädytyksen tehokerroin voi helposti olla myös ykköstä suurempi. Jos kone on toteutettu kiertokoneena, niin jälleen pätee ensimmäisen pääsäännön nojalla lämpöjen ja työn tasapaino

$$Q_L + W = Q_H$$

joten triviaalisti ainakin lämpökerroin on ykköstä suurempi. Käytännössä jäädytyksenkin tehokerroin on ykköstä suurempi, jos koneen toteutus on säälinen.

Termodynamiikan toinen pääsääntö rajoittaa kuitenkin myös lämpöpumppujen ja kylmäkoneiden toimintaa. Clausiuksen mukaan toinen pääsääntö on *"Mikään laite ei voi ainoastaan siirtää lämpöä matalammasta lämpötilasta korkeampaan."* Tämä tarkoittaa sitä, että lämpöpumput ja kylmäkoneet eivät voi toimia ilman ulkoista työtä.

Mitä? Miksi? Miten?

- Lämpöpumpun tehokertoimeksi mainostetaan "yli kaksi". Onko tämä mahdollista?
 - Ei.
 - Kyllä.
 - Vain teoriassa muttei käytännössä.
- Siirretään ensin lämpöpumpulla lämpöä korkeampaan lämpötilaan tehden työ W_1 . Korkeaa lämpötilaa käytetään lämpövoimakoneen lämpösäiliönä, jolloin saadaan työ W_2 . Mitä tapahtuu?
 - Syntyy ikiliikkuja, koska sopivilla valinnoilla $W_2 > W_1$.
 - Termodynamiikkaa ei voi voittaa. Parhaimmillaankin $W_1 = W_2$ eli ei tehdä mitään.

1.3.16 Clausiuksen teorema

Toinen pääsääntö rajoittaa oleellisella tavalla sallittuja termodynaamisia prosesseja. Carnot'n syklille voidaan johtaa tulos

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L}$$

eli

$$\sum_{\text{sykli}} \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

josta saadaan yleiselle reversiibelille syklille

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

Jos syklissä on irreversiibeileitä osia, tilanne muuttuu. Tehdään termodynaaminen kone, jossa kussakin syklin osassa vaihtuu lämpö Q_i lämpötilassa T_i . Ensimmäisen pääsäännön mukaan kone tekee työn $W = \sum_i Q_i$. Lisätään systeemiin kutakin syklin osaa kohden Carnot'n kone, joka toimii lämpötilojen T ja T_i välillä ja jonka koneen kanssa vaihtama lämpö Q_i on. Samalla kone tekee työn W_i . Koska kysymyksessä ovat Carnot'n koneet, niin

$$\frac{Q_i}{T_i} = \frac{Q_i + W_i}{T}$$

josta

$$W_i = Q_i \left(\frac{T}{T_i} - 1 \right)$$

Kun yhdistetään koneemme ja sitä käyttävät Carnot'n koneet yhdeksi, huomataan, että lämpöä otetaan lämpötilasta T mutta sitä ei poistu yhdistetystä koneesta. Termodynamiikan toisen pääsäännön mukaan yhdistetty kone ei siis voi tehdä työtä vaan on oltava

$$W + \sum_i W_i \leq 0$$

josta

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Kun koneemme lämmönvaihto tehdään yhä pienemmissä osissa, saadaan

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

jossa aiemman mukaan yhtäsuuruus on voimassa reversiibeileissä prosesseissa. Saatu yhtälö on nimeltään *Clausiuksen epäyhtälö* ja koska emme olettaneet konettamme reversiibeliksi, se pätee myös irreversiibeileille prosesseille. On syytä huomata, että Clausiuksen epäyhtälö on suora seuraus termodynamiikan toisesta pääsäännöstä, joka rajoittaa termodynamiikassa mahdollisia prosesseja.

1.3.17 Termodynamiikan toinen pääsääntö ja entropia

Termodynamiikan toisen pääsäännön voi ilmaista monella tavalla. Niiden kaikkien tarkoituksena on rajoittaa sitä, miten termodynaamiset prosessit voivat tapahtua. Ensimmäinen pääsääntöhän vain kertoo, että lämpö ja työ ovat yhdenvertaisia vaikuttaessaan systeemin sisäenergiaan mutta jättää avoimeksi, miten prosessit voivat tapahtua. Kokemuksesta tiedämme, että lämpötila määrää lämmön siirtymisen spontaanin suunnan. Toisaalta Kelvinin ja Planckin mukaan mikään lämpövoimakone ei voi muuttaa kaikkea ottamaansa lämpöä työksi. Nämä molemmat seikat ovat ilmentymiä toisesta pääsäännöstä.

Jotta voisimme formuloida toisen pääsäännön kolmannella, viimeisellä ja kattavimmalla tavalla, tarvitsemme uuden tilanmuuttujan, *entropian*. Entropian absoluuttista arvoa systeemissä ei ole aivan yksioikoista selvittää mutta sen muutos on reversiibelissä prosessissa systeemin ympäristön kanssa vaihtama lämpö jaettuna systeemin lämpötilalla:

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

Koska lämpöä vaihdettaessa, systeemin lämpötila voi muuttua, saadaan entropian muutos integroimalla. Jotta entropia olisi tilanmuuttuja, täytyy integraalin olla prosessista riippumaton. Näin voidaankin osoittaa olevan.

Jos systeemin lämpötila on vakio prosessin aikana, voidaan vaihdettu lämpö integroida ja saadaan

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = \frac{Q_{A \rightarrow B}}{T}$$

Entropia siis kasvaa, kun systeemi ottaa vastaan lämpöä ja vähenee kun systeemi luovuttaa lämpöä.

Entropian avulla lausuttuna termodynamiikan toinen pääsääntö on *"Kaikissa spontaaneissa prosesseissa systeemin ja ympäristön yhteenlaskettu entropia voi vain kasvaa."* Kuten aikaisemmat määritelmät, tämäkin kertoo, millaiset prosessit ovat termodynaamisesti mahdollisia. Vaikka prosessi olisi energeettisesti sallittu se voi silti olla mahdoton, koska kokonaisentropia vähenisi.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Jaakko heittää kylmän kiven veteen. Miten käy kiven entropian?
 - (a) Kasvaa.
 - (b) Vähenee.
 - (c) Pysyy ennallaan.
2. Entä veden entropian?
 - (a) Kasvaa.
 - (b) Vähenee.
 - (c) Pysyy ennallaan.
3. Entä kiven ja veden yhteenlasketun entropian?
 - (a) Kasvaa.
 - (b) Vähenee.
 - (c) Pysyy ennallaan.

Reversiibelit ja irreversiibelit prosessit

Olemme jo aiemmin sivunneet reversiibelin ja irreversiibelin prosessin eroja. Reversiibeli prosessin tapahtui systeemin tasapainotilojen läpi, kun taas irreversiibelissä prosessissa systeemi voi siirtyä tilasta toiseen epätasapainossa. Entropian tapauksessa prosessin irreversiibeliydellä on erityinen merkitys. Clausiuksen epäyhtälöstä nimittäin seuraa, että irreversiibelissä prosessissa, joka vie systeemin tilasta A tilaan B on entropian kasvu suurempi kuin vastaavassa reversiibelissä prosessissa. Tämän osoittamiseksi tarkastellaan kiertoprosessia, joka tapahtuu ensin tilasta A

tilaan B irreversiibelisti ja palaa tilasta B tilaan A reversiibelisti jostain toista reittiä. Calusiuksen epäyhtälön mukaan

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

joten

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

eli systeemin entropia kasvaa enemmän kuin irreversiibelin prosessin kulusta voisi päätellä.

Mitä? Miksi? Miten?

- Ideaalikaasu laajenee tilavuudesta V_1 tyhjiötä vastaan tilavuuteen V_2 adiabaattisesti tekevä työtä. Miten käy kaasun sisäenergian?
 - Kasvaa.
 - Vähenee.
 - Pysyy ennallaan.
- Entä kaasun lämpötilan?
 - Kasvaa.
 - Vähenee.
 - Pysyy ennallaan.
- Entä kaasun entropian?
 - Kasvaa.
 - Vähenee.
 - Pysyy ennallaan.
- Lämpöeristetty systeemi on epätasapainossa. Miten systeemin entropia muuttuu?
 - Kasvaa.
 - Vähenee.
 - Pysyy ennallaan.
 - Mahdoton sanoa.

Entropia mikrotasolla

Termodynamiikan tilanmuuttujat ovat makroskooppisia suureita eli ne kokoavat yhteen mikrotason vaihtelun. Kineettinen kaasuteoria loi yhteyden ideaalikaasun hiukkasten liikkeen ja tilanmuuttujien välille. Entropiakkin on tilanmuuttuja, joka liittyy tapahtumiin mikrotasolla. Samaa termodynaamista tilaa nimittäin tyypillisesti vastaa usea eri mikrotila. Esimerkiksi ideaalikaasun hiukkaset voivat liikkua monella eri tavalla tuottaen silti saman paineen ja lämpötilan. Mikrotilojen ja entropian välille saadaan kvantitatiivinenkin yhteys. Jos tiettyä makroskooppista tilaa vastaavien mikrotilojen lukumäärä on \mathcal{W} , niin tilan entropia on

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

Termodynamiikan toinen pääsääntö saa näin mikroskooppisen tulkinnan. Jos eristetyssä systeemissä tapahtuu irreversiibeli muutos, niin makroskooppisesti systeemin entropia kasvaa. Mikroskooppisesti tämä tarkoittaa sitä, että uutta makrotilaa vastaavia mikrotiloja on enemmän.

Mitä? Miksi? Miten?

- Ideaalikaasu laajenee tilavuudesta V tyhjiötä vastaan tilavuuteen $2V$ adiabaattisesti tekevä työtä. Kuinka suuri on kaasun entropian muutos?

Käyttökelvoton energia

Lämpövoimakone tekee työtä muuttaen osan ottamastaan lämmöstä työksi. Toisen pääsäännön mukaan koneen täytyy myös poistaa lämpöä matalampaan lämpötilaan eli kaikkea otettua läm-

pöä ei voi käyttää työn tekemiseen. Vaikka kone toimisi ketjuttamalla eri lämpötiloissa olevia säiliöitä, lopulta saavutaan matalimpaan lämpötilaan ja poistettua lämpöä ei voida enää käyttää työn tekemiseen. Matalimpaan lämpötilaan siirtyvästä lämmöstä tulee käyttökeltvotonta energiaa. Voidaan osoittaa, että koneen synnyttämän käyttökeltvottoman energian määrä on

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

missä T_L on matalin lämpötila, johon lämpöä poistetaan ja ΔS on systeemin ja ympäristön yhteenlasketun entropian muutos.

Toinen pääsääntö siis ennustaa uniuersumille tylsäkhön päätepisteen⁷. Ajan kuluessa energia muuttuu irreversiibeileissä prosesseissa muotoon, jossa sitä ei voida enää käyttää. Samalla entropia on maksimoitunut ja lämpötilaerot tasoittuneet, joten lopulta energia on jakautunut tasaisesti uniuersumiin mutta sitä ei enää pystytä käyttämään työn tekemiseen, koska lämpötilaerot ovat kadonneet.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Kivi putoaa alas ja osuu maahan. Muuttuuko energiaa käyttökeltvottomaan muotoon?

1.3.18 Entalpia ja muita termodynaamisia potentiaaleja

Termodynamiikassa tilanmuuttujien valinta on aina tilanteen tarkastelijan valinta. Ei siis ole olemassa mitään "täydellistä ja oikeaa" listaa tilanmuuttujista vaan valinta määrää sen, kuinka systeemiä kuvataan. On kuitenkin olemassa muutamia mielenkiintoisia erikoistilanteita, jotka esiintyvät käytännön sovelluksissa usein. Prosesseissa saattavat jotkin tilanmuuttujat pysyä vakioina, jolloin on edullista tarkastella systeemiä hieman eri muuttujien valossa kuin tavallista. Termodynamiikassa on annettu erityiset nimet tilanmuuttujille, jotka ovat käytännöllisiä, kun paine ja lämpötila tai toinen näistä pysyy vakioina. Näitä uusia muuttujia kutsutaan myös termodynaamisiksi potentiaaleiksi, koska systeemin spontaanissa kehityksessä ne minimoituvat. Erityisesti nimetyistä tilanmuuttujista tärkeimmät ovat:

1. *Entalpia*, joka on määritemän mukaan

$$H = E + PV$$

ja joka minimoituu, kun systeemin paine ja entropia pidetään vakioina.

2. *Helmholtzin vapaa energia*

$$F = E - TS$$

joka minimoituu, kun systeemin lämpötila ja tilavuus pidetään vakioina.

3. *Gibbsin vapaa energia*

$$G = E + PV - TS$$

joka minimoituu, kun systeemin paine ja lämpötila pidetään vakioina.

Näiden potentiaalinen taipumus haketua spontaanisti minimiinsä on jälleen kerran seurausta toisesta pääsäännöstä. Kun jotkin tilanmuuttujat pysyvät vakioina, voidaan entropian pyrkimyksestä kasvaa johtaa kunkin potentiaalain taipumus minimoitua. Koska esimerkiksi

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

niin

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

Jos prosessi on irreversiibeli, niin $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$ ja siis $\Delta F \leq 0$. Systeemin kehittyessä siis omia aikojaan Helmholtzin vapaa energia pienenee.

⁷Tällaisen lopun proosallinen nimi on maailmankaikkeuden lämpökuolema. Ei tosin ole vakuuttavaa näyttöä siitä, että maailmankaikkeutta voidaan pitää termodynaamisena systeeminä.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Termodynaamiset potentiaalit eivät ole riippumattomia. Mikä seuraavista kuvaa entalpian ja Helmholtzin vapaan energian suhdetta:
 - (a) $H = F + PV$
 - (b) $H = F + TS$
 - (c) $F = H - TS$
 - (d) $H = F + TS + PV$
 - (e) $H = F - TS + PV$
 - (f) $F = H + PV + TS$
 - (g) $F = H - PV + TS$

1.4 Lämmönjohtuminen

Kokemuksesta (ja lämpöopin toisen pääsäännön nojalla) tiedämme, että lämpö siirtyy spontaanisti korkeammasta lämpötilasta matalampaan. Käytännössä tämä näkyy esimerkiksi, kun kaksi vakiolämpöistä säiliötä yhdistetään lämpöä johtavalla materiaalilla. Kokeellisesti tiedetään, että lämmönjohtuminen riippuu seuraavista tekijöistä:

1. vallitseva lämpötilaero
2. lämmönjohteen pinta-ala
3. johtumisetäisyys
4. lämpöä johtava materiaali

Mitä? Miksi? Miten?

1. Kaksi vakiolämpöistä säiliötä yhdistetään lämpöä johtavalla sylinterillä. Kuinka sylinterin pinta-ala vaikuttaa lämmön johtumiseen?
 - (a) Mitä suurempi pinta-ala sitä suurempi on tietyssä ajassa johtunut lämpö.
 - (b) Mitä pienempi pinta-ala sitä suurempi on tietyssä ajassa johtunut lämpö.
 - (c) Ei vaikuta.
2. Entä sylinterin pituus?
 - (a) Mitä pidempi sylinteri sitä suurempi on tietyssä ajassa johtunut lämpö.
 - (b) Mitä lyhyempi sylinteri sitä suurempi on tietyssä ajassa johtunut lämpö.
 - (c) Ei vaikuta.
3. Entä säiliöiden välinen lämpötilaero?
 - (a) Mitä suurempi lämpötilaero sitä suurempi on tietyssä ajassa johtunut lämpö.
 - (b) Mitä pienempi lämpötilaero sitä suurempi on tietyssä ajassa johtunut lämpö.
 - (c) Ei vaikuta.

Yksikertaisin lämmönjohtumista kuvaava yhtälö olisi näin ollen

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

missä Q on ajassa Δt säiliöiden välillä siirtynyt lämpö, A on lämmönjohteen pinta-ala, ℓ johtumisetäisyys, k johdinmateriaalin lämmönjohtavuus ja T_1 sekä T_2 säiliöiden lämpötilat.

Usein lämpöeristävät rakenteet muodostuvat monesta eripaksuisesta kerroksesta, jotka ovat eri materiaalia. Tällöin mielenkiintoista on koko rakenteen kyky johtaa lämpöä. Rakenne voidaan analysoida luonnollisesti kerroksittain, kun otetaan huomioon, että

1. Tasapainotilassa jokaisen kerroksen läpi johtuu tietyssä ajassa yhtä paljon lämpöä. Jollei näin olisi, niin jokin kerros alkaisi lämpenemään eikä kysymyksessä olisi tasapainotila.
2. Kerrosten rajapinnoilla lämpötila on sama molemmissa kerroksen osissa.

Kussakin kerroksessa siis lämpöä siirtyy aikayksikössä

$$\frac{Q}{\Delta t} = k_i A \frac{T_i - T_{i+1}}{\ell_i}$$

missä ℓ_i on kerroksen paksuus ja k_i kerroksen lämmönjohtavuus. Toisaalta kokonaislämpötilaero yli koko rakenteen on

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

joten

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

Tästä kun ratkaistaan lämmön johtuminen koko rakenteen läpi, saadaan

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

Tämä on jo tulos, joka kertoo, miten kerrosrakenteen osat vaikuttavat lämmön johtumiseen rakenteen läpi. Tuloksen voi kirjoittaa toiseen muotoon määrittelemällä kunkin kerroksen *lämpöresistanssin*

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

ja koko rakenteen resistanssin

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

jolloin lämmönjohtuminen rakenteen läpi on

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

Summaresistanssin käänteislukua $1/R_K$ kutsutaan usein rakennustekniikassa rakenteen U-arvoksi.

Mitä? Miksi? Miten?

1. Rakenteen eristävyyttä voidaan parantaa joko kaksinkertaistamalla rakenteen paksuus tai puolittamalla materiaalin lämmönjohtavuus. Kumpi on parempi tapa eristämisen kannalta?
 - (a) Paksuuden kaksinkertaistaminen.
 - (b) Lämmönjohtavuuden puolittaminen.
 - (c) Sama lopputulos.
2. Kaksikerrosrakenteessa paremmin eristävän materiaalin lämmönjohtavuus on puolet heikomman eristeen lämmönjohtavuudesta ja kerrospaksuus kolmasosa heikomman eristeen kerrospaksuudesta. Kuinka paljon rakenteen kokonaisresistanssi kasvaa, kun paremman eristeen kerrospaksuus kaksinkertaistetaan?
 - (a) 20%
 - (b) 40%
 - (c) 100%
 - (d) 200%
3. Entä kuinka paljon lämmönjohtavuus vähenee?
 - (a) 14%
 - (b) 29%
 - (c) 45%
 - (d) 67%
 - (e) 82%