

19 Termodynamiikan 1. pääsääntö

19-1 Termodynaamiset systeemit

19-2 Työ tilavuudenmuutoksessa

19-3 Termodynaamisen prosessin polku

19-4 Sisäenergia ja 1. pääsääntö

19-5 Termodynaamisia prosesseja

19-6 Ideaalikaasun sisäenergia

19-7 Ideaalikaasun lämpökapasiteetti

19-8 Ideaalikaasun adiabaattinen prosessi

Johdanto

Luvussa 19 tarkastellaan *termodynaamisia prosesseja* (thermodynamic processes). Termodynamiikan 1. *pääsääntö* (law) on eräs energian säilymislain muoto. Siinä tarkastellaan lämmön, mekaanisen työn ja systeemin *sisäenergian* (internal energy) suhdetta. Vaikka luvussa tarkastellaankin osaa prosesseista mikroskooppisten (atomien ja molekyylien) ominaisuuksien avulla, on termodynamiikan tulokset sovellettavissa systeemin sisäisestä rakenteesta huolimatta.

Termodynaamiset systeemit

Termodynaaminen systeemi on systeemi, joka voi vuorovaikuttaa (ja vaihtaa energiaa) ympäristönsä kanssa. Prosessi, jossa termodynaaminen systeemi vaihtaa tilaansa, on *termodynaaminen prosessi*.

Käytetään seuraavia merkkisääntöjä: positiivinen lämpömäärä $+Q$ tarkoittaa systeemiin tuotua lämpöä, negatiivinen $-Q$ systeemin luovuttamaa; positiivinen työ $+W$ tarkoittaa systeemin tekemää työtä, negatiivinen $-W$ systeemiin tehtyä työtä. (Huomaa, että työn merkki termodynamiikassa on päinvastainen kuin mekaniikassa).

Kaasun tekemä työ

Tarkastellaan kaasusylinteriä, jossa on liikkuva mäntä. Kun kaasumolekyylit törmäilevät mäntään, ne aiheuttavat siihen paineen. Kun mäntä liikkuu differentiaalisen matkan dx , paineesta aiheutuva voima $F = pA$ tekee mäntään työn

$$dW = F dx = pA dx = p dV .$$

Kun sylinterin tilavuus muuttuu äärellisen määrän, on kaasun tekemä työ

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

Työ pV -diagrammissa

Työ on positiivinen, kun kaasu laajenee, ja negatiivinen, kun kaasu supistuu. Yleisesti kaasun paine muuttuu prosessin aikana ja se voidaan esittää esim. pV -diagrammina. Tällöin työ, jonka systeemi tekee, on kuvaajan alle jäävä pinta-ala.

Jos paine on vakio, on työ

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

Esimerkki 19-1

Laske työ, kun ideaalikaasu laajenee isotermisesti tilavuudesta V_1 tilavuuteen V_2 .

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \text{ ideaalikaasulle } pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V}.$$

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT (\ln V_2 - \ln V_1) = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Ideaalikaasuyhtälön avulla saadaan ratkaisu myös

$$\text{muotoihin } W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_2 V_2 \ln \frac{p_1}{p_2},$$

jne.

Prosessin polku

Termodynaaminen systeemi voi päätyä termodynaamisessa prosessissa alkutilasta lopputilaansa äärettömän montaa eri *polkua* (path). Jos kaikki välitilat ovat tasapainotiloja, niin polku voidaan esittää esimerkiksi pV -koordinaatistossa kuvaajana. Koska polku voi olla erilainen, myös systeemin tekemä työ termodynaamisessa prosessissa riippuu systeemin alku- ja lopputilojen lisäksi termodynaamisen prosessin polusta.

Vapaa laajeneminen

Tarkastellaan tilannetta, jossa ideaalikaasun tilavuutta halutaan laajentaa niin, että sen lämpötila ei muutu. Tämä voidaan tehdä esimerkiksi kaasun tilavuutta hitaasti kasvattamalla ja samalla lämmittämällä sitä. Tällöin systeemiin tuodaan lämpöä ja systeemi tekee työtä.

Toisaalta kaasu voidaan laajentaa rikkomalla kahden astian väliseinä, jolloin prosessia kutsutaan *vapaaksi laajenemiseksi* (free expansion). Kaasu ei tee työtä eikä siis jäähdy, joten lämmönsiirtoa ei tarvita.

Kiertoprosessi

Kaasun laajeneminen samasta alkutilasta samaan lopputilaan voitiin siis tehdä joko tuomalla lämpöä systeemin tai ilman sitä.

Sekä työ että lämpö ovat suureita, jotka riippuvat prosessin polusta. Tästä syystä systeemin tilaan ei voi liittää työn tai lämmön arvoa. Siksi systeemi voi tehdä työtä tai luovuttaa/vastaanottaa lämpöä myös ns. *kiertoprosessissa* (cyclic process), jossa systeemi päättyy takaisin alkutilaansa.

Sisäenergia

Ei-konservatiivisten voimien yhteydessä mainittiin systeemin sisäenergia. Sisäenergia voidaan aineen molekyyliin mukaisesti ymmärtää aineen molekyylien kineettisten energioiden ja molekyylien välisten potentiaalienergioiden summana. Sen sijaan molekyylien potentiaalienergia ulkoisessa voimakentässä ei ole sisäenergiaa.

Termodynamiikan 1. pääsääntö

Kun systeemiin tuodaan lämpöä, systeemin sisäenergia kasvaa vastaavalla määrällä. Kun systeemi tekee työtä, sisäenergia pienenee, joten yhdistäen voidaan kirjoittaa

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W .$$

Tämä on *termodynamiikan 1. pääsääntö* (first law of thermodynamics), joka voidaan kirjoittaa myös

$$Q = \Delta U + W .$$

1. pääsääntö kuvaa energian säilymistä tilanteessa, jossa mekaanisen energian lisäksi tapahtuu myös lämmön siirtymistä.

Sisäenergia on tilamuuttujien funktio

Koska systeemin kaikkien molekyylien energian mittaaminen tai laskeminen on hyvin vaikeaa, voidaan yhtälö $\Delta U = Q - W$ ymmärtää sisäenergian määritelmäksi, joka on riippumaton systeemin sisäisestä rakenteesta.

Tällöin 1. pääsäännön sisällöksi jää se, että kokeellisesti on osoitettu sisäenergian muutoksen olevan riippumaton termodynaamisen prosessin polusta - se riippuu ainoastaan päätepisteistä. Sisäenergia on siis yksikäsitteinen funktio tilamuuttujista, jonka nollakohta voidaan määritellä vapaasti.

Milloin sisäenergia on vakio?

Tarkastellaan 1. pääsääntöä kiertoprosessissa. Koska alku- ja lopputilat ovat samat, täytyy sisäenergian muutoksen olla nolla eli

$$\Delta U = 0 \Rightarrow U_2 = U_1 \text{ ja } Q = W .$$

Eristetty systeemi ei vuorovaikuta ympäristönsä kanssa, joten systeemi ei vaihda lämpöä eikä tee työtä

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

joten eristetyn systeemin sisäenergia säilyy vakiona.

1. pääsääntö differentiaalimuodossa

Jos tarkastellaan infinitesimaalisia muutoksia systeemin tilassa, niin 1. pääsääntö voidaan kirjoittaa muotoon

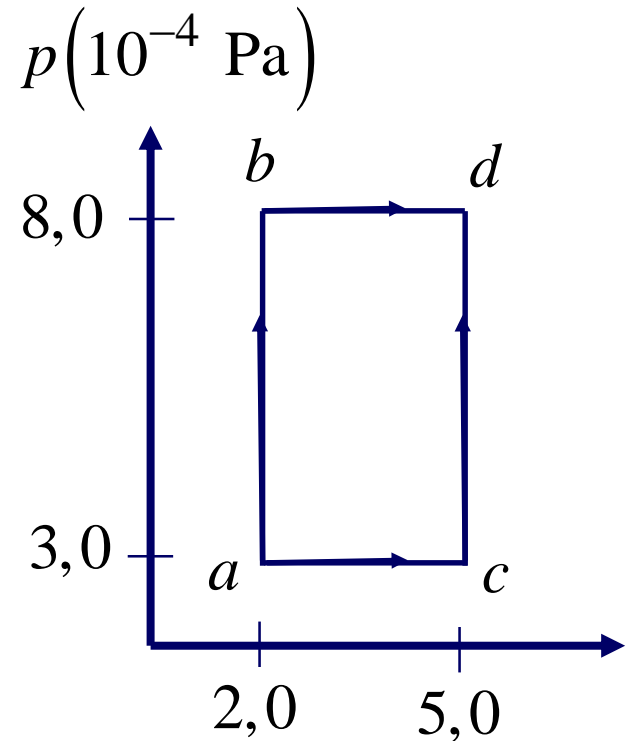
$$dU = dQ - dW .$$

Jos systeemi tekee työtä ainoastaan tilavuuden muutosten kautta, on 1. pääsääntö

$$dU = dQ - p dV .$$

Esimerkki 19-2

Oheisessa kuvassa on esitetty termodynaamisia prosesseja. Prosessissa ab systeemiin lisätään 150 J lämpöä ja prosessissa bd 600 J. Laske a) sisäenergian muutos prosessissa ab , b) sisäenergian muutos prosessissa abd ja c) systeemiin lisätty lämpö prosessissa acd .



$$\begin{aligned} \text{a) Prosessissa } ab \quad dV = 0 &\Rightarrow W_{ab} = 0 \Rightarrow & V \left(10^{-3} \text{ m}^3 \right) \\ \text{1. pääsäännöstä} \quad \Delta U_{ab} = Q_{ab} &= 150 \text{ J} \end{aligned}$$

Esimerkki 19-2 jatkuu

b) Prosessi bd : p on vakio (isobaarinen) \Rightarrow

$$W_{bd} = p_b (V_d - V_b) = 240 \text{ J.}$$

1. pääsääntö $\Rightarrow \Delta U_{bd} = Q_{bd} - W_{bd} = 360 \text{ J}$

Prosessi abd : $W_{abd} = W_{ab} + W_{bd} = 240 \text{ J}$ ja

$$Q_{abd} = Q_{ab} + Q_{bd} = 750 \text{ J.}$$

1. pääsääntö $\Rightarrow \Delta U_{abd} = Q_{abd} - W_{abd} = 510 \text{ J.}$

Toisaalta myös $\Delta U_{abd} = \Delta U_{ab} + \Delta U_{bd} = 510 \text{ J.}$

c) Koska sisäenergia on funktio tilamuuttujista, niin

$$\Delta U_{acd} = \Delta U_{abd} = 510 \text{ J.}$$

Toisaalta $W_{ac} = p_a (V_c - V_a) = 90 \text{ J}$ ja $W_{cd} = 0$

(koska $dV = 0$) $\Rightarrow W_{acd} = W_{ac} + W_{cd} = 90 \text{ J.}$

1. pääsääntö $\Rightarrow Q_{acd} = \Delta U_{acd} + W_{acd} = 600 \text{ J.}$

Termodynaamisia prosesseja

Tarkastellaan neljää usein esiintyvää termodynaamista prosessia: *adiabaattista* (adiabatic), *isokoorista* (isochoric), *isobaarista* (isobaric) ja *isotermistä* (isothermic) prosessia.

Adiabaattinen prosessi

Adiabaattisessa prosessissa ei tapahdu lainkaan lämmönvaihtoa systeemin ja sen ympäristön välillä eli

$$Q = 0 .$$

Tällöin 1. pääsääntö on

$$\Delta U = -W .$$

Käytännössä lämmönvaihto ympäristön kanssa voidaan estää, jos systeemi on vuorattu lämmöneristeellä tai jos prosessi tapahtuu niin nopeasti, että lämpöä ei ehdi johtua prosessin aikana.

Isokoorinen prosessi

Isokoorisessa prosessissa tilavuus on vakio eli

$$\Delta V = 0 ,$$

joten myös systeemin tekemä työ $W = 0$. 1. pääsääntö on

$$\Delta U = Q.$$

Isokoorinen prosessi on esimerkiksi kaasun lämmittäminen suljetussa astiassa, jonka muoto ei pääse muuttumaan.

Isobaarinen prosessi

Isobaarisessa prosessissa

$$p = \text{vakio} ,$$

jolloin systeemin tekemä työ on

$$W = p(V_2 - V_1) .$$

1. pääsääntö pysyy normaalissa muodossaan

$$\Delta U = Q - p(V_2 - V_1) ,$$

koska mikään suureista ei ole nolla.

Esimerkkiprosessi on veden höyrystyminen vapaasti ilmaan.

Isoterminen prosessi

Isotermisessä prosessissa

$$T = \text{vakio} .$$

Yleisesti ottaen mikään suureista U , Q ja W ei ole lauseuttavissa yksinkertaisesti, joten 1. pääsääntö on

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

Joillekin systeemeille (kuten ideaalikaasulle) sisäenergia riippuu ainoastaan lämpötilasta $U = U(T)$, joten tällöin $\Delta U = 0$ ja

$$Q = W .$$

Ideaalikaasun sisäenergia

Tarkastellaan tilannetta, jossa kaasua on toisessa säiliössä ja väliseinä toiseen säiliöön rikotaan. Kaasu ei tee työtä laajetessaan, ja jos systeemi on hyvin eristetty, myöskään lämpöä ei vaihdu. Tällöin systeemin sisäenergia ei muutu. Kokeelliset havainnot osoittavat, että kun kaasun tiheys on pieni, kaasun lämpötila ei muutu vapaan laajenemisen aikana. Koska kaasun paine muuttuu ja tilavuus muuttuu, mutta sisäenergia ja lämpötila eivät, voidaan päätellä, että sisäenergia riippuu ideaalikaasun tapauksessa ainoastaan lämpötilasta.

Reaalikaasun sisäenergia

Reaalikaasujen vapaassa laajenemissa molekyylien välinen potentiaalienergia kasvaa, koska niiden välinen voima on attraktiivinen ja koska molekyylit joutuvat etäämmälle toisistaan. Tällöin molekyylien kineettinen energia (eli myös lämpötila) pienenee. Tästä voidaan päätellä, että reaalikaasuille sisäenergia riippuu lämpötilan lisäksi myös kaasun paineesta ja tilavuudesta.

Ideaalikaasun lämpökapasiteetti

Tarkastellaan ideaalikaasun ominaislämpökapasiteetin mittaamista. Kun kaasua lämmitetään vakiotilavuudessa, kaasu ei pääse laajenemaan, eikä siis tee työtä. Tällöin lämmitykseen tarvitaan lämpömäärä $Q = \Delta U$. Jos taas lämmitys tehdään vakioaineessa, kaasu laajenee ja tekee työtä, joten lämmitykseen tarvitaan $Q = \Delta U + W$. Koska ideaalikaasulle sisäenergia riippuu ainoastaan lämpötilasta, on sisäenergian muutos saman lämpötilaeron aikaansaamiseksi sama. Tästä seuraa, että ideaalikaasun ominaislämpökapasiteetti vakioaineessa on suurempi kuin vakiotilavuudessa.

Lämpökapasiteetti vakiotilavuudessa

Lasketaan ideaalikaasun ominaislämpökapasiteetit. Kun n moolia kaasua lämmitetään vakiotilavuudessa, lämpötilan nousuun dT tarvitaan lämpömäärä

$$dQ = nC_V dT .$$

Koska 1. pääsäännön mukaan $dQ = dU + dW$ ja nyt $dW = 0$, niin

$$dU = dQ = nC_V dT .$$

Vakiopaineessa

Vastaavasti vakiopaineessa lämpötilan nousuun dT tarvitaan lämpömäärä

$$dQ = nC_p dT .$$

Kaasun tekemä työ on $dW = p dV$, jossa dV voidaan lausua ideaalikaasun tilayhtälöstä

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow dV = \frac{nRdT}{p} ,$$

joten kaasun tekemä työ on

$$dW = nRdT .$$

Lämpökapasiteettien yhteys

Tästä seuraa, että 1. pääsäännön $dQ = dU + dW$ mukaan

$$nC_p dT = nC_V dT + nR dT ,$$

koska sisäenergian muutoksen täytyy ideaalikaasulle olla sama molemmissa prosesseissa. Tästä saadaan ideaalikaasun ominaislämpökapasiteeteille

$$C_p = C_V + R .$$

Käytännössä useimmat reaalikaasutkin noudattavat tätä yhtälöä muutaman prosentin tarkkuudella.

Adiabaattivakio

Ideaalikaasun kineettisen teorian mukaan yksiatomiselle kaasulle

$$C_V = \frac{3}{2}R \Rightarrow C_p = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R .$$

Määritellään ns. *adiabaattivakio* (ratio of heat capacities)

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} .$$

Yksiatomiselle ideaalikaasulle $\gamma = 5/3 = 1,67$ ja kaksiatomiselle huoneenlämpötilassa $\gamma = 7/5 = 1,40$.

Ideaalikaasun adiabaattinen prosessi

Adiabaattisessa prosessissa $Q = 0$, joten $\Delta U = -W$. Ideaalikaasun laajetessa systeemi tekee työtä, joten sisäenergian täytyy pienentyä. Tästä syystä adiabaattisen prosessin pV -kuvaaja on jyrkempi kuin isotermisen prosessin.

Lasketaan lämpötilan ja tilavuuden välinen riippuvuus adiabaattisessa prosessissa. Sisäenergian muutos ideaalikaasulle on $dU = nC_V dT$ ja työ on $dW = p dV$, joten

$$dU = nC_V dT = -dW = -p dV .$$

Lämpötilan ja tilavuuden yhteys

Koska $pV = nRT$, niin $p = nRT/V$ ja

$$nC_V dT = -nRT \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 .$$

Lausutaan R/C_V γ :n avulla ja sijoitetaan yo. yhtälöön

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \gamma - 1 ,$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 .$$

Adiabaattisen prosessin yhtälöt

Integrointi tuottaa

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \ln T + \ln V^{\gamma-1} = \ln(TV^{\gamma-1}) = \text{vakio},$$

joten

$$TV^{\gamma-1} = \text{vakio}.$$

Tämä voidaan lausua myös p :n avulla

$$TV^{\gamma-1} = \frac{pV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{vakio} .$$

Tästä seuraa

$$pV^{\gamma} = \text{vakio} .$$

Työ adiabaattisessa prosessissa

Ideaalikaasun tekemä työ adiabaattisessa prosessissa on

$$W = -\Delta U = nC_V (T_1 - T_2) .$$

Tilayhtälöstä $pV = nRT \Rightarrow$

$$W = \frac{C_V}{R} (p_1V_1 - p_2V_2) = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1V_1 - p_2V_2) .$$

Esimerkki 19-3

- a) Laske ideaalikaasun molaarinen ominaislämpökapasiteetti vakiotilavuudessa, kun $\gamma = 1,40$.
- b) Jäähdytetään 2500 mol ilmaa ($\approx 62 \text{ m}^3$) $23,9^\circ\text{C}$:sta $11,6^\circ\text{C}$:een 1 atm paineessa. Kuinka paljon ilman sisäenergia muuttuu? Approksimoi ilmaa ideaalikaasuna.

$$\text{a) } \gamma = 1,40 = C_p / C_V = (C_V + R) / C_V = 1 + R / C_V \Rightarrow$$

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{R}{0,40} = 20,79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

$$\text{b) Ideaalikaasulle } U = U(T) \Rightarrow \Delta U = nC_V\Delta T$$

kaikissa prosesseissa (myös isobaarisessa) \Rightarrow

$$\Delta U = nC_V\Delta T = -6,39 \times 10^5 \text{ J} = -639 \text{ kJ}.$$

Esimerkki 19-4

Tarkastellaan Diesel-moottoria, jonka puristussuhde on 15. Jos moottori ottaa ilmaa, jonka lämpötila on 300 K ja paine 1 atm, niin mikä on ilman paine ja lämpötila puristusvaiheen lopussa?

Ilma ideaalikaasua $\Rightarrow \gamma = C_p / C_V = 1,40$. Puristus on adiabaattinen prosessi $\Rightarrow pV^\gamma = p_0V_0^\gamma \Rightarrow$

$$p = p_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^\gamma = 1 \text{ atm} \cdot 15^{1,40} = 44 \text{ atm}.$$

Myös pätee $TV^{\gamma-1} = T_0V_0^{\gamma-1} \Rightarrow$

$$T = T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1} = 300 \text{ K} \cdot 15^{0,40} = 886 \text{ K} = 613 \text{ }^\circ\text{C}.$$