5. Homogeense süsteemi termodünaamika

5.1. Homogeense süsteemi kirjeldamine.

Näidissüsteem: ideaalne gaas. Ruumala kontrollimise ja reguleerimise huvides suletakse gaas liikuva kolviga varustatud silindrisse. Silinder ja kolb aga ei kuulu homogeensesse süsteemi, me uurime vaid seda, mis seal sees.

Olekufunktsioonid: p, V, U, T, τ...

Protsessifunktsioonid: A, Q, ...

Olekuvõrrand: olekufunktsioone siduv ja sellega süsteemi käitumist kirjeldav võrrand: $p = \mathrm{f}(V, T)$, $V = \mathrm{f}(p, T)$, ...

$\mathrm{f}(p, V, T) = 0$ – termiline olekuvõrrand, $U = \mathrm{f}(V, T)$ – kaloriline olekuvõrrand.

Üldjuhul on need põhimõtteliselt empiirilised võrrandid.

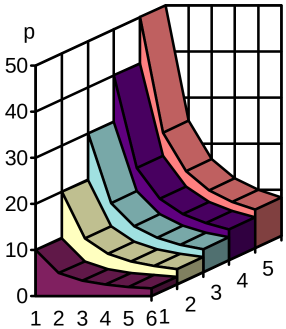
Ideaalse gaasi <u>termiline olekuvõrrand</u> on $pV - nR\tau = 0$, kus n on moolides mõõdetav aine hulk ja R on universaalne gaasikonstant R = 8.3145 J/(K×mol).

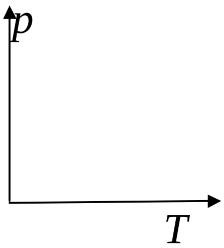
Ideaalse gaasi termilise olekuvõrrandi molaarses kujus $pV = R_m\tau$ peaks korrektsuse huvides kasutama teist universaalkonstanti R_m = 8.3145 J/K.

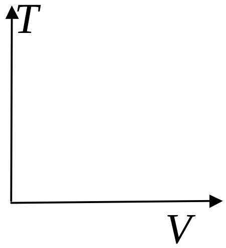
<u>Kalorilise olekuvõrrandi</u> $U = \mathrm{f}(T)$ konkreetne kuju jääb lahtiseks ka ideaalse gaasi puhul.

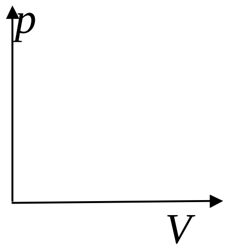
5.2. Olekudiagrammid.

Termiline olekuvõrrand on illustreeritav pinnaga *pTV*-ruumis. Kolmemõõtmeline pilt on ebamugav ja mitteühene. Kahemõõtmelised lõiked on praktilisemad:





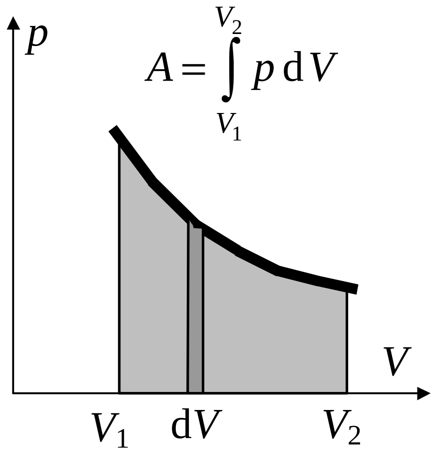


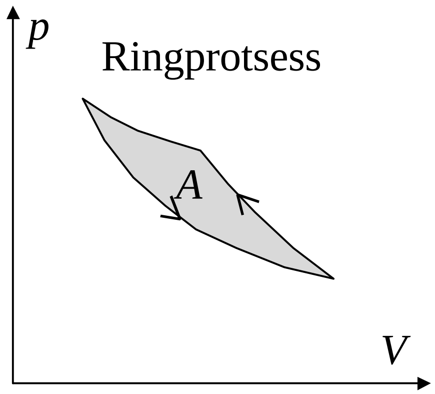


Küsimus: kumb telg vasakul joonisel sobiks temperatuuri ja kumb ruumala teljeks?
Ülesanne: skitseerida antud teljestikesse kahemõõtmelised graafikud

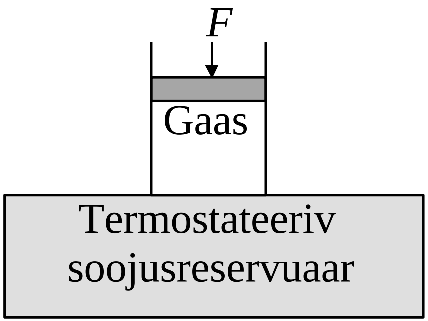
pV-diagrammi eriomadus on võimalus graafiliselt tööd arvutada.

$\delta A = p\mathrm{d}V$ (tõestus silindri ja kolvi mudeli abil)

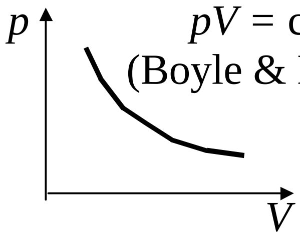




5.3. Isotermiline protsess.



Soojendaja või jahutaja vajalikkus.



pV = const
(Boyle & Mariotte)

Olekuvõrrandid:

$pV = nR\tau$ (Boyle-Mariotte võrrand)

U = const.

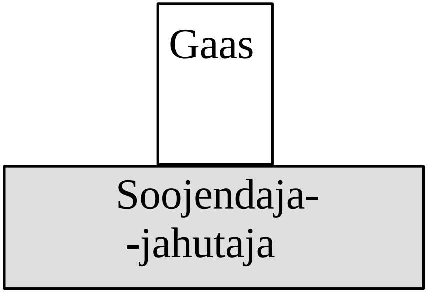
$$A = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V \qquad p = \frac{nR\tau}{V} \qquad A = nR\tau \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = nR\tau \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nR\tau \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

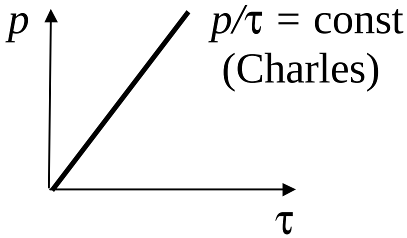
Energiabilanss ja töö päritolu: $A = Q$, η = 100%.

Isotermilise ringprotsessi töö = 0.

5.4. Isokooriline protsess.

Isohooriline? Chorema, chorus, lauluhoor?





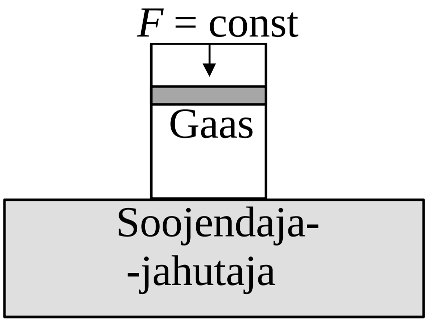
Charles'i võrrand: $\dfrac{p}{\tau} = n\dfrac{R}{V}$

$A = 0$, soojus kulub siseenergia suurendamiseks $\mathrm{d}U = \delta Q_V = c_V m \,\mathrm{d}\tau$.

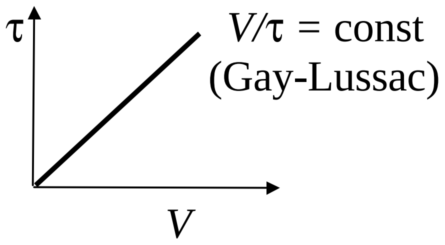
$U = \mathrm{f}(\tau)$. Kui oleks $c_V = \mathrm{const}$, siis oleks $U = c_V m\tau$.

Erisoojuse ja moolsoojuse $C_V = \mu c_V$ mõõtühikud.

5.5. Isobaariline protsess.



Soojendaja või jahutaja vajalikkus.



Gay-Lussac'i võrrand $\dfrac{V}{\tau} = n\dfrac{R}{p}$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V = p\left(V_2 - V_1\right) \qquad \delta Q_p = \delta Q_V + A \qquad c_p = \frac{\delta Q_p}{m\,\mathrm{d}\tau} > c_V \qquad C_p = \mu c_p$$

5.6. Robert Mayeri võrrand.

Saksa arst Robert Mayer (1814–1878, võrdle Kreutzwald 1803–1882) oli esimene, kes mõistis õigesti termodünaamilist energiabilanssi ja sõnastas I seaduse.

Küsimus, kuidas on seotud ideaalse gaasi C_p ja C_V ?

$$\delta Q_p = \delta Q_V + \delta A = \delta Q_V + p\mathrm{d}V$$

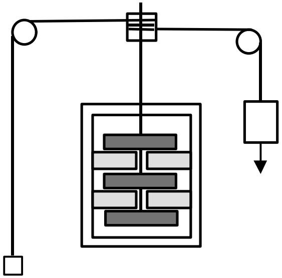
$$c_p = \frac{\delta Q_p}{m\,\mathrm{d}\tau} = \frac{\delta Q_V}{m\,\mathrm{d}\tau} + \frac{p\,\mathrm{d}V}{m\,\mathrm{d}\tau} = c_V + \frac{p\,\mathrm{d}V}{m\,\mathrm{d}\tau}$$

$$V = n\frac{R}{p}\tau \qquad \left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\tau}\right)_{p=const} = n\frac{R}{p}$$

$$c_p = c_v + \frac{R}{\mu} \qquad C_p = C_V + R \qquad ehk \qquad C_p - C_V = R$$

R mõõtmine ja seos tööga.

5.7. Joule'i katse.



19 sajand: kaloriajastu. 1 cal = soojushulk, mis kulub 1 g vee töövabaks soojendamiseks 1 K võrra. Tingimuste täpsustamine. Kaasaegne kalor 1 cal = 4,1868 J täpselt.

Mitmele kgf×m vastab 1 cal? Joule’i katse 1843.

Tulemus 1 kcal = 428 kgf×m.

5.8. Robert Mayeri mõtteline katse.

Üks aasta enne Joule'i katset: 1842. Originaalilähedane arutlus on järgmine. Õhu omadused 760 mmHg = 10330 kgf/m^2 ja 0°C juures:

$$\rho = 1{,}293 \text{ kg m}^{-3}, \qquad \kappa = 0{,}00366 \text{ K}^{-1},$$

$$c_V = 0{,}1690 \text{ kcal kg}^{-1}\text{ K}^{-1}, \qquad c_p = 0{,}2375 \text{ kcal kg}^{-1}\text{ K}^{-1}.$$

Soojendame 1 m^3 õhku isobaariliselt ja isokooriliselt 1 K võrra ja arvutame kulutatud soojushulkade vahe:

$$\Delta Q = m(c_p - c_V) = 1{,}293\ (0{,}2375 - 0{,}1690) \text{ kcal} = 0{,}0886 \text{ kcal}$$

Sellest soojushulgast tekkiv töö on

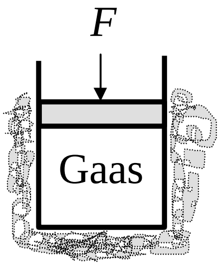
$$A = p\mathrm{d}V = 10330 \times 0{,}00366 \text{ kgf m} = 37{,}91 \text{ kgf m}.$$

Siit 1 kcal = 427,9 kgf m.

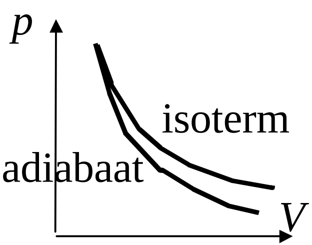
Tulemuse täpsus oli oluliselt parem kui Joule'i katse puhul.

L. Brezhnevile omistatud tsitaat: “Hea teooria on kõige parem praktika”.

5.9. Adiabaatiline protsess ja Poissoni võrrand.



Gaasi temperatuur on tasakaalulise oleku parameeter. Protsessi kirjeldamisel saab rääkida temperatuurist siis, kui protsess on modelleeritud kui tasakaaluliste kaadrite vaheldumine. Seepärast eeldame, et protsess on selliseks modelleerimiseks piisavalt aeglane, teisisõnu: protsess on kvaasistaatiline. Paisumisel teeb gaas tööd siseenergia arvel ja seetõttu gaas jahtub.



$$p\mathrm{d}V = -\mathrm{d}U \quad \& \quad \mathrm{d}U = mc_V\,\mathrm{d}\tau$$

Kolm suurust p, V, τ on omavahel seotud kahe võrrandiga:

$$p\,\mathrm{d}V = -mc_V\,\mathrm{d}\tau \qquad\qquad pV = \frac{m}{\mu}R\tau$$

Asendame vasakul rõhu p suuruste V ja τ kaudu

$$\frac{m}{\mu}R\tau\frac{\mathrm{d}V}{V} = -mc_V\,\mathrm{d}\tau$$

Eraldame muutujad ja asendame $\dfrac{R}{\mu} = c_p - c_V$, $\dfrac{c_p}{c_V} = \kappa$

$$\frac{R}{\mu c_V}\frac{\mathrm{d}V}{V} = -\frac{\mathrm{d}\tau}{\tau} \qquad \frac{c_p - c_V}{c_V}\frac{\mathrm{d}V}{V} = -\frac{\mathrm{d}\tau}{\tau} \qquad (\kappa - 1)\frac{\mathrm{d}V}{V} = -\frac{\mathrm{d}\tau}{\tau}$$

Integreerime (NB! ln x kasutamise tinglikkus)

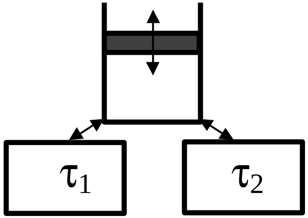
$$(\kappa - 1)\ln V = -\ln\tau + \text{const} \quad \Rightarrow \quad \ln(V^{\kappa-1}\tau) = \text{const} \quad \Rightarrow \quad V^{\kappa-1}\tau = \text{const}$$

Poissoni võrrandi teised erikujud saab tuletada eeltoodud võrrandist ja Clapeyroni võrrandist pV/τ = const. Tulemused:

$$\boxed{pV^{\kappa} = \text{const} \qquad V^{\kappa-1}\tau = \text{const} \qquad p^{-\frac{\kappa-1}{\kappa}}\tau = \text{const}}$$

Õhusütik.

5.10. Carnot' masin.



Sadi Carnot (1796–1832) näitas 1824 aastal ammu enne Joule'i ja Mayeri töid kuidas on põhimõtteliselt võimalik ehitada pööratavat soojusmasinat ja sellega saavutada antud soojusreservuaaride puhul maksimaalne võimalik soojusjõumasina kasutegur.

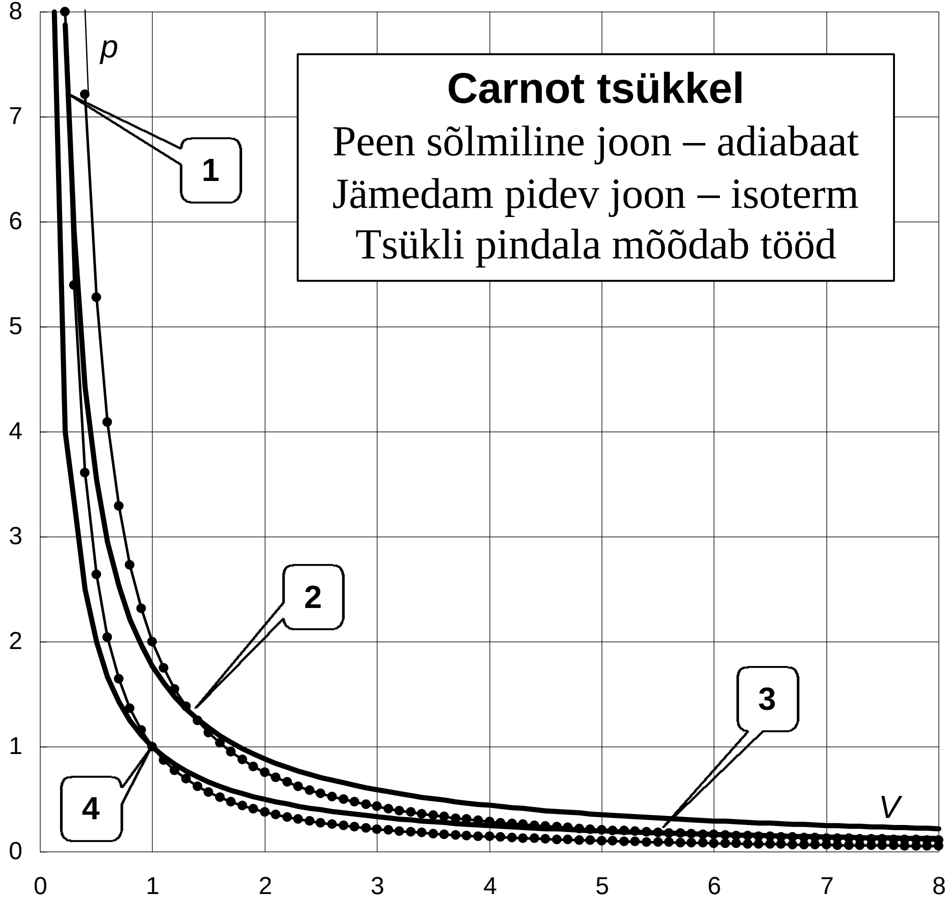
Carnot masin on ainult teoreetilise tähtsusega mudel. Masinal pole klappe ega gaasivahetust. Gaasi soojendatakse ja jahutatakse vaheldumisi niiviisi, et:
1) ringprotsess oleks pööratav,
2) tehtud töö oleks suurem kui null.

Milliseid osaprotsesse tohib pööratava masina tsüklis kasutada?

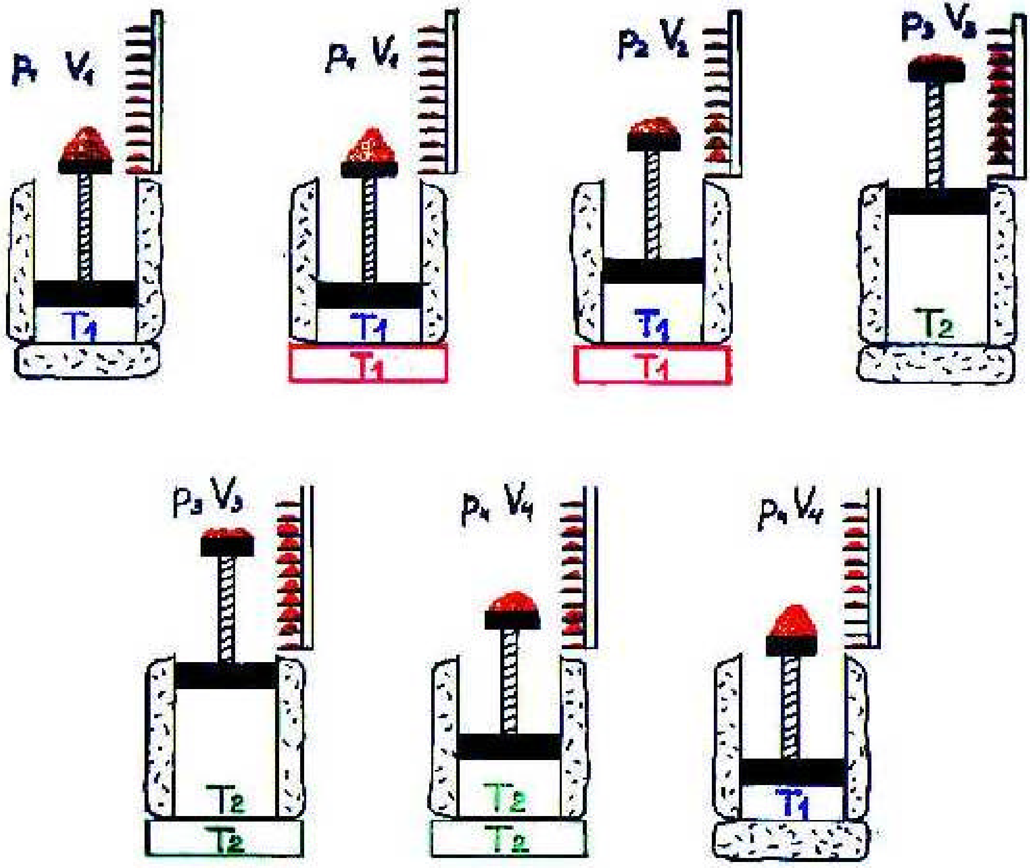
- isotermiline ?
- isobaariline ?
- isokooriline ?
- adiabaatiline ?

1. Liitprotsess on pööratav ainult siis, kui kõik osaprotsessid on pööratavad.
2. Osaprotsess on pööratav ainult siis, kui selle käigus ei toimu soojusülekannet soojemalt kehalt külmemale.

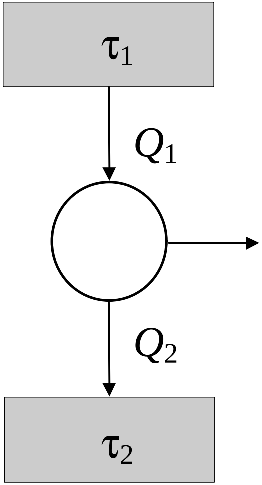
NB: masin peab olema ***kvaasistaatiline***.


Carnot tsükkel
Peen sõlmiline joon – adiabaat
Jämedam pidev joon – isoterm
Tsükli pindala mõõdab tööd
p
V
1
2
3
4
0
1
2
3
4
5
6
7
8

Carnot tsükli mõttelise realiseerimise illustratsioon



5.11. Carnot' masina kasutegur



Masinas on *n* mooli ideaalset gaasi.

$A = Q_1 - Q_2$ $\eta = (Q_1 - Q_2) / Q_1 = 1 - Q_2 / Q_1$

Soojusvahetus toimub ainult isotermilistes faasides (1-2) ja (3-4).

Ideaalse gaasi siseenergia on isotermilises protsessis muutumatu ja kogu soojus muutub paisumistööks:

$$Q_1 = A_1 = nR\tau_1 \ln\frac{V_2}{V_1} \qquad Q_2 = A_2 = nR\tau_2 \ln\frac{V_3}{V_4}$$

Suhted V_2/V_1 ja V_3/V_4 on omavahel seotud adiabaatide võrranditega:

$$\tau_1 V_2^{\kappa-1} = \tau_2 V_3^{\kappa-1}$$
$$\tau_1 V_1^{\kappa-1} = \tau_2 V_4^{\kappa-1}$$

Jagame ülemise võrrandi alumisega. Tulemus:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Siit $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\tau_2}{\tau_1}$ $\eta = 1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}$ $\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{T_2}{T_1}$ $\tau = \mathrm{const} \times T$

Valime skaalad nii, et const = 1. Tulemus:

$$\boxed{\tau = T}$$

Gaasitermomeetri skaala osutub masintermomeetri skaalaga ekvivalentseks samaviisi kui mehaanikas inertne mass raske massiga. Clapeyroni võrrandi võib kirjutada kas $\tau = T$ või

$$pV = nRT$$

ja nii osutub see loodusseaduseks. Praegune tulemus oli oodatud eelmises peatükis.
Paraku jõudsime me alles nüüd temperatuuri mõiste selgitamisega soojusõpetuse üldkursuse fenomenoloogilises osa jaoks piisava tulemuseni.