

5.12. Clement'-Desormes'i katse.



Katse plaan:

| Protsess | Lõppolek | |
|---------------------------|-------------|-------|
| | p | T |
| Ootamine (klapp on lahti) | p_0 | T_0 |
| Õhu sissepumpamine | $p_0 + p'$ | T_0 |
| Adiabaatiline paisumine | p_0 | T_1 |
| Isokooriline soojenemine | $p_0 + p''$ | T_0 |

Katse tulemused: $p' = \underline{\hspace{2cm}}$ $p'' = \underline{\hspace{2cm}}$

Protsesside võrrandid:

Adiabaat $p^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \tau = \text{const} \quad \Rightarrow \quad \text{const} = \frac{T_0}{(p_0 + p')^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} = \frac{T_1}{p_0^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}$

Isokoor $\text{const} = \frac{p_0}{T_1} = \frac{p_0 + p''}{T_0}$

Siduv võrrand:

$$\frac{T_0}{T_1} = \left(\frac{p_0 + p'}{p_0} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \frac{p_0 + p''}{p_0}$$

Tundmatu: $\kappa = c_p/c_V$

Logaritmime ja kasutame abivalemit $\ln(1 + \varepsilon) \approx \varepsilon$

Tulemus: $\kappa = \frac{p'}{p' - p''} = \underline{\hspace{2cm}}$

5.13. Polütroopne protsess.

Tehnikas kasutatav mudel

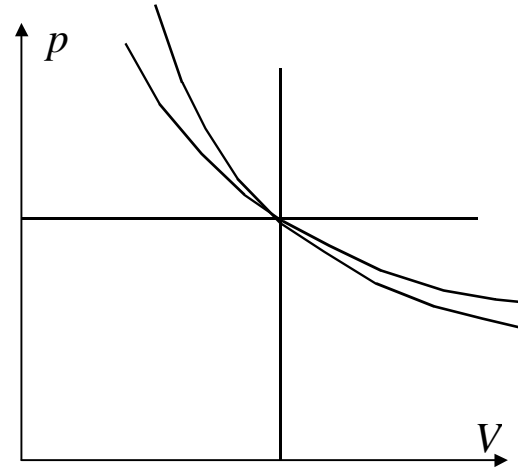
Isobaar: $pV^0 = \text{const}$

Isoterm: $pV^1 = \text{const}$

Polütroop: $pV^n = \text{const}$

Adiabaat: $pV^\kappa = \text{const}$

Isokoor: $pV^\infty = \text{const}$



5.14. Helikiirus.

Mehaanikakursusest: Newtoni võrrand: $v = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}$

Põhjendus dimensioonanalüüsi abil:

$$v = f\left(\frac{dp}{dV}, \frac{d\rho}{dV}\right) = f(dp, d\rho, dV) = \text{const} (dp)^a (d\rho)^b (dV)^c$$

$$v \sim \text{m}^1 \text{s}^{-1}$$

$$p \sim \text{kg}^1 \text{m}^{-1} \text{s}^{-2}$$

$$\rho \sim \text{kg}^1 \text{m}^{-3}$$

$$V \sim \text{m}^3$$

$$\text{m)} \quad 1 = -1a - 3b + 3c$$

$$\text{kg)} \quad 0 = a + b$$

$$\text{s)} \quad -1 = -2a$$

Lahend $a = 0.5, \quad b = -0.5$

$$v = \text{const} \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}$$

Clapeyroni võrrand tiheduse kaudu (asendus $m \rightarrow \rho V$):

$$p = \frac{\rho}{\mu} RT$$

$$\left(\frac{dp}{d\rho}\right)_T = \frac{RT}{\mu} = \frac{p}{\rho}$$

$$v_N = \sqrt{\frac{RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{p}{\rho}}$$

$$\text{Newtoni paradoks: } v_N : \frac{\text{m}}{\text{s}} = \sqrt{\frac{8314 \times 273}{29}} = 280 < 330$$

Parandus: $T = f(\rho)$

$$TV^{\kappa-1} = \text{const} \quad \Rightarrow \quad T = T_0 \frac{V_0^{\kappa-1}}{V^{\kappa-1}} = \frac{T_0}{\rho_0^{\kappa-1}} \rho^{\kappa-1}$$

$$p = \frac{RT_0}{\mu \rho_0^{\kappa-1}} \rho^{\kappa}$$

$$y = ax^n \quad \Rightarrow \quad \frac{dy}{dx} = n \frac{y}{x}$$

$$\frac{dp}{d\rho} = \kappa \frac{p}{\rho}$$

$$v = v_N \sqrt{\kappa} = 330 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\kappa = \left(\frac{v}{v_N} \right)^2 = \frac{\rho v^2}{p} = \left(\frac{330}{280} \right)^2 = 1.4$$

Nii saab κ väärtust mõõta täpsemini kui Clement-Desormes'i meetodi abil.

5.15. Isotermiline baromeetriline valem.

Õhu tihedus on $\rho = \frac{\mu p}{RT}$ ja rõhu gradient $\frac{d p}{d h} = -\rho g = -\frac{\mu g p}{RT}$.

Siit tuleneb universaalne baromeetriline võrrand ja selle üldlahend

$$\frac{d p}{p} = -\frac{\mu g}{R T} d h \quad \ln p = -\frac{\mu g}{R} \int \frac{d h}{T} + \text{const.}$$

Küsimus: kuidas saaks üldlahendit kirjutada metrooloogiliselt korrektses vormis?

Üldjuhul on temperatuur kõrguse funktsioon. Formaalne lahendamine on lihtsam (ebareaalne) isotermilise atmosfääri korral:

$$\ln p = -\frac{\mu g}{R T} h + \text{const.}$$

Algtingimusest $h = 0 \Rightarrow p = p_0$ tuleneb $\text{const} = \ln p_0$. Tähistame

$$H = \frac{RT}{\mu g} \quad \frac{8314 \times 273}{29 \times 9.8} = 7986 \quad H \approx 8 \text{ km}$$

Kokkuvõte: $p = p_0 \exp\left(-\frac{h}{H}\right)$.

Küsimus: suuruse H tõlgendus?

5.16. Atmosfääri konvektsioon.

Konvektsiooni füüsikaline mehhanism.

Atmosfääri struktuur.

Konvektiivsed pilved.

Kuivadiabaatiline ja märgadiabaatiline protsess.

5.17. Kuivadiabaatiline temperatuurigradient.

Isotermilisest baromeetrisest valemist adekvaatsema mudeli koostamiseks on tarvis teada, kuidas temperatuur sõltub kõrgusest. Täpsemate mudelite hulgas on kõige lihtsam kuivadiabaatilise troposfääri mudel:

- õhk liigub intensiivselt ülalt alla,
- veeaur ei kondenseeru,
- protsess on väga lähedane adiabaatilisele protsessile.

Poissoni võrrandist saab $T = T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$ ja siit $\frac{dT}{dp} = \frac{\kappa-1}{\kappa} \frac{T}{p}$.

(NB! kasutasime astmefunktsiooni tuletise reeglit $\frac{dy}{dx} = n \frac{y}{x}$)

$$\frac{dT}{dh} = \frac{dT}{dp} \frac{dp}{dh} \quad \& \quad \frac{dp}{dh} = -\frac{\mu g p}{RT} \quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{dh} = -\frac{\kappa-1}{\kappa} \frac{T}{p} \frac{\mu g p}{RT} = -\frac{\kappa-1}{\kappa} \frac{\mu g}{R}.$$

Gradient $\gamma = \frac{dT}{dh} = -\frac{\kappa-1}{\kappa} \frac{\mu g}{R}$ ei sõltu ei rõhust, temperatuurist ega kõrgusest,

$$\gamma = -\frac{0.4}{1.4} \times \frac{29 \times 9.8 \text{ K}}{8314 \text{ m}} = -9.8 \frac{\text{K}}{\text{km}}.$$

Kui $h = 0$ juures on $20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$, siis
 $h = 30 \text{ km}$ juures peaks olema 0 K .

5.18. Kuivadiabaatiline baromeetriline valem.

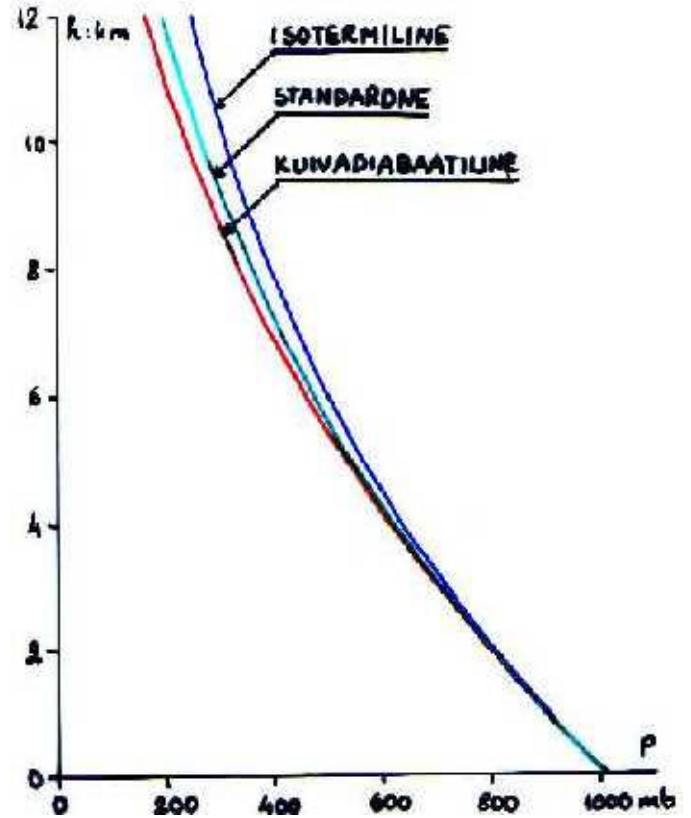
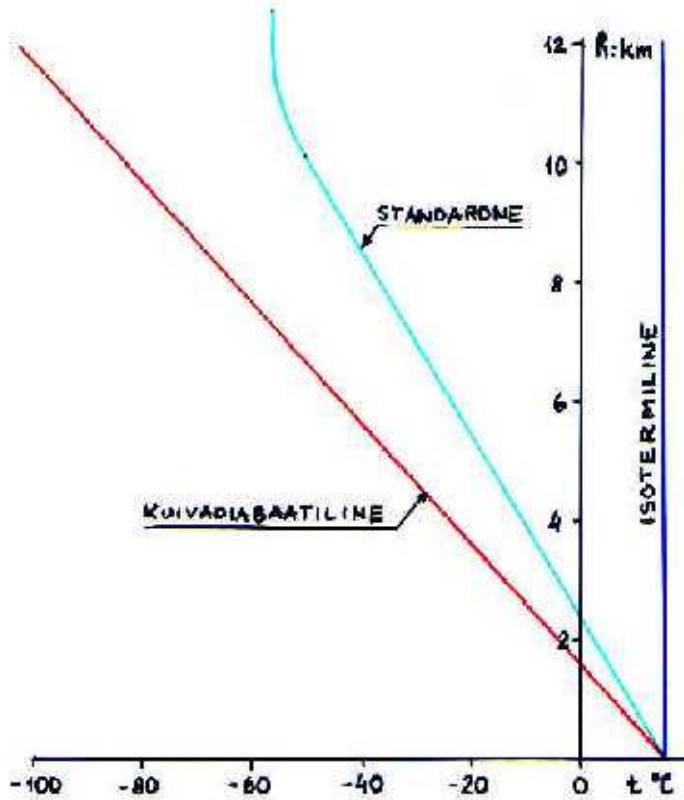
Kuna temperatuuri sõltuvus kõrgusest $T = T_0 - \gamma h$ on teada, võib asuda lahendama võrrandit

$$\ln p = -\frac{\mu g}{R} \int \frac{dh}{T_0 - \gamma h} + \text{const.}$$

Otstarbekam on aga alustada Poissoni võrrandist $p = p_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}$ ja asendada siin T :

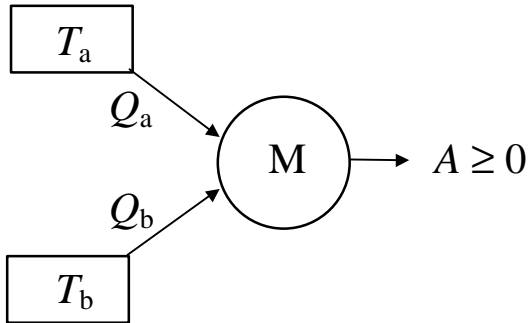
$$p = p_0 \left(1 - \frac{\gamma}{T_0} h \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \qquad p = p_0 \left(1 - \frac{h}{30\text{km}} \right)^{3.5}.$$

Atmosfääri vertikaalprofiilid:



5.19. Taandatud soojushulk ja Clausiuse võrratus.

Vaatleme süsteemi, mis vahetab energiat kvaasistaatiliselt mitme soojusreservuaariga. Kahe soojusreservuaari puhul sobib näiteks soojusmasin.



Varem $Q_a = Q_1$, $Q_b = -Q_2$.

Energiabilanss $A = Q_a + Q_b$

Kui M oleks pööratav masin, siis ringprotsessis

$$\frac{Q_a}{-Q_b} = \frac{T_a}{T_b} \Rightarrow \frac{Q_a}{T_a} + \frac{Q_b}{T_b} = 0$$

$\frac{Q}{T} =$ taandatud soojushulk. Ühik $\frac{\text{J}}{\text{K}}$.

Kui masin ei oleks pööratav, siis $|Q_b|$ tuleks suurem kui pööratava masina puhul

ja

$$\frac{Q_a}{T_a} + \frac{Q_b}{T_b} < 0.$$

Üldjuhul $\boxed{\frac{Q_a}{T_a} + \frac{Q_b}{T_b} \leq 0}$ kus märk “=” vastab pööratavale masinale.

Järeldus: süsteemile ringprotsessis antud taandatud soojuste summa ei saa olla positiivne ja null on see ainult pööratava protsessi korral.

Kui soojusreservuaare on rohkem kui kaks, siis ringprotsessis:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \text{ehk} \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

See on Clausiuse võrratuse üldistatud kuju.

Taandatud soojushulk iseloomustab tööks mittemuudetava energia ülekannet ja on seda suurem, mida madalam on temperatuur.

Madalatemperatuurilise energia tööks muutmise võimalused on piiratud ja sellist energiat nimetatakse degradeerituks. Taandatud soojushulk on tõlgendatav kui degradeeritud ülekandeenergia mõõt.

5.20. Termodünaamilised potentsiaalid.

Olekufunktsioon ei pruugi olla üheselt määratud. *Näide*: mehaanilise potentsiaalse energia ja termodünaamilise süsteemi siseenergia muutused on üheselt määratud, nende absoluutsed tasemed aga mitte. Selles mõttes on ka siseenergia süsteemi ühest olekust teise viimisel muutuv potentsiaal. Kui potentsiaal on defineeritud termodünaamikas, siis nimetatakse seda termodünaamiliseks potentsiaaliks. Termodünaamikas defineeritakse mitu erinevat potentsiaali, siseenergia on üks nendest.

Potentsiaali kui olekufunktsiooni saab defineerida siis, kui muutust kirjeldav suurus (protsessifunktsioon) sõltub ainult alg- ja lõppolekust ega sõltu üldse üleminekuprotsessist. Fikseeritud algolekust fikseeritud lõppolekusse üleminekul süsteemile antud soojushulk sõltub protsessist ja sellest ei saa moodustada potentsiaali. Süsteemile antud energia $Q - A$ aga ei sõltu ja seetõttu saab moodustada termodünaamilise potentsiaali nimega “siseenergia”:

$$U = \int (\delta Q - \delta A) + \text{const}$$

ja defineerida $d(Q - A) = \delta Q - \delta A = dU$ kui diferentsiaali.

Kuidas kontrollida, kas mingi muutust kirjeldav suurus sobib potentsiaali moodustamiseks? Tunnus on:

$$\oint \delta X = 0.$$

Mingi suurus võib sobida potentsiaaliks mitte üldse, vaid tingimisi. Näiteks mehaanikas on potentsiaalne energia potentsiaal ainult konservatiivsetes protsessides ehk hõõrdumisvabades süsteemides. See aga ei takista potentsiaalse energia mõistet kasutamast ka hõõrdumisega süsteemides, kus see suurus pole aga enam ringprotsessi jääv vaid võib kahaneda hõõrdumise tõttu. Nii ka termodünaamikas: siseenergia on potentsiaal igasugustes protsessides, mõni teine termodünaamiline potentsiaal on aga potentsiaal vaid ühes valitud tüüpi protsessis.

5.21. Entroopia.

Pööratavas ringprotsessis süsteemile antud taandatud soojushulkade summa on Clausiuse võrratuse kohaselt null $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$, mis võimaldab defineerida pööratava protsessi jaoks spetsiifilise termodünaamilise potentsiaali: *entroopia*

$$S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

Entroopia nullpunkt on samaviisi kokkuleppeline nagu siseenergia või mehaanilise potentsiaalse energia nullpunkt. Matemaatiliselt on see määramata integraali omadus. Entroopia mõõtühik on J/K.

Entroopia on taandatud soojushulga varu pööratavas protsessis.

Entroopia muutus

$$\Delta S = \int_{\text{algolek}}^{\text{lõppolek}} \frac{\delta Q}{T}$$

on arvutatav igasuguse protsessi korral (võrdle mehaanikaga). Pööratava ringprotsessi korral on $\Delta S = 0$.

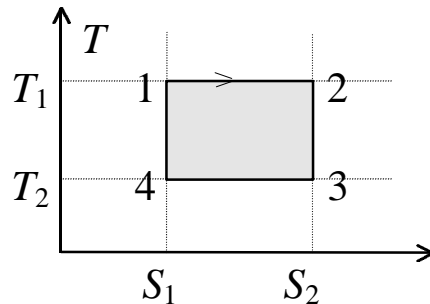
Entroopia väike muutus on täisdiferentsiaal:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad \text{ja} \quad \delta Q = TdS.$$

NB! Viimane väide nagu ka temperatuuri mõiste on rakendatav ainult kvaasistaatiliste protsesside korral.

Adiabaatilise protsessi korral on $\delta Q = 0$ ja siit ka $dS = 0$. Kvaasistaatiline adiabaatiline protsess on isoentroopiline ja adiabaati olekudiagrammil nimetatakse sageli isoentroobiks.

Joonistame Carnot' tsükli TS diagrammi:



Isotermilise protsessi $\delta Q = T\Delta S$. Arvutame $Q_{12} = T_1(S_2 - S_1)$, $Q_{34} = T_2(S_1 - S_2)$ ja tehtud töö $A = Q_{12} - Q_{34} = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1)$ mis on silmuse pindala. Kui seda pilti võrrelda pV -diagrammiga, võib mõista, miks entroopia on tehnilises termodünaamikas populaarne.

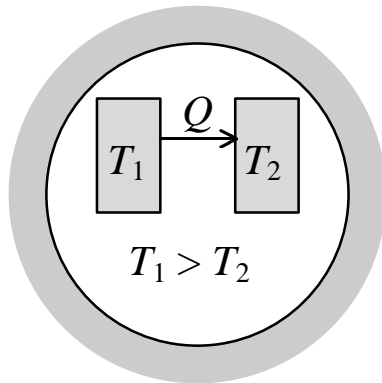
5.22. Entroopia kasvu seadus.

Isoleerimata süsteemile võib soojust juurde anda või ära võtta ja selle entroopia võib nii kasvada kui kahaneda.

Isoleeritud tasakaalulise süsteemi kõik olekufunktsioonid on konstantsed ja entroopia ei saa ei kasvada ega kahaneda.

Jääb üle isoleeritud mittetasakaaluline süsteem. Selleks, et entroopiast rääkida, peab mittetasakaalulise süsteemi jagama tasakaalulisteks osadeks, leidma iga osa entroopia ja need kokku liitma.

NB! Entroopia on aditiivne füüsikaline suurus.



Soojushulk, mis läheb vasakult ära on täpselt sama kui see, mis tuleb paremale juurde, ja siseenergia on invariantne. Taandatud soojushulgad on aga erinevad: $|Q/T_1| < |Q/T_2|$.

Summaarne $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$.

Entroopia kasvab.

Seadus, mille kohaselt isoleeritud süsteemi entroopia ei saa kunagi kahaneda, on samaväärne termodünaamika teise seadusega.

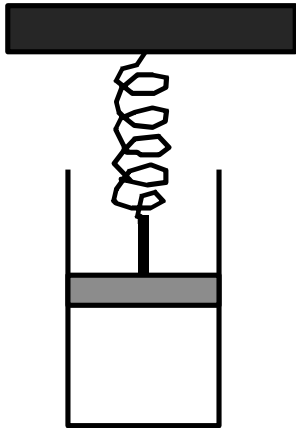
Entroopia kasvu seadusest on püütud teha kosmoloogilisi ja filosoofilisi järeldusi. Kui maailm tervikuna on isoleeritud süsteem, siis saab maailma entroopia muutuda ainult kasvamise suunas. Soojus degradeerub ja süsteem läheneb termodünaamilisele tasakaalule. Protsessid, mis maailma tasakaalu poole liikumist takistaksid, ei ole võimalikud. Järeldus: kui maailm oleks igavesti eksisteerinud, siis oleks ta juba ammu tasakaalus. Nii aga ei ole ja sellest järeldatakse, et maailm ei ole igavesti eksisteerinud.

Selle mõttekäigu loogiline puudujääk on looduse ja mudeli naivistlik samastamine ja mudeli ekstrapoleerimine.

Kohustuslik kirjandus: K. Rebane *Energia, entroopia, elukeskkond*. Valgus, Tallinn, 1980. 126 lk.

5.23. Entalpia.

Võrdleme süsteemile antava soojushulga saatust isokoorilises ja isobaarilises protsessis



| | |
|--------------------|-----------------------------------|
| $V = \text{const}$ | $p = \text{const}$ |
| $\delta Q = dU$ | $\delta Q = dU + pdV = d(U + pV)$ |

Gaasi paisumisel tehtud töö muutub välise vedru energiaks.

U = siseenergia, pV = välisenergia,

$H = U + pV = \text{entalpia}$.

Entalpia = isobaariline soojussisaldus. See on oluline suurus õhurõhu juures tehtud katsetes, näiteks tavalistes keemiakatsetes.

Isobaarilise ringprotsessi energia jäävuse võrrand

$$\oint dH = 0$$

kinnitab, et entalpia on termodünaamiline potentsiaal.

Võtame vaatluse alla ühe kilomooli gaasi ja avaldame

$$C_V = \frac{dU}{dT}, \quad C_p = \frac{dH}{dT}.$$

Isobaarilist erisoojust nimetatakse sageli erientalpiaks.

5.24. Vabaenergia.

Termodünaamikas on kaks vabaenergia nimelist potentsiaali, täpsustatult Helmholtzi potentsiaal ja Gibbsi potentsiaal. Kui vabaenergiast räägitakse täpsustuseta, siis mõeldakse reeglina Helmholtzi vabaenergiat. Nii ka meie kursuses.

Igasugune olekufunktsioonidest kombineeritud avaldis on ka ise olekufunktsioon. Helmholtz võttis kasutusele olekufunktsiooni

$$F = U - TS.$$

See on isotermilise protsessiga seotud potentsiaal.

Arvutame formaalselt vabaenergia täisdifferentsiaali

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Kuna $TdS = \delta Q = dU + pdV$, saame

$$dF = -pdV - SdT$$

Isotermilise paisumise korral on $dT = 0$ ja $dF = -pdV$. Vabaenergia kahaneb parajasti nii palju kui süsteem teeb tööd. Isotermilise protsessi energiavaru

$$U = F + TS$$

koosneb kahest liidetavast mida nimetatakse:

F – vaba energia,
 TS – seotud energia.