

Termodynamiikan perusteet

Termodynamiikan peruskäsitteet

Systeemi on tarkasteltava makrofysikaalinen kokonaisuus.

Ympäristö on systeemin ulkopuolinen maailma.

Avoim systeemi voi vaihtaa ainetta ja lämpöä ympäristön kanssa.

Suljettu systeemi voi vaihtaa lämpöä ympäristön kanssa hiukkasluvun pysyessä vakiona.

Eristetty systeemi ei voi vaihtaa ainetta eikä lämpöä ympäristön kanssa.

Termodynaaminen tasapainotila

- Ei makroskooppisia muutoksia.
- Yksikäsitteisesti ulkopuolisten tilamuuttujien määräämä.
- Systeemi ”unohtaa” menneisyytensä; ei hystereesiä.
- *Globaalissa tasapainotilassa* systeemin kaikki osat ovat samassa tilassa.

Epätasapainotila

- Esim. toisistaan lämpöersitetyt tasapainotilassa olevat systeemit.
- *Lokaalissa termodynaamisessa tasapainossa* semimikroskooppiset alueet ovat tasapainotilassa, lähekkäiset alueet erilaisissa tasapainotiloissa $\Rightarrow$ hiukkasten, lämmön, ... virtauksia.
- voimakkaammista epätasapainotiloista systeemi yleensä *relaksoituu* lokaaliin tasapainoon.

Vapausaste on mikroskooppisen tilan tarkkaan määrittämiseen tarvittavien suureiden lukumäärä ($\propto$ hiukkasten lukumäärä).

Tilamuuttujat ovat makroskooppista tilaa karakterisoivat parametrit.

Ekstensiivinen muuttuja on verrannollinen aineen määrään; esim tilavuus V , hiukkasluku N , sisäinen energia U , magneettinen kokonaismomentti $\int d^3r \mathbf{M}$.

Intensiivinen muuttuja on riippumaton aineen määrästä ja määriteltävissä jokaiselle semimikroskooppiselle tilavuuselementille ΔV ; esim. lämpötila T , paine p , kemiallinen potentiaali μ , magneettikentän voimakkuus $\mathbf{H}$, ekstensiivisten muuttujien suhteet kuten $\rho = N/V$, $s = S/N, \dots$

Konjugoidut muuttujat A ja B esiintyvät energian lausekkeessa differentiaalina $\pm A dB$ tai $\pm B dA$; toinen on aina ekstensiivinen ja toinen intensiivinen.

Prosessi on tilan muutos.

Reversiibeli prosessi etenee infinitesimaalisen lähellä tasapainoa olevien tilojen kautta, *kvasiostaattisesti*. Reversiibelin prosessin suunta voidaan kääntää ulkoisten parametrien infinitesimaalisella muutoksella.

Isoterminen prosessi : T vakio.

Isobaarinen prosessi : p vakio.

Isokoorinen prosessi : V vakio.

Isentrooppinen eli *adiabaattinen prosessi*: S vakio.

Irreversiibeli prosessi on äkillinen tai spontaani muutos, jonka aikana systeemi on kaukana tasapainotilasta. Välivaiheissa globaalit tilamuuttujat ($p, T, \dots$) eivät yleensä ole määriteltäviä.

Kiertoprosessi koostuu sykleistä, joissa systeemi joka kerta palaa alkutilaansa.

Tilamuuttujat ja eksaktit differentiaalit

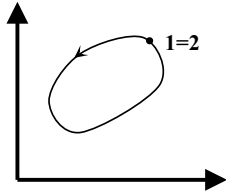
Oletetaan esim., että T, V ja N määräävät yksikäsitteisesti systeemin tilan. Silloin muut tilamuuttujat ovat näiden yksikäsitteisiä funktioita:

$$\begin{aligned} p &= p(T, V, N) \\ U &= U(T, V, N) \\ S &= S(T, V, N). \end{aligned}$$

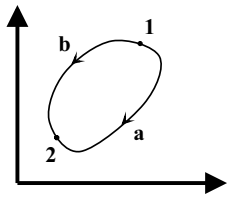
Tilan infinitesimaalisessa muutoksessa muuttuvat tilasuureet kuten

$$\begin{aligned} dp &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} dN \\ &\vdots \end{aligned}$$

Yksikäsitteisten funktioiden differentiaalit, $dp, dT, dV, \dots$, ovat *eksakteja differentiaaleja*: niiden suljettua reittiä myöten laskettu kokonaismuutos häviää.


$$\oint_{1 \rightarrow 2} dp = \oint_{1 \rightarrow 2} dU = \dots = 0.$$

Eksaktin differentiaalain kokonaismuutos on riippumaton integrointitiestä.


$$\int_a dU - \int_b dU = 0,$$

joten

$$U(2) = U(1) + \int_1^2 dU.$$

Merkittään dF :llä differentiaalia, joka ei välttämättä ole eksakti. Differentiaali

$$dF = F_1(x, y) dx + F_2(x, y) dy$$

on eksakti, jos

$$\frac{\partial F_1}{\partial y} = \frac{\partial F_2}{\partial x}.$$

Silloin $\exists F(x, y)$ siten, että $F_1(x, y) = \frac{\partial F(x, y)}{\partial x}$ ja $F_2(x, y) = \frac{\partial F(x, y)}{\partial y}$ ja

$$\int_1^2 dF = F(2) - F(1)$$

on riippumaton reitistä. Sanotaan, että $dF = dF$ on *integroituva*.

Jos $dF = F_1 dx + F_2 dy$ ei ole eksakti, on olemassa *integroiva tekijä* $\lambda(x, y)$ siten, että pisteen (x, y) ympäristössä

$$\lambda dF = \lambda F_1 dx + \lambda F_2 dy = df$$

on eksakti differentiaali.

Legendren muunnoksella voidaan vaihtaa riippumattomien tilamuuttujien joukkoa. Tarkastellaan esim. 2 muuttujan funktiota $f(x, y)$. Merkitään

$$z = f_y = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y}$$

ja määritellään funktio

$$g = f - y f_y = f - y z.$$

Nyt

$$\begin{aligned} dg &= df - y dz - z dy = f_x dx + f_y dy - y dz - z dy \\ &= f_x dx - y dz. \end{aligned}$$

Funktion g riippumattomina muuttujina voidaan siis pitää muuttujia x ja z , ts. $g = g(x, z)$. Ilmeisesti

$$y = -\frac{\partial g(x, z)}{\partial z}.$$

Legendren muunnosta $f \rightarrow g$ vastaa käänteismuunnos $g \rightarrow f$

$$f = g - z g_z = g + y z.$$

Usein tarvittavia identiteettejä

Olkon $F = F(x, y)$, $x = x(y, z)$, $y = y(x, z)$ ja $z = z(x, y)$. Silloin

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z &= \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \\ -1 &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_z}{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z}. \end{aligned}$$

Tilanyhtälöt

Tasapainotilassa olevan systeemin tilamuuttujia sitoo toisiinsa tilanyhtälö, joka useimmiten on relaatio termisten muuttujien (T tai S) ja mekaanisten muuttujien välillä.

Esimerkkejä:

Klassinen ideaalikaasu

$$\begin{aligned} pV &= N k_B T \\ N &= \text{molekyylien lukumäärä} \\ k_B &= 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = \text{Boltzmannin vakio.} \end{aligned}$$

Kemiassa käytetään usein muotoa

$$\begin{aligned} pV &= nRT \\ n &= N/N_0 = \text{moolien lukumäärä} \\ R &= k_B N_0 = 8.315 \text{ J/K mol} \\ &= \text{yleinen kaasuvakio} \\ N_0 &= 6.0221 \cdot 10^{23} = \text{Avogadron luku.} \end{aligned}$$

Jos kaasu koostuu m eri tyyppisestä molekyylistä, on tilanyhtälö edelleen

$$pV = N k_B T,$$

jossa nyt

$$N = \sum_{i=1}^m N_i$$

ja

$$p = \sum_i p_i.$$

Tässä

$$p_i = N_i k_B T / V$$

on i :nnen kaasun *osapaine*.

Reaali kaasujen viriaalikehitelmä

$$p = k_B T [\rho + \rho^2 B_2(T) + \rho^3 B_3(T) + \dots],$$

missä

$$\rho = N/V = \text{hiukkastiheys}$$

ja kerroin B_n on n :s *viriaalikerroin*.

Van der Waalsin yhtälö

Reaali kaasujen molekyyleillä

- lyhyillä välimatkoilla repulsiivinen vuorovaikutus; jokainen hiukkanen tarvitsee vähintään tilavuuden $b \Rightarrow V \gtrsim Nb$.
- suurilla etäisyyksillä indusoituneista dipolimomenteista johtuva atraktio. Paine pienenee kun kaksi hiukkasta on atraktiivisella etäisyydellä toisistaan. Tämän todennäköisyys on $\propto (N/V)^2$.

Korjataan ideaalikaasun tilanyhtälöä

$$p'V' = N k_B T$$

siten, että

$$\begin{aligned}V' &= V - Nb \\ p &= p' - a\rho^2 = \text{todellinen paine.}\end{aligned}$$

Tällöin

$$(p + a\rho^2)(V - Nb) = Nk_B T.$$

Kiinteät aineet

Kiinteillä aineilla *lämpölaajenemiskerroin*

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$$

ja isoterminen *kompresibilitetti*

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}$$

ovat hyvin pieniä, joten Taylorin sarja

$$V = V_0(1 + \alpha_p T - \kappa_T p)$$

on hyvä aproksimaatio.

Tyypillisesti

$$\begin{aligned}\kappa_T &\approx 10^{-10}/\text{Pa} \\ \alpha_p &\approx 10^{-4}/\text{K}.\end{aligned}$$

Venytetty lanka

Jännitys [N/m²]

$$\sigma = E(t)(L - L_0)/L_0,$$

missä L_0 on langan pituus kun $\sigma = 0$ ja $E(t)$ on lämpötilasta riippuva kimmokerroin.

Pintaajännitys

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_0 \left(1 - \frac{t}{t'} \right)^n \\ t &= \text{lämpötila } ^\circ\text{C} \\ t' \text{ ja } n &= \text{kokeellisia vakioita,} \\ &1 \lesssim n \lesssim 2 \\ \sigma_0 &= \text{pintaajännitys, kun } t = 0^\circ\text{C}.\end{aligned}$$

Sähköinen polarisaatio

Kappaleen ollessa ulkoisessa sähkökentässä $\mathbf{E}$, määritellään

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P},$$

missä

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= \text{sähköinen polaroituma} \\ &= \text{atomaarinen kok.dipolimomentti/tilavuus} \\ \mathbf{D} &= \text{sähkövuon tiheys} \\ \epsilon_0 &= 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{As/Vm} \\ &= \text{tyhjiön permittiivisyys}.\end{aligned}$$

Homogeeniselle dielektriselle aineelle on voimassa

$$\mathbf{P} = \left(a + \frac{b}{T} \right) \mathbf{E},$$

missä a ja b ovat likimain vakioita ja $a, b \geq 0$.

Curien laki

Paramagneettisen kappaleen ollessa magneettikentässä $\mathbf{H}$ kirjoitetaan

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}),$$

missä

$$\begin{aligned}\mathbf{M} &= \text{magneettinen polaroituma} \\ &= \text{atomaarinen kok.magn.momentti/tilavuus} \\ \mathbf{B} &= \text{magneettivuon tiheys} \\ \mu_0 &= 4\pi \cdot 10^{-7} \text{Vs/Am} = \text{tyhjiön permeabiliteetti}.\end{aligned}$$

Polaroituma toteuttaa likimain *Curien* lain

$$\mathbf{M} = \frac{\rho C}{T} \mathbf{H},$$

missä ρ on paramagneettisten atomien lukumäärätiheys ja C yksittäiseen atomiin liittyvä kokeellinen vakio.

Huom. Käyttö lämpömittarina: mitataan suure M/H .

0. pääsääntö

Jos kaksi kappaletta on erikseen tasapainossa kolmannen kappaleen kanssa, ovat ne tasapainossa myös keskenään $\Rightarrow$ On olemassa ominaisuus, jota nimitetään *lämpötilaksi* ja *lämpömittari*, jolla sitä mitataan.

Työ

Työ on sellaisen ”jalon” energian vaihtoa, joka on täydellisesti vaihdettavissa joksikin muuksi jaloksi energiamuodoksi; esim. mekaaninen ja sähkömagneettinen energia.

Merkkisopimus: työ ΔW on *systemin ympäristöönsä tekemä työ*.

Esim. pVT -systemi

$$\Delta W = p \Delta V.$$

Huom. dW ei ole eksakti differentiaali. Sen sijaan

$$\frac{1}{p} dW = dV$$

on eksakti, ts. $1/p$ on työn integroiva tekijä.

Esim.

$$dW = p dV - \sigma A dL - \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} - \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}.$$

Yleisesti

$$dW = \sum_i f_i dX_i = \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X},$$

missä f_i on *yleisen voiman* komponentti ja X_i *yleisen siirtymän* komponentti.

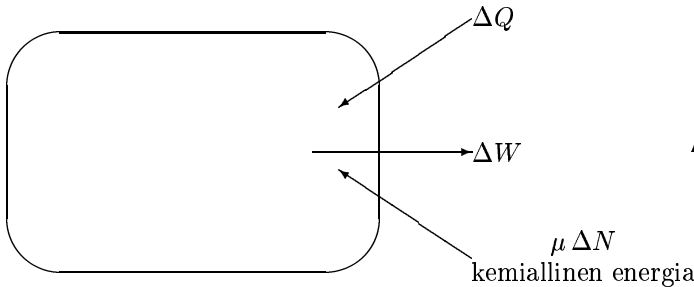
1. pääsääntö

Työn lisäksi systemi voi vaihtaa ympäristönsä kanssa *kemiallista energiaa* ja termistä energiaa eli *lämpöä*.

Terminen energia on mikroskooppisten osasten stokastiseen lämpöliikkeeseen liittyvää energiaa.

Kappaleen kokonaisenergia on nimeltään *sisäinen energia*.

Merkkisopimukset:

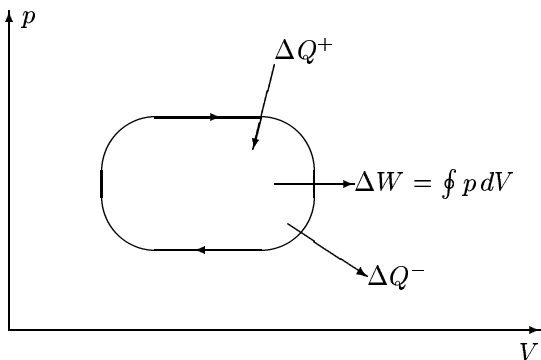


Energian säilymislain perusteella sisäisen energian muutos toteuttaa ehdon

$$dU = dQ - \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X} + \sum_i \mu_i dN_i.$$

U on tilamuuttuja, ts. dU on eksakti.

Kiertoprosessissa $\oint dU = 0$, joten $\Delta W = \Delta Q$ (ei kemiallisen energian muutosta). pVT -systeemissä



Lämmön kokonaismuutos on

$$\Delta Q = \Delta Q^+ + \Delta Q^-,$$

missä ΔQ^+ on systeemin ottama lämpö ja ΔQ^- systeemin luovuttama lämpö.

Hyötysuhde η on

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q^+} = \frac{\Delta Q^+ + \Delta Q^-}{\Delta Q^+} = 1 - \frac{|\Delta Q^-|}{|\Delta Q^+|}.$$

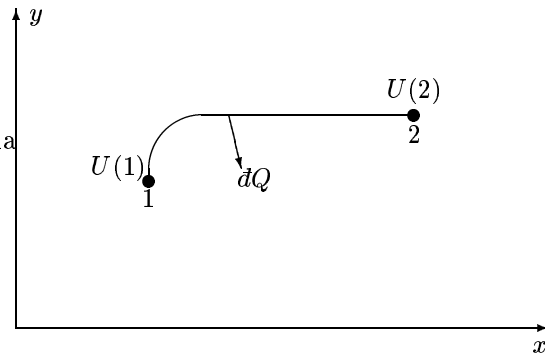
2. pääsääntö

- Lämpöä ei voi siirtää kylmemmästä lämpövarastosta kuumempaan ilman muita seurauksia.
- Kiertoprosessissa ei ole mahdollista muuttaa kaikkea kuumemmasta lämpövarastosta otettua lämpöä työksi.
- Systeemin kehitys kohti termodynaamista tasapainotilaa ei ole käännettävissä muuttamatta työtä lämmöksi.

- Systeemin ja sen ympäristön kokonaisentropian muutos on positiivinen ja voi olla nolla vain reversiibelissä prosessissa.

- Kaikista lämpötilojen T_1 ja T_2 välillä työskentelevistä lämpökoneista Carnot'n koneella on korkein hyötysuhde.

Tarkastellaan infinitesimaalista prosessia



Nyt

$$dQ = dU + dW = dU + \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X},$$

joten on olemassa integroiva tekijä $1/T$ siten, että

$$\frac{1}{T} dQ = dS$$

on eksakti. Tilamuuttuja S on *entropia* ja T osoittautuu olevan ns. *absoluuttinen* lämpötila.

Toinen pääsääntö (d) voidaan nyt kirjoittaa muotoon

$$\frac{dS_{\text{tot}}}{dt} \geq 0.$$

Rajoitetulle systeemille on voimassa

$$dS \geq \frac{1}{T} dQ,$$

missä yhtäsuuruus on voimassa vain reversiibelille prosessille.

Reversiibelille prosessille voidaan ensimmäinen pääsääntö kirjoittaa muotoon

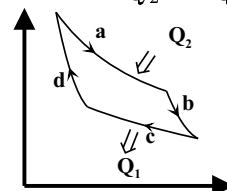
$$dU = dQ - dW + \mu dN = T dS - p dV + \mu dN.$$

Carnot'n kiertoprosessi

Carnot'n sykli $\mathcal{C}$ koostuu reversiibeleistä prosesseista

- | | | | |
|----|---------------|-----------------------|------------------|
| a) | isoterminen | T_2 | $\Delta Q_2 > 0$ |
| b) | adiabaattinen | $T_2 \rightarrow T_1$ | $\Delta Q = 0$ |
| c) | isoterminen | T_1 | $\Delta Q_1 > 0$ |
| d) | adiabaattinen | $T_1 \rightarrow T_2$ | $\Delta Q = 0$ |

Nyt $\Delta U = 0$, joten $\Delta W = \Delta Q_2 - \Delta Q_1$.



Määritellään hyötysuhde

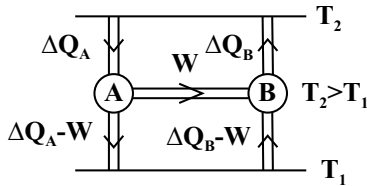
$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_2} = 1 - \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2}.$$

Koska prosessit ovat reversiibeilejä, voidaan sykli $\mathcal{C}$ kääntää, jolloin $\mathcal{C}$ toimii lämpöpumppuna. Tarkastellaan kahta Carnot'n sykliä $\mathcal{A}$ ja $\mathcal{B}$, joille

$$\Delta W_{\mathcal{A}} = \Delta W_{\mathcal{B}} = \Delta W.$$

$\mathcal{A}$ on kone ja $\mathcal{B}$ lämpöpumppu. Hyötysuhteet ovat vastaavasti

$$\eta_{\mathcal{A}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{\mathcal{A}}} \text{ ja } \eta_{\mathcal{B}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{\mathcal{B}}}.$$



Oletetaan, että

$$\eta_{\mathcal{A}} > \eta_{\mathcal{B}},$$

jolloin $\Delta Q_{\mathcal{B}} > \Delta Q_{\mathcal{A}}$ eli $\Delta Q_{\mathcal{B}} - \Delta Q_{\mathcal{A}} > 0$. Tällöin siirtyisi lämpöä kylmemmästä lämpövarastosta lämpimämpään ilman muita muutoksia, mikä on ristiriidassa toisen pääsäännön (muoto a)) kanssa. Täytyy siis olla

$$\eta_{\mathcal{A}} \leq \eta_{\mathcal{B}}.$$

Samalla tavoin voidaan osoittaa, että

$$\eta_{\mathcal{B}} \leq \eta_{\mathcal{A}},$$

joten $\eta_{\mathcal{A}} = \eta_{\mathcal{B}}$ eli kaikilla Carnot'n sykleillä on sama hyötysuhde.

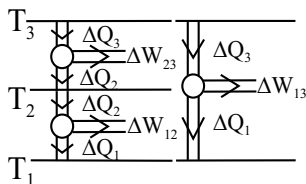
Huom. Hyötysuhde ei riipu syklin (koneen) realisaatiosta (esim. työmateriasta) $\Rightarrow$ Hyötysuhde riippuu ainoastaan lämpövarastojen lämpötiloista.

Samoin voidaan osoittaa, että kaikista samojen lämpötilojen välillä työskentelevistä koneista (myös irreversiibeleistä) Carnot'n syklillä on korkein hyötysuhde. Tarkastellaan Carnot'n sykliä lämpötilojen T_3 ja T_1 välillä. Nyt

$$\eta = 1 - f(T_3, T_1),$$

missä

$$f(T_3, T_1) = \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_3}.$$



Tässä

$$\begin{aligned} f(T_3, T_2) &= \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_3} \\ f(T_2, T_1) &= \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} \\ f(T_3, T_1) &= \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_3} \end{aligned}$$

joten

$$f(T_3, T_1) = f(T_3, T_2)f(T_2, T_1).$$

Tämän yksinkertaisin ratkaisu on

$$f(T_2, T_1) = \frac{T_1}{T_2}.$$

Määritellään *absoluuttinen lämpötila* siten, että

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

Carnot'n syklille on voimassa

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

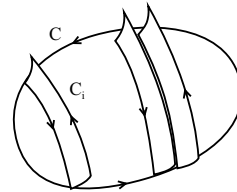
sillä

$$\int_a \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q_2}{T_2}$$

ja

$$\int_c \frac{dQ}{T} = -\frac{\Delta Q_1}{T_1} = -\frac{\Delta Q_2}{T_2}.$$

Tämä on voimassa myös mielivaltaiselle reversiibelille syklille



sillä

$$\oint_C \frac{dQ}{T} = \sum_i \oint_{C_i} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Näin ollen

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

on eksakti ja *entropia* S on tilamuuttuja.

Koska Carnot'n syklillä on suurin hyötysuhde, on irreversiibeilejä prosesseja sisältävälle syklille voimassa

$$\eta_{\text{irr}} = 1 - \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} < \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

eli

$$\frac{\Delta Q_2}{T_2} - \frac{\Delta Q_1}{T_1} < 0.$$

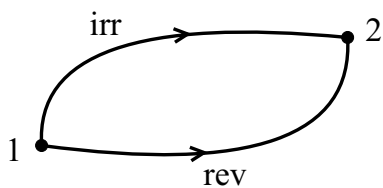
Mielivaltaiselle syklille pätee siis

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (*)$$

missä yhtäsuuruus on voimassa vain reversiibelille prosessille.

Mielivaltaiselle prosessille $1 \rightarrow 2$ voidaan entropian muutos laskea kaavasta

$$\Delta S = \int_{\text{rev}} dS = \int_{\text{rev}} \frac{dQ}{T}.$$



Kaavan (*) perusteella on

$$\int_{\text{irr}} \frac{dQ}{T} - \int_{\text{rev}} \frac{dQ}{T} < 0,$$

eli

$$\Delta S > \int_{\text{irr}} \frac{dQ}{T}.$$

Tämä kirjoitetaan yleensä muotoon

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

yhtäsuuruuden ollessa voimassa vain reversiibelille prosessille.

Eristetylle systeemille on voimassa

$$\Delta S \geq 0.$$

3. pääsääntö

Nernstin laki:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Tämän lievempi muoto kuuluu:

Kun prosessissa tilasta a tilaan b esiintyvä maksimilämpötila lähenee nollaa, niin myös entropian muutos $\Delta S_{a \rightarrow b} \rightarrow 0$.

Huom. On olemassa systeemejä, joiden entropia alhaisissa lämpötiloissa on suurempi kuin todellisessa tasapainotilassa olisi sallittua.