

FYSA2041 Statistinen Fysiikka

Osa A

VESA APAJA
5. helmikuuta 2024



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO
UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ

Sisällys

1	Matematiikan taustatiedot	5
2	Johdanto	5
3	Termodynamiikka	14
3.1	Lämpötila	14
3.2	Systeemi, Ympäristö ja Statistiset Joukot	18
3.3	Paine ja Termodynaaminen Tasapaino	19
3.4	Systeemin Tila; Mikrotila ja Makrotila	21
3.5	Tilayhtälö ja Tilamuuttujat (Tilasuureet)	22
3.6	Intensiiviset ja Ekstensiiviset Suureet	24
3.7	Sisäenergia, Lämpö ja Työ	24
3.8	Termodynamiikan Neljä Pääsääntöä	26
3.9	Termodynamiikan 1. Pääsääntö: Energian Säilymislaki (TD1)	27
3.10	Ajatuskoe: Työ ja lämpö eivät ole tilamuuttujia	30
3.11	Eksaktit ja Epäeksaktit Differentiaalit	31
3.12	Termodynamiikan 1. pääsääntö differentiaalimuodossa	33
3.13	Adiabaattinen, Isobaarinen, Isokoorinen ja Isentrooppinen Prosessi	34
3.14	Reversiibeli ja Irreversiibeli Prosessi	34
3.15	Kaasu-mäntä-systeemin tekemä työ	36
3.16	Kaasun Reversiibeli Laajeneminen, Työ ja Lämpö	38
3.17	Vastefunktiot	40
3.17.1	Kokoonpuristuvuus	40
3.17.2	Lämpölaajenemiskerroin	41
3.17.3	Lämpökapasiteetti	41
3.18	Ideaalikaasun Adiabaattinen Tilayhtälö	44
3.19	Syklinen Prosessi eli Kone	48
3.19.1	Carnot'n Kone (Lämpövoimakone, Jääkaappi ja Lämpöpumppu)	49
3.20	Entropia ja Termodynamiikan 2. pääsääntö (TD2)	54
3.20.1	Carnot'n Sykliä Käyttävien Koneiden Hyötysuhde	58
3.20.2	Entropiatermi Termodynamiikan 1. Pääsäännössä	66
3.20.3	Konjugaattiparit ja Riippumattomien Muuttujien Valinta	68
3.20.4	Ideaalikaasun Entropian Ekstensiivisyys	69
3.20.5	Ideaalikaasun Entropia Lämpötilassa $T = 0$	71
3.20.6	Prosessien Suunta	72
3.20.7	Termodynaaminen Tasapaino on Kokonaisentropian Maksimi	76
3.20.8	Sisäenergia Yhdistettäessä Kaksi Kappaletta	77
3.20.9	Entropian Kasvu Yhdistettäessä Kaksi Kappaletta	78
3.20.10	Irreversiibeli Prosessi ja Entropian Muutoksen Laskeminen	80
3.20.11	Gibbsin Paradoksi	85
3.20.12	Yhden hiukkasen entropia ja yhteys Boltzmannin entropiaan	89

3.20.13	Sekoitusentropia	91
3.20.14	Yhteenvedo: Mitä Entropia On ?	95
3.21	Kemiallinen Potentiaali Termodynamiikan 1. Pääsäännössä	96
3.22	Termodynaamiset Potentiaalit ja Luonnolliset Muuttujat	97
3.22.1	Entalpia, Helmholtzin Vapaa Energia ja Gibbsin Vapaa Energia	98
3.22.2	Helmholtzin ja Gibbsin Vapaat Energiat ja Maksimityö	99
3.22.3	Siirtyminen Kohti Termodynaamista Tasapainoa	101
3.22.4	Gibbsin Vapaan Energian ja Kemiallisen Potentiaalin Välinen Yhteys	103
3.22.5	Eulerin yhtälö	104
3.22.6	Gibbs-Duhem -yhtälö	105
3.23	Osittaisderivaattojen Laskusääntöjä	106
3.24	Käytännön ohje osittaisderivaattojen laskemiseen: derivaattapuu	108
3.25	Maxwellin Relaatiot	110
3.25.1	Maxwellin Relaatioiden Soveltaminen	111
4	Statistinen Mekaniikka	117
4.1	Boltzmannin Entropia eli Mikrokanonisen Joukon Entropia	120
4.2	Kanoninen joukko: Boltzmannin Jakauma	129
4.3	Kanoninen Partitiofunktio ja Termodynaamisten Suureiden Laskeminen	132
4.3.1	Gibbsin Entropia eli Kanonisen Joukon Entropia	134
4.3.2	Mikä Todennäköisyysjakauma Maksimoi Gibbsin Entropian ?	137
4.4	Maxwell-Boltzmann Jakauma	146
4.5	Statistinen Mekaniikka Klassisessa Faasiavaruudessa	152
4.5.1	Liouvillen Teoreema ja Klassisen Systemin Termodynaaminen Tasapaino	154
4.6	Klassinen Kanoninen Joukko ja Gibbsin korjaus $1/N!$	156
4.6.1	Vuorovaikuttavan systeemin partitiofunktio	157
4.6.2	Klassinen Ideaalikaasu ja Sackur-Tetrode -entropia	159
4.6.3	Identtisten hiukkasten entropia ja Gibbsin paradoksin ratkaisu	161
4.7	Klassinen Ekvipartitioteoreema	161
4.8	Paramagnetismi	164
4.8.1	Ideaalinen paramagneetti, kaksitilasysteemi	164
4.8.2	Magneettinen Jäähdytys	172
4.9	Joule-Thomson ilmiö	174
4.10	Langan Adiabaattinen Venytys	178
4.11	Kuminauha ja Entropia	181
5	Faasimuutokset	184
5.0.1	Latentti lämpö 1. kertaluvun faasimuutoksessa, ja jatkuva faasimuutos	184
5.0.2	Veden faasidiagrammi	185
5.0.3	Järjestysparametri	188
5.1	Faasitasapainon ehto	191
5.1.1	(P, T) -Tason Koeksistenttikäyrä: Clausius-Clapeyron -Yhtälö	193
5.1.2	Jää-Vesi Koekstenssikäyrän Poikkeuksellisuus	194

5.1.3	Kiehumislämpötilan Paineriippuvuus Clausius-Clapeyron -Yhtälöstä . . .	195
5.1.4	Höyrystymislämpö	197
5.1.5	Gibbsin Vapaan Energian Minimit	198
5.2	Koeksistenssi P, V -Tasossa ja Maxwellin Konstruktio	200
5.2.1	Kokoonpuristuvuus 1. Kertaluvun Faasimuutoksen Kriittisessä Pisteessä	205
5.3	Landaun Faasimuutosten Teoria	206
5.4	Isingin malli	213
5.4.1	Isingin Mallin Energiasuureet	214
5.4.2	Isingin Malli Keskimääräisen Kentän (MF) Approksimaatiossa	215
5.4.3	1D Isingin Malli: Tarkka Ratkaisu (Vapaaehtoista lisäluettavaa)	220
5.5	Isingin Mallin Faasimuutos (B, T) -Tasossa	223
5.5.1	Kriittinen Käyttäytyminen Keskimääräisen Kentän Approksimaatiossa .	224
5.5.2	Isingin malli ja entropia: <i>Peierls argument</i> (Vapaaehtoista lisäluettavaa) .	225
5.5.3	Isingin malli ja universalisuus	228
5.5.4	Isingin mallin simulointi	230
5.6	2D Isingin Malli; Monte Carlo vs. Eksakti Tulos	232
6	Yhteenvedo	235

1 Matematiikan taustatiedot

Matematiikan kertaukseksi suosittelen tim-alustalle tehtyä matikkapakkaa. Tällä kurssilla tarvittavat ainakin eksponenttien ja logaritmien laskusääntöjä.

2 Johdanto

Statistinen fysiikka voidaan karkeasti jakaa termodynamiikkaan ja statistiseen mekaniikkaan. Nimensä mukaisesti **termodynamiikka** (*thermodynamics*)¹ kuvaa lämmön liikkumista ja pyrkii määrittelemään mitä on **lämpö** (*heat*) ja **lämpötila** (*temperature*) ja mitä tarkoitetaan kuumalla ja kylmällä. Suunnilleen 1800-luvulle asti riitti ylimalkainen lämpöön liittyvien käsitteiden kuvaus.

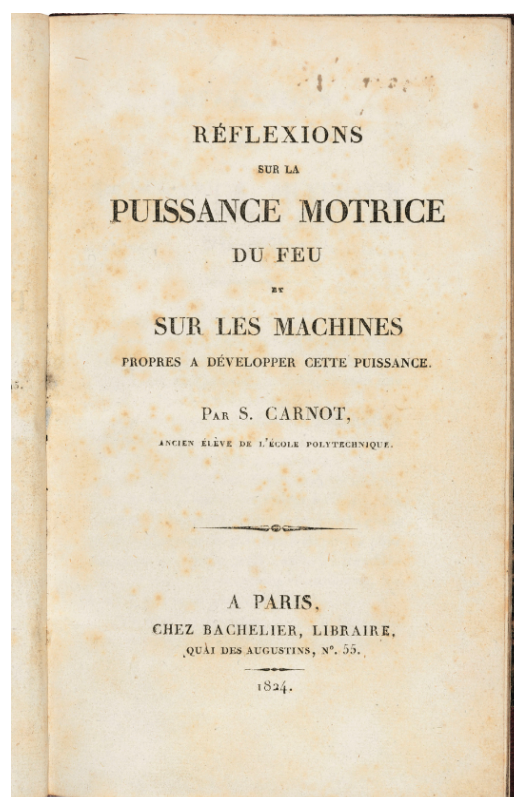
- 10-70 - Heron Aleksandrialaisen *evolipiili* on alkeellinen höyrykone (Heron keksi kaikenlaisia koneita, kuten trumpetteja soittavat enkelipatsaat, mutta myös Heronin kaavan kolmion pinta-alan laskemiseksi sivujen pituuksien avulla ja neliöjuurialgoritmin).
- 1603 - tai ennen, Galileo Galilei rakentaa ilmalämpömittarin, "termoskoopin"
- 1620 - Johannes van Helmont määrittelee mitä on kaasu
- 1643 - Evangelista Torricelli keksii barometrin
- 1660 - Robert Boyle tekee kokeita tyhjiöllä ja ilmanpaineella: 1661 Boylen laki: PV on vakio, kun T on vakio.
- 1663 - Blaise Pascal esittää, että paine jakautuu nesteessä tasaisesti: Pascalin laki
- 1664 - Robert Hooke todistaa mittauksin, että veden jäätymislämpötila on vakio
- 1684 - Robert Hooke todistaa mittauksin, että veden kiehumislämpötila on vakio
- 1698 - Thomas Savery patentoi höyrypumpun "Miner's Friend", jossa ei ole liikkuvia osia
- 1701 - Isaac Newton tutkii jäähtymistä rakentamansa lämpömittarin avulla. Lämpötilasta hän käyttää termiä "lämmön asteet" anonymisti julkaisemassaan tutkielmassa *Scala graduum Caloris. Calorum Descriptiones & signa*. Newtonin lämpötilasteikossa on kuvattu 18 referenssilämpötilaa.
- 1702 - Guillaume Amontons pääättelee, että lämpötilalla on absoluuttinen alaraja (Gayn-Lussacin laki) $P \propto T$, kun V on vakio
- 1712 - Thomas Newcomen keksii höyrykoneen; Newcomen keksimää konetta käytettiin paljon kaivosten vesipumpuissa
- 1714 - Daniel Gabriel Fahrenheit kehittää elohopealämpömittarin
- 1724 - Hermann Boerhaave esittää, että lämpö on jonkinlaista fluidia eli virtaavaa ainetta

1. Termodynamiikka on aiemmin yritetty suomentaa lämpöopiksi. Monilla vakiintuneilla termeillä on vanha latinasta periytyvä, englannin-, saksan- tai ranskan- tai ranskankielinen alkuperä, siksi termejä voi olla helpompaa ajatella vaikkapa englanniksi. Annan uusien termien yhteydessä suluissa englanninkielisen nimityksen helpottamaan lähdekirjallisuuden käyttöä.

- 1742 - Anders Celsius määrittelee lämpötila-asteikon veden jäätyms- ja kiehumispisteiden avulla
- 1744 - Mikhail Vasilievich Lomonosov esittää, että lämpö on liikkeen yksi muoto (hän esittää myös mm. aineen säilymislain)

Höyryn eli kuuman kaasun käyttäytymisestä oli tähän mennessä kerätty runsaasti kokeellista tietoa. Sen perusteella Savery rakensi höyrykoneen, jota käytettiin etupäässä pumppuna. Tullessa 1800-luvulle alettiin kaivata tarkempaa matemaattista esitystä nesteissä ja kaasuissa tapahtuvista ilmiöistä. Tämän uteliaisuuden taustalla oli mm. halu parantaa lämpövoimakoneiden hyötysuhdetta ja ymmärtää kuumailmapallojen periaatetta.

Termodynamiikan isä on ranskalainen Sadi Carnot, joka julkaisi vuonna 1824, vain 28 vuotiaana, ainoan julkaisunsa *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu* eli "Pohdiskelua tulen liikkuttavasta voimasta". Siinä hän pohtii, voidaan-ko lämmönlähdettä käyttää loputtomasti tekemään työtä ja paraneeko hyötysuhde, jos höyry korvataan jollain muulla nesteellä tai kaasulla. Vaikeaselkoisesta teoksesta ei tullut suosittua, mutta vuonna 1834 Émile Clapeyron muotoili Carnot'n ajatukset matemaattiseen, helpommin ymmärrettävään muotoon. Carnot'n kone, joka on ideaalinen lämpövoimakone, on hyödyllinen selitettäessä lämpövoimakoneiden termodynamiikkaa. Carnot laski sen hyötysuhteen, kuten mekin teemme tällä kurssilla.



1800-luvun teollisen vallankumouksen aikana termodynamiikan kehitystä motivoi lämpövoimakoneiden rakentaminen. Mahdollisimman tehokkaan höyrykoneen ja myöhemmin polttomootorin suunnittelu vaatii termodynamiikan soveltamista käytännön insinööritieteisiin.

Tässä vaiheessa tarvittiin kalorimetri, eli jokin keino mitata aineiden kyky varastoida lämpöä. Kykyä varastoida lämpöä voi kuvata kahdella tavalla:

- Lämpökapasiteetti on *aineen ja määrän ominaisuus*, joka kertoo, paljonko tietty kappale (esim. jostain aineesta tehty kuutio) voi varastoida lämpöenergiaa lämpötilaeroa kohti. SI-yksikkö on J/K (joulea kelviniä kohti).
- Ominaislämpö tai ominaislämpökapasiteetti on *aineen ominaisuus*, joka kertoo, paljonko tietty aine (esim. kupari tai vesi) voi varastoida lämpöenergiaa *paino- tai ti-*

lavuusyksikköä ja lämpötilaeroa kohti. SI-yksikkö on $J/(kgK)$ (joulea kilogrammaa ja kelviniä kohti).

Aineeseen voi siirtää energiaa joko lämmön muodossa laittamalla aine kuumaan ympäristöön, tai mekaanisesti, vaikkapa hakkaamalla kiinteää ainetta vasaralla tai vatkaamalla nestettä. Tarkastellaan lämmön siirtoa ja tarkastellaan tiettyä määrää ainetta, nimitetään sitä lyhyesti “kappaleeksi”. Jos kappaleeseen siirretään energiaa lämmön muodossa, niin **kappaleen lämpökapasiteetti** kertoo, paljonko lämpöä kappaleeseen siirtyy, kun sen lämpötilaa nostetaan tietty määrä. Kappaleeseen siirtynyt lämpö kasvattaa kappaleen energiaa. Ei kuitenkaan mitään “kappaleen lämpöenergiaa”, koska sellaista ei ole olemassa. Todetaan vain, että **kappaleen energia lisääntyy**, sillä osoittautuu, ettei varastoitu energia ole mitään tietynlaista energiaa.

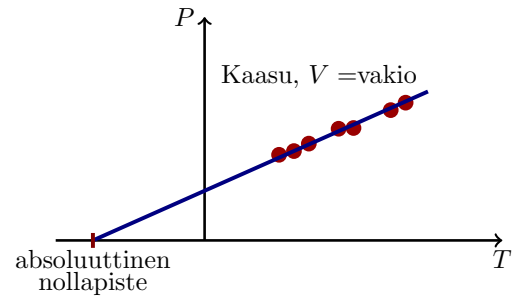
Mihin aine tallentaa energiaa? Energiaa voi tallentua vaikkapa kiteisen aineen hilavärähtelyihin, lämmön siirtäminen kappaleeseen kasvattaa hilavärähtelyjen amplitudia. Tämä voisi olla jotain “lämpöenergiaa”. Mutta hilavärähtelyjen amplitudia voi kasvattaa myös hakkaamalla kappaletta vasaralla. Tämä olisikin siis jotain “mekaanista energiaa” (vasaraenergiaa?). Kuten huomaat, kappaleessa on vain tapahtunut energiaa vaativa muutos, mutta kappale ei enää muista mistä ja millä tavalla energia tuli. Tieto energian siirtotavasta ei tallennu kappaleeseen.

Takaisin historiaan. Seuraavaksi päästiin tutkimaan lämpöä, ja lopulta voitiin sanoa, että lämmön siirtyminen on energian siirtymistä.

- 1761 - Joseph Black keksii kalorimetrin
- 1761 - Joseph Black havaitsee, että jään sulaessa lämpötila ei muutu, vaikka jään muuttuminen vedeksi sitoo lämpöä. Jään sulattamiseen käytetty lämpö on ns. **latentti lämpö**
- 1780-luku - James Watt tekee höyrykoneeseen huomattavia parannuksia
- 1798 - Kreivi Rumford (Benjamin Thompson) esittää, että **lämpö on energiaa**
- 1802 - Gay-Lussac julkaisee lain (Charles’in laki) $V \propto T$, kun P on vakio
- 1824 - Sadi Carnot tutkii höyrykoneiden tehokkuutta
- 1827 - Robert Brown havaitsee siitepölyn ja väriainehiukkasten liikkuvan vedessä satunnaisesti: **Brownin liike**
- 1843 - James Joule todistaa kokeellisesti lämmön mekaanisen ekvivalentin: sama lämpömäärä vastaa samaa määrää liikettä
- 1848 - Lordi Kelvin esittää - täsmentäen Amontons’n 149 vuotta aiemmin esittämiä ajatuksia - että lämpötilalla on **absoluuttisen nollopiste**, jonka arvo on n. $-273^{\circ}C$.

Lakien nimistö on hiukan sekavaa. Gay-Lussac nimesi keksimänsä lain Charles’in mukaan, koska mittausdata oli tältä, ja julkaisi uudelleen Amontons’in lain. Yhdessä Boylen laki, Gayn-Lussacin (Amontons’in) laki, ja Charles’in laki muodostavat yhdistetyn kaasulain eli ideaalikaasulain.

Boylen laki (PV on vakio, kun T on vakio) ei vaadi lainkaan lämpötilan mittausta, joten se ei johda absoluuttisen nollapisteen käsitteeseen. Kaasun paine P ja tilavuus V eivät voi olla negatiivisia, joten Gayn-Lussacin (Amon-ton's'in) laki ($P \sim T$, kun V on vakio) johtaa väistämättä lämpötilan ehdottoman alarajan olemassaoloon. Kuva hahmottelee, kuinka mittauspisteiden kautta kulkevaa suoraa voisi periaatteessa ekstrapoloida nollapaineeseen asti.



Termodynamiikkaa rakentuu neljälle pääsäännölle, joiden todistaminen tai johtaminen ei kuulu termodynamiikan piiriin. Karkeasti ottaen ne ovat seuraavat: (0) terminen tasapaino on siirrettävä, (1) energia säilyy, (2) entropia ei pienene, (3) entropialla on vakioarvo absoluuttisessa nollapisteessä.

Termodynamiikassa ollaan kiinnostuneita vain osasta aineen energiaa. Aineen "termodynaaminen energia" on ns. **sisäenergiaa** (*internal energy*) ja sen määrään vaikuttaa paljonko energia siirretään lämpönä tai työnä. Joule ja William Thomson (Lordi Kelvin) selittivät lämmön energiana, ja tämä yhdistettynä mekaaniseen tai sähköiseen työhön johtivat havaintoon, että energia säilyy.

Palataan historian aikajanalle. Clausius postuloi klassisen termodynamiikan pääsäännöt, joihin Walther Nernst lisäsi kolmannen pääsäännön. Nernst kehitteli pääsääntöä vuosien 1906-1912 välillä. Ennen *Nernstin teoreeman* tunnettua entropian nollakohtan määrittelyä oli mahdollista puhua vain eri tilojen entropioiden eroista, mutta nollakohta määrittelee entropia-asteikolle kiinteän pisteen. Entropian ja lämpötilan suhde on mielenkiintoinen. Voisi sanoa, että entropia on helppo laskea, mutta vaikea mitata. Sen sijaan lämpötila on vaikea laskea, mutta helppo mitata.

- 1852 - James Joule ja Lordi Kelvin todistavat kokeillaan, että nopeasti laajeneva kaasu jäähtyy
- 1859 - James Clerk Maxwell esittää kaavan molekyylien nopeusjakaumalle
- 1870 - Rudolph Clausius todistaa viriaalteoreeman: stabiilissa, potentiaalien sitomassa systeemissä kineettisen energian aikakeskiarvo on verrannollinen potentiaalienergian aikakeskiarvoon
- 1872 - Ludwig Boltzmann esittää yhtälön, joka kuvaa faasiavaruuden jakaumafunktioiden aikakehitystä: **Boltzmannin yhtälö** (kurssin B-osa)
- 1874 - Lordi Kelvin esittää termodynamiikan toisen pääsäännön formaalisti
- 1876 - Josiah Gibbs alkaa kaksivuotisen julkaisusarjan, joka käsittelee faasitasapainoa ja vapaan energian roolia kemiallisissa reaktioissa
- 1879 - Jožef Stefan havaitsee, että mustan kappaleen säteilyteho on verrannollinen lämpötilan 4. potenssin: **Stefanin-Boltzmannin laki** (kurssin B-osa)
- 1884 - Ludwig Boltzmann johtaa Stefanin-Boltzmannin lain termodynamiikan avulla
- 1888 - Henri-Louis Le Chatelier esittää, että tasapainossa oleva kemiallinen systeemi reagoi ulkoiseen muutokseen, esim. muutokseen lämpötilassa tai paineessa, siirtymällä uuteen tasapainotilaan, joka pyrkii kumoamaan muutoksen: **Le Chatelierin periaate**. Tämä todistettiin vasta 1990-luvulla flukтуаatioteoreemalla!
- 1893 - Wilhelm Wien esittää, miten mustan kappaleen säteilyn maksimi siirtyy lämpötilan mukana: **Wienin siirtymälaki** (kurssin B-osa)

Energian säilymlaki ei selitä, miksi monet ilmiöt tapahtuvat vain yhteen suuntaan. Carnot oli tehnyt tarkkoja mittauksia höyrykoneiden tehokkuudesta ja Rudolf Clausius esitti vuonna 1865, että tarvitaan uusi suure, **entropia** (*entropy*), jonka määrä voi vain pysyä muuttumatto-

mana tai kasvaa. Tämän perusteella on vain kahdenlaisia ilmiöitä, niitä joissa muutokset voivat tapahtua kumpaankin suuntaan, ja niitä, joissa muutos aina tapahtuu vain yhteen suuntaan. Lämpövoimakone pysähtyy, eikä ikiliikkujaa ole keksitty. Tämän sanelee termodynamiikan toinen pääsääntö, entropian kasvun laki. Jos prosessi (tapahtuma, ilmiö) on mikrotasolla kääntyvä, ei entropia muutu ja prosessi on **reversiibeli** (*reversible*). Vastakohta on **irreversiibeli** (*irreversible*) prosessi, joka ei ole kääntyvä. Irreversiibelissä prosessissa entropia kasvaa, eikä ole olemassa mitään keinoa vähentää entropiaa. Irreversiibelien prosessien aiheuttaman entropian kasvun peruuttamattomuutta korostetaan usein sanomalla, että maailmankaikkeuden entropia on kasvanut.

Kerran kasvanutta kokonaisentropiaa ei voi pienentää, mutta entropiaa voi siirtää kappaleesta toiseen. Jos tapahtuman suuntaa käännetään ulkopuolisella vaikutuksella, niin myös vaikuttaja pitää ottaa mukaan tarkasteluun. Jos kuuma ja kylmä metallikappale pannaan kiinni toisiinsa, niin lopulta kummankin lämpötila on sama. Nämä metallikappaleet eivät pitkänkään odottamisen jälkeen palaa itsekseen alkuperäisiin lämpötiloihinsa, koska prosessi on irreversiibeli ja entropia on kasvanut. Kappaleita voi toki kuumentaa tai kylmentää ja saattaa ne takaisin alkuperäisiin lämpötiloihinsa, mutta silloin tähän käytetyssä ulkoisessa laitteessa tapahtuu väistämättä irreversiibeli prosessi. Kappaleiden ja ulkoisen laitteen kokonaisentropia kasvaa.

Energian säilymlaki itse asiassa keksittiin vasta entropian kasvun lain jälkeen. Vaikka entropia ei olekaan osa arkipäiväistä sanastoa, on se jollain tavalla helpompi suure kuin energia, koska jälkimmäinen esiintyy monessa eri muodossa. Osaamme usein päätellä kokemuksesta mihin suuntaa aika kulkee, onko esimerkiksi särkyneestä kahvikupista otettu kuva otettu ennen vai jälkeen ehjän kupin kuvaa.

Entropian kasvun lain voisi arvella johtuvan mikromaailman ilmiöistä ja olettaa, että tarkka tieto atomien ja molekyylien käyttäytymisestä olisi kaikki mitä tarvitaan. Tätä onkin yritetty 1800-luvun lopusta nykypäivään asti, sillä entropian kasvun lain johtaminen on todella visainen tehtävä!

Entropian muutoksen kuvaamiseen tarvitaan systeemi, jossa jokin muuttuu. Klassisen mekaniikan mukaisessa maailmassa muutos on sama kuin osasten liike, joten liikeyhtälöistä pitäisi johtaa entropian kasvun laki. Ongelma on se, että klassisen mekaniikan liikeyhtälöt ovat ajan suhteen symmetrisiä. Jos ajan suunnan kääntää, niin kaikki liikesuunnat kääntyvät ja tarkastelu on aivan yhtä pätevä, eikä ajalle ei ole mitään "oikeaa" suuntaa, eikä ole mitään syytä miksi entropia voisi pelkästään kasvaa.

Selvästi klassisen mekaniikan ohelle täytyy lisätä jotain muutakin. Ensimmäiseksi mieleen tulee se, että makromaailmaa kuvaavan mallin on oltava statistinen, koska yhdessä moolissa ainetta on Avogadron luvun

$$N_A = 6,022\,140\,9 \times 10^{23}$$

verran osasia. Tällaisen systeemin mekaaninen kuvaus on **statistinen mekaniikka** (*statistical mechanics*).

Lisätietoa: Ludwik Boltzmann ja entropia

Kurssin B-osassa käsitellään tarkemmin Boltzmannin perustelua entropian kasvulle. Maxwell ja Boltzmann kehittivät 1860- ja 1870-luvuilla kineettinen kaasuteorian, jossa ideaalikaasun ominaisuudet johdettiin kaasmolekyylien statistiikasta. Maxwell-Boltzmann-kaasun molekyylin mekaniikka on täysin klassinen. Boltzmann määritteli entropian systeemin mikrokooppisten tilojen lukumäärän avulla, mutta törmäsi pikku pulmaan: klassisessa mekaniikassa on oikeastaan ääretön määrä tiloja, eikä niitä voi laskea. Boltzmann korjasi tilanteen määrittelemällä - hiukan luovaa ajattelua - että tilojen lukumäärän voi normittaa. Paljon myöhemmin osoittautui, että tilojen lukumäärän oikeaan normitukseen tarvitaan Planckin vakio. Vaihtamalla kaksi täysin identtistä hiukkasta ei tila muutu, ja vain kvanttimekaniikka osaa käsitellä oikein identtisiä hiukkasia.

Boltzmannin esittämä entropian mikrokooppinen määritelmä ei paljasta, miten ajan suhteen symmetrisistä mikrokooppisista likeyhtälöistä voi seurata ajan suunta. Statistisen fysiikan kielellä kysymys on siitä, miten reversiibelistä dynamiikasta voi seurata irreversiibeli ilmiö.

Boltzmannin panos on H -teoreema (1872), joka selittää, kineettisen kaasuteorian puitteissa, entropian kasvun ajan funktiona. H -teoreema on arvostettu, mutta sitä on myös kritisoitu ja sanottu, että Boltzmann tekee joukon oletuksia, jotka tarkemmin katsottuna sisältävät irreversiibeliyden alusta alkaen. Vielä siihen aikaan monet tutkijat, johdossaan Mach ja Ostwald, pitivät atomeja vain hyödyllisinä laskennallisina apuvälineinä, eikä oikeina fysikaalisina objekteina. Loschmidt ja Zermelo esittivät tieteellisesti perusteltua kritiikkiä. Boltzmann oli silti erittäin arvostettu tutkija, eikä hänen henkisen tasapainonsa horjumista voi suoraan panna arvostelun tiliin. Reversiibelin dynamiikan ja irreversiibelien ilmiöiden ongelma herättää edelleen paljon keskustelua, koska myöskaan kvanttimekaniikasta ei seuraa helppoa ratkaisua ongelmaan.

Seuraavaksi voisi yrittää nykyaikaisempaa lähestymistapaa ja lieventää vaatimuksia (fuskataan vähän): jospa entropian kasvun laki ei ole ehdoton, ja riittää jos kokonaisentropian pieneminen on järjettömän epätodennäköistä makroskooppisessa maailmassa. Tuumasta toimeen, 90-luvulla kehitettyjen fluktuatioteoreemojen mukaan entropiaa kasvattava mikrokooppinen liike on hyvin paljon entropiaa pienentävää todennäköisempi. Tässä tilanteessa olemme tänäkin päivänä.

Jos kurssin A-osasta pitäisi poimia tärkein asia, niin se olisi juuri entropia. Entropian kasvun laki on syy siihen, miksi lämpö ei koskaan siirry kylmästä kuumaan, tai miksi kaasu ei itsekseen kasaudu laatikon nurkkaan. Entropian kasvun laki selittää mm. miksi lämpövoimakoneiden hyötysuhteella on ehdoton yläraja. Samalla sanellaan hyvin arkisten laitteiden, kuten ilmalämpöpumpun ja jääkaapin, tehokkuuden rajat.

Palataan taas historian aikajanelle. 1900-luvun alussa alkoi atomistisen maailmankuvan ja kvanttimekaniikan aika. Vuonna 1827 kasvitieteilijä Robert Brown oli havainnut mikrokooppilla, kuinka vedessä *Clarkia pulchella*-kasvin² siitepöly vipattaa satunnaisesti. Vuonna 1905 Albert Einstein todisti matemaattisesti tämän johtuvan vesimolekyylien lämpöliikkeestä. Yhteys näkymättömien molekyylin ja kaikkien halukkaiden omin silmin nähtävissä olevan havainnon välillä oli niin selvä, ettei sitä voinut sivuuttaa olankohautuksella. Boltzmann kuoli 1906, eikä aivan ehtinyt nähdä, miten hänen kohtaamansa kiivas atomivastainen kritiikki joutui nyt puolestaan vähintäänkin outoon valoon.

Höyrykoneista siirryttiin polttomoottoreihin, ja alettiin kerätä käytännön tietoa kemian ja elektroniikan tarpeisiin, sekä kehitettiin kiinteän aineen mikrokooppista teoriaa.

- 1905 - Albert Einstein kuvaa Brownin liikkeen matemaattisesti
- 1906 - 1912 - Walther Nernst esittää termodynamiikan 3. pääsäännön: nollalämpötilassa entropia on nolla
- 1909 - Constantin Carathéodory formuloi eksaktin aksiomaattisen termodynamiikan
- 1910 - Albert Einstein ja Marian Smoluchowski esittävät kaavan sille, miten kaasun tiheysfluktuaatiot vaimenevat
- 1912 - Peter Debye johtaa lämpökapasiteetin kaavan, mukana matalataajuisia fononeja
- 1916 - Sydney Chapman ja David Enskog kehittävät kineettistä kaasuteoriaa systemaattisesti
- 1916 - Albert Einstein ennustaa stimuloidun emission tarkastelemalla atomien spektrien termodynamiikkaa
- 1923 - Pieter Debye ja Erich Hückel esittävät elektrolyyttiseosten statistisen mallin mm. ionien käyttäytymiselle laimeissa liuoksissa.
- 1928 - J. B. Johnson löytää johtimissa esiintyvän **Johnsonin häiriön (Johnsonin-Nyquistin häiriö)** (*thermal noise, Johnson–Nyquist noise*).
- 1928 - Harry Nyquist selittää Johnsonin havainnot esittämällä, että fysikaalisen suureen terminen fluktuaatio aiheuttaa suureen vasteeseen impedanssin: **fluktuaatio-dissipaatio teoreema**. Johtimien tapauksessa tämä tarjoo sitä, että kaikissa vastuksissa syntyy fluktuaatioita eli häiriöitä.
- 1931 - Lars Onsager esittää ristikkäisehdot; tämä on tärkeä edistysaskel epätasapainosysteemien termodynamiikassa (kurssin B-osa)

Termodynamiikka ja statistinen mekaniikka ovat säilyttäneet mielenkiintonsa. Termodynamiikkaa pidetään niin luotettavana ja sopeutuvana, että se on kelpuutettu kiintopisteeksi kehitetäessä mm. kvanttigravitaatiota.

- 1957 - Ryogo Kubo johtaa ensimmäisen ns. Greenin-Kubon relaatioista lineaarisille kuljetuskertoimille (kuljetuskerroin on verrannollinen korrelaatiofunktioiden aikakeskiarvoon)
- 1957 - Edwin T. Jaynes esittää termodynamiikan MaxEnt-tulkinnan informaatioteorian perusteella
- 1972 - Jacob Bekenstein ehdottaa, että mustan aukon entropia on verrannollinen sen pinta-alaan
- 1974 - Stephen Hawking ehdottaa, että mustat aukot voivat säteillä ja haihtua

Nykyisin mielenkiinnon kohteina on mm. epätasapainosysteemit ja - kaikkien näiden vuosien jälkeen - selitykset sille, miksi entropia pyrkii kasvamaan.

- 1977 - Ilya Prigogine saa kemian Nobelin palkinnon työstään kaukana tasapainosta olevien termodynaamisten systeemien dissipatiivisesta rakenteesta (*dissipative structures*): kemialliseen systeemiin tuotu ja dissipoituva energia voi kääntää entropian maksimoinnin säännön, ja systeemiin saattaa syntyä entropian kasvua uhmaavia dynaamisia, itseorganisoituvia rakenteita.

- 1982 - Kenneth Wilson saa fysiikan Nobelin palkinnon kriittisten ilmiöiden kuvauksesta renormalisaatioryhmän avulla
- 1994 – Denis Evans, E.G.D. Cohen ja Gary Morriss esittävät simulaatiotulokset, joissa ajassa symmetrinen mikrokooppinen dynamiikka tuottaa flukтуаatioiden avulla ajassa epäsymmetrisen makroskooppisen tilanteen
- 1995 - Denis Evans ja Debra Searles esittävät em. tuloksen matemaattisen todistuksen: **Evansin-Searlesin flukтуаatioteoreema**
- 1998 - Gavin E. Crooks osoittaa, että jos mikrokooppinen dynamiikka on ajassa symmetrinen, niin statistisessa mekaniikassa entropiaa tuottava liikerata on eksponentiaalisesti todennäköisempi kuin käänteinen liikerata: **Crooksian flukтуаatioteoreema/yhtälö**

Näissä luennoissa aloitetaan termodynamiikasta ja esitellään perussuuret. Sen jälkeen siirrytään statistiseen mekaniikkaan ja annetaan termodynamiikalle mikrokooppinen, kvanttimekaaninen tausta.

3 Termodynamiikka

3.1 Lämpötila

Määritellään ensin

Terminen tasapaino (*thermal equilibrium*)

Systeemit ovat termisessä tasapainossa, jos niiden lämpötila on sama.

Terminen tasapaino on järkevä käsite vain jos kerrotaan mistä systeemeistä on kysymys. Systeemejä on oltava vähintään kaksi, mikä helposti unohtuu.

Jos talon aurinkoisella seinällä lämpömittari näyttää lämpötilaksi $28\text{ }^\circ\text{C}$ ja varjoisella seinällä $16\text{ }^\circ\text{C}$, niin onko helle vai ei? Ei ole, koska auringonpaisteessa oleva lämpömittari ei ole termisessä tasapainossa ympäröivän ilman kanssa, ja juuri ilman lämpötila on oleellinen tieto. Tässä käyttökelpoinen valinta on tarkastella systeemejä (1) lämpömittari ja (2) sitä ympäröivä ilma, ja todeta, että varjon puoleinen lämpömittari ja sitä ympäröivä ilma ovat termisessä tasapainossa. Jos sen sijaan tarkastelee systeemejä (1) lämpömittari ja (2) aurinko, niin veikkaisin, että lämpömittari olisi sulanut jos se olisi termisessä tasapainossa auringon kanssa.

Aurinkoa avaruudessa kiertävän metallipallon auringonpuoleinen osa olisi hyvin kuuma, muttei niin kuuma kuin auringon pintalämpötila $5500\text{ }^\circ\text{C}$, koska metalli johtaa lämpöä ja osa auringon puolelle osuvan säteilyn energiasta johtuu varjon puolelle. Metallipallo myös menettää energiaa säteilemällä. Jos metallipallon oloja tarkastelee toiselta kannalta, niin avaruuteen, pois päin auringosta, osoittava puoli on hyvin kylmä, muttei niin kylmä kuin avaruus, jonka taustasäteilyn lämpötila on $2,7\text{ K} = -270,45\text{ }^\circ\text{C}$. Aina saman puolen aurinkoon kääntävä pallo voi olla melko muuttumattomassa tilassa, jossa auringon puoli on kuuma ja vastapuoli kylmä.

Jotta lämpötila olisi käyttökelpoinen suure, tarvitaan "termodynamiikan nollas pääsääntö", eli keino vertailla kahta systeemiä ja päättää, ovatko ne termisessä tasapainossa.

Jos A on termisessä tasapainossa B :n kanssa ja B on termisessä tasapainossa C :n kanssa, niin A on termisessä tasapainossa C :n kanssa.

Toisin sanoen, jos $T_A = T_B$ ja $T_B = T_C$, niin $T_A = T_C$. Tämä voi tuntua triviaalilta, mutta termisen tasapainon pitää olla "siirrettävä", jotta ylipäätään kannattaa mitata lämpötilaa, joka kuvaa systeemin termistä tilaa. Käsittelem tässä vanhanaikaista "mekaanista" lämpömittaria, ts. sellaista joka ei perustu säteilymittaukseen. Mittaus etenee tähän tapaan:

1. Viedään lämpömittari termiseen kosketukseen mitattavan kohteen A kanssa. Lämpöä alkaa siirtyä mittarin ja systeemin välillä.
2. Odotetaan, että lämpömittari ja systeemi saavuttavat termisen tasapainon. Luetaan mittarin lukema T_A .
3. Viedään lämpömittari kosketukseen toisen kohteen C kanssa ja odotetaan, että lämpömittari ja systeemi saavuttavat termisen tasapainon. Luetaan mittarin lukema T_C .

Jos tuloksena saadaan sama lämpötila, $T_A = T_C$, niin termisen tasapainon siirrettävyyden perusteella A ja C ovat termisessä tasapainossa keskenään. Kohteilla A ja C on jotain yhteistä, eikä sen selvittämiseksi tarvinnut siirtää niitä kosketuksiin keskenään.

Mekaaninen lämpömittari mittaa aina *omaa* lämpötilaansa.

Tästä pääsemme hyvän mekaanisen lämpömittarin ominaisuuksiin:

- a) Lämpömittarin ja kohteen välillä on oltava hyvä termien kosketus, jotta lämmön siirtoon ei kuluisi liikaa aikaa. Toisin sanoen, mittarin ja kohteen pitää ehtiä saavuttaa termien tasapaino järkevissä ajassa. Lämpömittarin pitää olla pieni ja sen pitää reagoida herkästi pieniin lämpötilan muutoksiin.
- b) Jotta lämpötilan mittaus olisi toistettavissa, pitää lämpömittarin näyttää samaa lukemaa samassa tilanteessa.

Lämpömittarin pienuus tarkoittaa paitsi helppoa siirrettävyyttä, myös kykyä reagoida herkästi pieneen määrään lämpöä, joka siirtyy mittarin ja mitattavan kohteen välillä. Lämpömittarilla pitää olla pieni **lämpökapasiteetti** (*heat capacity*). Tähän palataan myöhemmin, mutta lienee selvää, ettei lämpömittarin ole tarkoitus lämmittää tai viilentää kohdetta. Tai potilasta, varsinkin jos se on ärhäkkä terrieri.



Säteilylämpömittari toimii eri periaatteella kuin mistä edellä oli puhe, se mittaa kohteen pinnalta pieneltä alalta lähtevää infrapunasäteilyä ja laskee siitä säteilykohteen lämpötilan. Aiemmin mainittu avaruuden lämpötila 2,7 K on puolestaan sellaisen mustan kappaleen lämpötila, joka säteilisi havaitulla aallonpituudella; mustan kappaleen säteily on kurssin B-osan aiheita.

Ensin keksittiin mekaaninen lämpömittari. Galileo Galilei rakensi n. 1592 nestelämpömittarin, jolla hän kykeni vertailemaan lämpötilaeroja. Mittarissa ei ollut kalibroituja asteikkoja, joten eri lämpömittareiden lukemia ei voinut verrata keskenään.

Daniel Gabriel Fahrenheit oli taitava lasinpuhaltaja ja valmisti lämpömittarin, jossa oli elohopeaa lasiastiassa yhdistettynä ohueen kapillaariputkeen. Elohopealla on melko tarkasti lineaarinen **lämpölaajenemiskerroin** (*thermal expansion coefficient*), mikä takaa hyvän toistettavuuden ja suuren mittaustarkkuuden. Fahrenheit kiinnitti 1724 julkaistussa artikkelissa kolme lämpötilaa:

- 0 astetta (0 °F) on veden, jään ja ammonium kloridin sekoituksen lämpötila

- 32 astetta (32 °F) on veden ja jään sekoituksen lämpötila
- 96 astetta (96 °F) on terveen ihmisen lämpötila (mitattu kainalosta tai suusta)

Asteikosta ei tullut aivan tasavälinen, mutta korjaamalla ihmisen lämpötilaksi 98.6 astetta saatiin veden sulamis- ja kiehumislämpötilojen väliksi 180 astetta. Luku 180 valittiin, koska se on jaollinen monella kokonaisluvulla.

Anders Celsius esitteli 1742 Uppsalassa seuraavanlaisen asteikon:

- 100 astetta on lumen sulamislämpötila
- 0 astetta on veden kiehumislämpötila

Asteikko käännettiin sittemmin nurinpäin ja nykyään vesi kiehuu lämpötilassa 100 °C. Celsiusen asteikko (*Celsius scale*) on tasavälinen.

Absoluuttinen nollalämpötila kiinnittää luontevasti yhden lämpötila-asteikon arvon, joten 1848 William Thomson (tunnetaan myöhemmin nimellä Lordi Kelvin) otti käyttöön asteikon

- 0 astetta (0 K) on absoluuttinen nollapiste
- 273.15 astetta (273,15 K) on jään sulamislämpötila.

Tämän seurauksena asteen koko kelvin- ja celsius-asteikoilla on sama. Tätä tarkennettiin vuonna 1954, jolloin lämpötila-asteikot kiinnitettiin seuraavalla sopimuksella:

- absoluuttinen nollapiste on täsmälleen 0 K ja $-273,15\text{ °C}$
- veden kolmoispiste on täsmälleen 273,16 K ja $0,01\text{ °C}$

Tämän seurauksena veden sulamis- ja kiehumislämpötilojen ero on 100 K ja 100 °C .

Viimeisin korjaus tehtiin 16.11.2018, kun painojen ja mittojen konferenssi *Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM)* sopi SI-yksiköiden uudelleenmäärittelystä. Yksi kelvin määritellään **Boltzmannin vakion** k_B kautta, vakion arvoksi sovittiin täsmälleen

$$k_B = 1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J/K} ,$$

eli lämpötilan yksikkö kelvin (K) sidotaan energian yksikköön Joule (J). Näin päästään eroon tiettyyn aineeseen sidotusta lämpötila-asteikosta. Boltzmannin vakion kiinnittäminen siirtää epätarkkuuden muualle: veden kolmoispiste, joka aiemmin oli sovittu tarkaksi, on nyt *noin* 273,1600(1) K. Suluissa on viimeisen desimaalin epätarkkuus. Päätös astui voimaan 20.5.2019.

3.2 Systeemi, Ympäristö ja Statistiset Joukot

Tähän kappaleeseen on kerätty termodynamiikan termejä. Koska toistoa on luvassa pitkin kurssia, älä huolestu jos kaikki ei kerralla painu mieleen.

Tarkastelukohteena on

- **Systeemi:** tarkasteltava joukko ainetta, jossa on suuri määrä atomeja
- **Ympäristö:** systeemin ulkopuolella oleva muu maailmankaikkeus tai systeemin kanalta oleellinen osa siitä

Systeemin ja ympäristön väliselle aineen ja energian siirrolle asetetaan usein reunaehtoja, joille statistinen fysiikka käyttää hienoja nimiä. Useimmiten tarkastellaan jotain seuraavista tilanteista:

Perusolosuhteita:

1. **Mikrokanoninen joukko** (*microcanonical ensemble*)
Eristetty systeemi, systeemi ei vaihda ainetta eikä energiaa ympäristön kanssa
Esim. ideaalinen termospullo
2. **Kanoninen joukko** (*canonical ensemble*)
Suljettu systeemi, systeemi voi vaihtaa energiaa ympäristön kanssa, muttei ainetta
Esim. pöydällä oleva suljettu vesipullo
3. **Suurkanoninen joukko** (*grand canonical ensemble*)
Avoin systeemi, systeemi voi vaihtaa ainetta ja energiaa ympäristön kanssa
Esim. kuutiometri ilmaa keskella huonetta, tai pöydällä oleva vesilasi

Nämä nimitykset on keksitty vain säästämään aikaa, kun voi sanoa esim. "kanonisessa joukossa ...", ja kaikki tietävät mitä on oletettu.

Mikrokanoninen joukko on yksinkertaisin, äärimmilleen idealisoitu tilanne. Oikeastaan täysin muusta maailmankaikkeudesta eristetty systeemi olisi irrallinen oma maailmankaikkeus, eikä mikään ulkopuolella vaikuttaisi mihinkään sisäpuolella ja päinvastoin. Todellisuudessa mikrokanoninen joukko voi olla hyvä approksimaatio vain lyhyen ajan, kunnes ulkomaailma muuttaa systeemin käytöstä liikaa.

Kanoninen joukko on huomattavasti tavallisempi tilanne, jossa systeemi on termisessä tasapainossa ympäristön kanssa. Ympäristö on **lämpökylpy** (*heat bath*), joka pitää systeemin lämpötilan vakiona. Lämpökylpy on niin paljon ainetta, ettei sen lämpötila muutu vaikka systeemin ja lämpökylvyn välillä siirtyy energiaa. Toisin sanoen lämpökylvyn lämpökapasiteetti on ääretön.

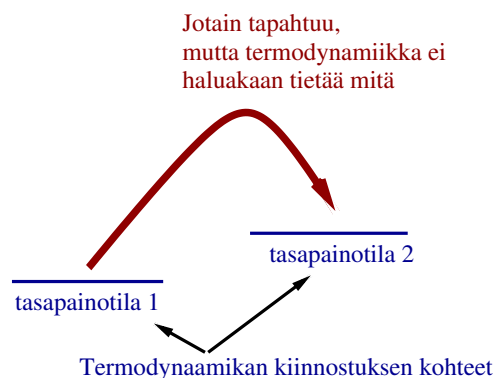
Suurkanonisessa joukossa ympäristö toimii lämmön ja aineen varastona (ks. luentojen B-osa).

3.3 Paine ja Termodynaaminen Tasapaino

Ennen vuoden 2018 SI-yksiköiden uudelleenmäärittelyä oli lämpötila-asteikon kiintopisteenä veden kolmoispiste. Kolmoispiste on se lämpötila ja paine, jossa kolme faasia, kiinteä, neste ja kaasu, ovat termodynaamisessa tasapainossa. **Paine** (*pressure*) on voima pintayksikköä kohti. Termodynaaminen tasapaino on hiukan laajempi käsite kuin terminen tasapaino:

Systemi on **termodynaamisessa tasapainossa** (*thermodynamic equilibrium*), jos sen makroskooppinen tila ei muutu.

Termodynaamisen tasapainon saavuttaminen kestää jonkin aikaa, mutta jos keskitytään vain tasapainotiloihin ei ajan pituudella ole merkitystä. Riittää kun toteaa, että tasapaino on saavutettu. Tasapainosysteemien termodynamiikka ei ota kantaa kysymykseen kestikö prosessi nanosekunnin vai vuoden. Mikroskooppista mekanismia ei yritetäkään tuntea ja se on melkoinen helpotus.



Termodynaaminen tasapaino pitää sisällään terminen tasapainon, mekaanisen tasapainon

Mekaaninen tasapaino (*mechanical equilibrium*)
systemi ei tee mekaanista työtä, eli paine P on vakio.

ja kemiallisen tasapainon

Kemiallinen tasapaino (*chemical equilibrium*)
systemin hiukkasten lukumäärä ja laji ei keskimäärin muutu.

Kemialliseen tasapainoon liittyy **kemiallinen potentiaali** (*chemical potential*), joka määritellään tarkemmin myöhemmin. Tässä vaiheessa riittää tietää, että kemiallisessa tasapainossa systemin energia ei pienene jos hiukkasia A muuttuu hiukkasiksi B .

Systemit ovat keskenään termodynaamisessa tasapainossa, jos niistä kukin on sisäisesti termodynaamisessa tasapainossa, eikä systeemistä toiseen tapahdu *keskimäärin* aineen tai energian siirtoa.

Jos systeemit eivät olisi termodynaamisessa tasapainossa, niin niiden välillä olisi aineen tai energian nettosiirtoa, tai systeemien koko muuttuisi.

Tasapainoa määriteltäessä vain nettomuutokset otetaan huomioon. Termodynaamisessa tasapainossa ainetta tai energiaa siirtyy **mikroskooppisesti, muttei makroskooppisesti**. Avaruuden voi jakaa pieniin tilavuuselementteihin. Termodynaamisessa tasapainossa pienten naapuritilavuuselementtien välillä siirtyy ainetta ja energiaa, mutta kaikista tilavuuselementeistä yhtä paljon ulos ja sisään. Tarkasteltavia tilavuuselementtejä ei kuitenkaan voi rajattomasti pienentää, kunkin tilavuuselementin on sisällettävä riittävän monta atomia, jotta sitä voidaan pitää tasa-aineisena.

3.4 Systemin Tila; Mikrotila ja Makrotila

Kuten kvanttimekaniikan tila myös systeemin tila on abstrakti olio, jota voidaan kuvata tunnusluvulla. Samaan tapaan kuin geometriassa vektori on abstrakti olio, ja sen komponenttiesitys on sen kuvaus tunnuslukujen avulla, esimerkiksi nopeusvektori \mathbf{v} ja komponenttiesitys (v_x, v_y, v_z) . Kvanttimekaniikan tilaa $|\Psi\rangle$ voi kuvata aaltofunktiolla $\Psi(x) = \langle x|\Psi\rangle$ paikan x funktiona. Abstraktia tilaa voi pyöritellä laskuissa tiettyyn rajaan asti, lopulta sille on kuitenkin annettava konkreettinen esitys tunnuslukujen avulla. Termodynamiikassa näitä ei erotella kovin tarkasti, vaan abstrakti tila ja sen tunnusluvut samaistetaan ja määritellään

Systemin tila (*state of the system*)

on joukko tunnuslukuja, jotka riittävät systeemin kuvaamiseen.

Termodynaamisessa tasapainossa systeemissä tapahtuu paljon mikroskooppisia muutoksia, muttei havaittavia makroskooppisia muutoksia. Kannattaa siis määritellä mikrotila ja makrotila:

Mikrotila (*microstate*)

Riittävä atomitaso kuvaus systeemin tilasta. Esim. hiukkasten määrä ja laji, klassisessa systeemissä hiukkasten koordinaatit ja liikemäärät, kvanttimekaanisessa systeemissä kaikki kvanttiluvut, kuten hiukkasten spinien suunnat.

Makrotila (*macrostate*)

Termodynaamisten suureiden arvot, sisäenergia, paine, tilavuus jne.

Kvanttimekaanisessa systeemissä tunnetaan energiatilojen miehitys, josta makroskooppiset suureet voidaan laskea. Energiatilojen miehitys liitetään termodynamiikkaan statistisessa mekaniikassa.

Yhtä makrotilaa vastaa monta mikrotilaa. Esimerkiksi termodynaamisessa tasapainossa luentosalin ilmassa tapahtuu paljon molekyylien liikettä ja energiaa siirtyy molekyylien välillä - mikrotila vaihtuu toiseksi - mutta paine ja lämpötila eivät muutu: makrotila on sama. Makrotilan tunnuslukuja ei kuitenkaan voi laskea suoraan mikrotilojen tunnuslukujen keskiarvona, koska kaikilla suureilla, kuten esim. lämpötilalla, ei ole luonnollista vastinetta molemmissa mittakaavoissa. Typpikaasun lämpötilaa ei kannata ajatella jonkinlaisena N_2 -molekyylien lämpötilojen keskiarvona, koska jälkimmäinen ei ole hyvin määritelty.

Tavallisimmat makrotilan määrittelevät termodynaamiset suureet ovat

- Paine P (tai p)
- Tilavuus V
- Hiukkasten lukumäärä N
- Massatiheys ρ

- Sisäenergia U
- Magnetoituma \mathbf{M} (yhteenlaskettu magneettinen momentti)

3.5 Tilayhtälö ja Tilamuuttujat (Tilasuureet)

Termodynaamisten suureet noudattavat tietenkin termodynamiikan neljää pääsääntöä, mutta lisäksi **tilayhtälö** (*equation of state*) kertoo, miten suureet riippuvat toisistaan. Tilayhtälö sisältää oleellista tietoa aineen ominaisuuksista. Yksinkertaisin on ideaalikaasun tilayhtälö, johon aikoinaan päädyttiin yhdistämällä kolme kokeellista havaintoa,

$$PV = \text{vakio, kun } T \text{ on vakio (Boylen laki)} \quad (1)$$

$$P \propto T, \text{ kun } V \text{ on vakio (Gayn-Lussacin laki)} \quad (2)$$

$$V \propto T, \text{ kun } P \text{ on vakio (Charles'in laki)} . \quad (3)$$

Tuloksena saatiin tilayhtälö

$$PV = nRT = \left(\frac{N}{N_A} \right) (N_A k_B) T = N k_B T , \quad (4)$$

missä n on moolimäärä ja R on kaasuvakio. Muoto nRT oli käytössä jo ennen atomistista tulkin-
taa ja Avogadron luvun N_A mittausta. Fyysikot käyttävät mielellään hiukkasmääriä, kemisteille on luontevampaa laskea mooleja.

Tilamuuttujat (tilasuureet) (*state variables tai state functions*)

Termodynaamiset muuttujat $X_1, X_2 \dots X_n$, jotka riippuvat vain systeemin makrotilasta.

Tilamuuttujien taustalla on mikroskooppisen tason säilymlaki tai symmetria. Ideaalikaasulle tilamuuttujat ovat P , V , ja T (pidetään hiukkasluku N vakiona), mutta yksi niistä määräytyy tilayhtälöstä. Määritellään

Riippumattomat tilamuuttujat (*independent state variables/functions*)

Termodynaamiset muuttujat, jotka riittävät määräämään systeemin makrotilan yksikäsitteisesti.

Voisimme esimerkiksi valita ideaalikaasun suureet P ja V riippumattomiksi tilamuuttujiksi. Ideaalikaasun tilanyhtälön voi kirjoittaa muotoon (jos N on vakio)

$$f(P, V, T) = PV - N k_B T = 0 , \quad (5)$$

ja se kertoo suureiden P , V , ja T riippuvuuden. Määritellään yleisesti

Tilayhtälö (*equation of state*)

Tilamuuttujien $X_1, X_2 \dots X_n$ välinen riippuvuus, muotoa $f(X_1, X_2 \dots X_n) = 0$.

Käytännön statistisen fysiikan laskuissa on usein alussa fraasi ”valitaan riippumattomiksi muuttujiksi ...”. Valinnassa on jonkin verran vapautta, esim. yksiatomisen ideaalikaasun sisäenergia on

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T, \quad (6)$$

mistä seuraa **Joulen laki**

$$T = \frac{U}{\frac{3}{2}Nk_B}. \quad (7)$$

Riippumattomiksi muuttujiksi voidaan valita U , V ja N . Ideaalikaasun paine saadaan tilayhtälöstä,

$$P = Nk_B \frac{1}{V} T = Nk_B \frac{1}{V} \left(\frac{U}{\frac{3}{2}Nk_B} \right) = \frac{2U}{3V}, \quad (8)$$

eli paine on verrannollinen energiatiheyteen. Tilayhtälö on muotoa $P = P(U, V, N)$, vaikkei N esiinnykään yhtälössä eksplisiittisesti (tyypillistä ideaalikaasulle).

Tilayhtälö voi olla kokeellinen tai mikroskooppisesta teoriasta johdettu, esim.

- Van der Waalsin kaasu:

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - bN) = Nk_B T, \text{ vakiot } a, b$$

- Kiinteä kappale:

$$V = V_0(1 + \alpha T - \kappa P)$$

(lämpölaajeneminen ja kokoonpuristuminen)

- Viriaalikehitelmä, paine (lukumäärä)tiheyden N/V potenssisarjana:

$$P = k_B T \left(\frac{N}{V} + a_2(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right).$$

Riippumattomiksi muuttujiksi kannattaa valita mukavimmat ja luontevimmat. Jos taustalla on teoreettinen tulos kvanttimekaanisista tiloista, niin riippumattomat muuttujat tulevat suoraan sitä kautta.

Magneettiselle systeemille on luontevaa valita muuttujiksi magneettikenttä, magnetoituma ja lämpötila, $(\mathbf{H}, \mathbf{M}, T)$. Magneettikenttä \mathbf{H} vastaa kaasun painetta P , ja magnetoituma \mathbf{M} vastaa kaasun tilavuutta V . Samoin kuin paine muuttaa tilavuutta, magneettikenttä muuttaa magnetoitumaa.

Tilamuuttuja on suure, jolla on systeemissä tietty arvo tietyssä tilassa. Tilamuuttujan arvoon ei mitenkään vaikuta systeemin historia, toisin sanoen se miten tähän tilaan on tultu. Esimerkkejä

tilamuuttujista ovat sisäenergia ja entropia. Sen sijaan työ ja lämpö eivät ole tilamuuttujia. Kuparikappaleella on kullakin ajan hetkellä jokin sisäenergia ja entropia, mutta kysymys “mikä on kuparikappaleen työn määrä tällä hetkellä” ei ole mielekäs.

Joskus systeemin historia on oleellinen, kuten **hystereesissä** (*hysteresis*). Esimerkki hystereesistä on kuumen kestopagneetin jäädytys: kylmän kestopagneetin magnetoituma riippuu siitä, oliko se ulkoisessa magneettikentässä jäädytyksen aikana vai ei. Jäädytyksen jälkeen kestopagneetin ulkoiset olosuhteet ovat samat, mutta magnetoituma (tilamuuttuja \mathbf{M}) voi olla eri. Tämän vuoksi kestopagneetille ei voi antaa yksikäsitteistä tilayhtälöä muodossa $\mathbf{M}(T)$. Toisaalta kestopagneetillakin on jokin tilayhtälö, joten magnetoituma on lämpötilan ja jonkin lisäehdon määräämä.

3.6 Intensiiviset ja Ekstensiiviset Suureet

Jos systeemiä vertaa muuten samanlaiseen, mutta suurempaan systeemiin, niin jotkut termodynamiikan suureet kasvavat ja toiset eivät. Edellisen kaltaiset ovat **ekstensiivisiä** ja riippuvat systeemin koosta, jälkimmäisen kaltaiset ovat **intensiivisiä** ja luonteeltaan keskimääräisiä. Jos lisää sankollisen kädenlämpöistä vettä sankolliseen kädenlämpöistä kylpyvettä, niin kylpyveden tilavuus on kaksi sankollista. Kylpyvesi on edelleen kädenlämpöistä, eikä sen lämpötila ole esimerkiksi $37^\circ\text{C}+37^\circ\text{C} = 72^\circ\text{C}$. Tilavuus on ekstensiivinen suure ja lämpötila intensiivinen suure. Myöskään veden tiheys ρ ei samalämpöisiä vesiä yhdistellessä muutu, joten tiheyskin on intensiivinen suure.

Ekstensiivinen suure (*extensive*)
on verrannollinen systeemin kokoon
Esim. V, U, N

Intensiivinen suure (*intensive*)
ei riipu systeemin koosta
Esim. T, P, ρ

Koska intensiiviset suureet ovat keskimääräisiä, ei niitä voi aina määritellä äärimmäisen pienissä systeemeissä. Esim. aineen sisäistä kitkaa kuvaava viskositeetti on intensiivinen, mutta samalla makroskooppinen, eikä sille ole lainkaan käyttöä hyvin pienissä systeemeissä.

3.7 Sisäenergia, Lämpö ja Työ

Sisäenergia U (*internal energy*)
on systeemin termodynaaminen energia. Siihen ei lasketa esim. systeemin massakeskuksen liike-energiaa eikä potentiaalienergiaa. Sisäenergia muuttuu, jos systeemi tekee tai siihen tehdään työtä, tai jos systeemistä tai systeemiin siirtyy lämpöä tai ainetta.

Lämpö Q (*heat*)

on yksi siirrettävän energian muodoista.

Työ W (*work*)

on yksi siirrettävän energian muodoista.

Lämmön siirtäminen aineeseen on lämmittämistä, ja työn tekeminen on vain työn tekemistä.

Lämpö ja työ eivät ole tilamuuttujia

Kuten aiemmin todettiin (lämmön siirto vs. vasarointi), ei systeemillä ole ominaisuutta ”lämpö”, eli systeemin tilaa ei voi kuvata sanomalla paljonko lämpöä siinä on. Lämpönä systeemiin siirretty energia ei tallentuessaan systeemiin muista lainkaan tullessa sisään lämpönä.

Työn tekeminen systeemiin ja lämmön siirtäminen systeemiin ovat kaksi tapaa muuttaa systeemin sisäenergiaa ja samalla muita tilamuuttujia. Kun työ on tehty tai lämpö on siirretty, ei systeemi tiedä miten energia siihen tuotiin. Tätä käsitellään kohta ajatuskokeen avulla.³

3. Sarkastisesti voisi todeta, että näihin luentoihin on pantu paljon työtä, muttei se näy lopputuloksessa.

3.8 Termodynamiikan Neljä Pääsääntöä

Luetellaan termodynamiikan perustalla olevat säännöt hiukan tarkemmin kuin johdannossa; entropian määritelmä esitetään aivan kohta. Pääsäännöissä mainitaan suljettu systeemi, jollainen ei vaihda ainetta eikä energiaa ympäristönsä kanssa.

Termodynamiikan neljä pääsääntöä

- 0. pääsääntö:** Jos kaksi systeemiä on termisessä tasapainossa kolmannen kanssa, niin ne ovat termisessä tasapainossa myös keskenään.
- 1. pääsääntö:** Systeemin sisäenergian muutos on systeemiin siirretyn lämmön ja systeemiin tehdyn työn summa.
- 2. pääsääntö:** Suljetun systeemin entropia ei pienene.
- 3. pääsääntö:** Systeemin entropia lähestyy vakioarvoa, kun lämpötila lähestyy absoluuttista nolapistettä.

Nollas pääsääntö mahdollistaa lämpötilan määrittämisen; siitä tuli nollass, koska se kirjattiin pääsäännöksi vasta 1900-luvulla, eikä vanhaa pääsääntöjen numerointia haluttu muuttaa, ja perustavanlaatuisena ajatuksena se ei jotenkin sopinut joukon hännillekään.

Ensimmäinen pääsääntö on energian säilymlaki termodynamiikassa ja se määrittelee sisäenergian muutoksen. Lämmön ja työn siirrossa suunnan voi tietysti vaihtaa, joten voi aivan yhtä oikein sanoa vaikkapa "systeemin sisäenergian muutos on systeemiin siirretyn lämmön ja systeemin tekemän työn erotus", tai "systeemin sisäenergian muutos on systeemiin tehdyn työn ja sieltä otetun lämmön erotus".

Toinen pääsääntö esitetään usein hiukan pitemmässä muodossa:

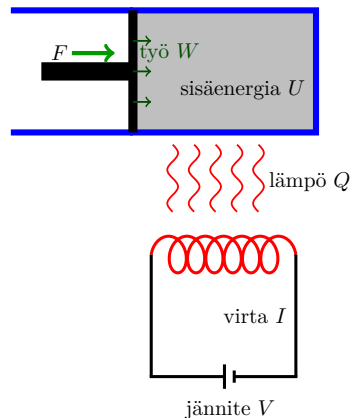
Jos kaksi erillistä suljettua systeemiä, molemmat erikseen termodynaamisessa tasapainossa, saatetaan vuorovaikuttamaan keskenään, niin kokonaissysteemin entropia on aina suurempi tai yhtäsuuri kuin alkuperäisten erillisten systeemien entropioiden summa.

Toinen pääsääntö kertoo myös, mihin suuntaan prosessit voivat tapahtua, eli se kertoo ajan suunnan.

Kolmas pääsääntö kiinnittää entropian mitta-asteikon, eli termodynaamisessa tasapainossa olevalla systeemillä on aivan tietty entropia, vaikkapa $S = 5,56 \text{ J/K}$.

3.9 Termodynamiikan 1. Pääsääntö: Energian Säilymislaki (TD1)

Otetaan kuvan säiliöön ainetta, nestettä tai kaasua. Tämä kuvassa harmaalla esitetty aine on tarkasteltava systeemi. Systeemiä voidaan joko puristaa kokoon männän avulla tai sitä voidaan lämmittää laittamalla alle hehkuva vastuslanka.



Työtä tehdään liikuttamalla mäntää matkan Δx , mäntään vaikuttavat ulkoinen voima F ja kaasun paineen P mäntään kohdistama voima. Kuten huomaat, on täysin sopimuskysymys, onko männän liike oikealle positiivista vaiko negatiivista työtä.

Näissä luennoissa tehdään seuraava **merkkisopimus**:

Kaasuun tehdään työ $W = F\Delta x > 0$ liikuttamalla mäntää oikealle voimalla F matkan Δx . Merkkisopimus vaikuttaa termodynamiikan 1. pääsäännön merkkeihin.

Termodynamiikan 1. pääsääntö (energian säilymislaki):

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

Merkkisopimus: Jos ΔU on systeemin sisäenergian muutos, niin

- jos $W < 0$, systeemi tekee työtä
- jos $Q < 0$, systeemistä otetaan lämpöä
- jos $W > 0$, systeemiin tehdään työtä
- jos $Q > 0$, systeemiin tuodaan lämpöä

Merkkisopimusta on noudatettava systemaattisesti, silloin esimerkiksi sanoa, että lopputulos $W = -2\text{kJ}$ tarkoittaa, että systeemi teki työtä 2 kJ verran ja sen sisäenergia pieneni saman verran.

Jos tarkoituksena on vain laskea energiansiirtoja, on kätevää määritellä kaikki työt ja lämmöt positiiviksi ja pitää kirjaa siitä mihin suuntaan energiaa siirtyy. Teen näin Carnot'n koneen tapauksessa.

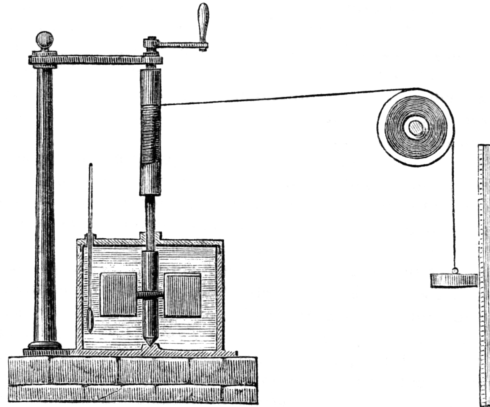
Tarkastellaan hetki 1. pääsäännön kaavaa

$$\Delta U = W + Q . \quad (9)$$

Työn ja lämmön yhteenlasku ei ollut itsestäänselvyys 1840-luvulla, James Prescott Joulen aikaan, koska mekaanisen työn yksikkö oli tuolloin newtonmetri, kun taas lämmön yksikkö oli kalori. Jos kyseessä todella olisi kaksi eri suuretta, ei niiden yhteenlasku olisi mielekäästä, yhtä vähän mielekäästä kuin laskea yhteen metrejä ja sekunteja. Joule mittasi paljonko mekaanista työtä tarvitaan nostamaan tietyn vesimäärän lämpötilaa tietyn verran. Sitten hän mittasi veden lämpötilan muutosta vastaavan lämmön ja totesi, että newtonmetrin ja kalorin suhde on aina sama,

$$\frac{\text{tarvittava työ}}{\text{tarvittava lämpö}} = 4,184 \frac{\text{Nm}}{\text{cal}} . \quad (10)$$

Mittaus todisti, että kyseessä on sama suure, energia, eri yksiköissä. Tulos oli niin merkittävä, että energian yksikkö on sittemmin nimetty Joulen mukaan.



Kuva 1: Joulen mittalaite, jolla hän todisti “lämmön mekaanisen ekvivalentin”. wikimedia Laskeutuva paino käyttää potentiaalienergiaansa pyörittämään siivekkeitä, jotka siirtävät mekaanisen energian nesteeseen. Tämä energiamäärä W on helppo mitata. Nesteen vatkkaus nostaa sen lämpötilaa mitattavan määrän. Toisessa mittauksessa todetaan, että samaan määrään samaa nestettä pitää siirtää lämpöä määrä Q , jotta sen lämpötila nousisi äsken havaitun määrän. Joule havaitsi, että tarvittavan mekaanisen energian ja lämmön suhde W/Q on aina sama.

Vihje: Työn ja lämmön merkkisopimus unohtui?

Oletetaan, että muistat 1. pääsäännön $\Delta U = W + Q$, muttet työn ja lämmön merkkisopimusta. Jos systeemi on eristetty, niin se ei luovuta tai saa lämpöä, $Q = 0$. Tämä on sivumennen mainittuna ns. adiabaattinen prosessi. Kaikki prosessin sisäenergian muutos käytetään työhön, $\Delta U = W$. Jos systeemi tekee työtä, niin sen sisäenergia aina pienenee, $\Delta U < 0$, joten $W < 0$. Sama logiikka pätee lämmölle, jos esimerkiksi systeemiin siirretään lämpö Q tekemättä työtä, niin $\Delta U > 0$ ja $\Delta U = Q$, joten $Q > 0$. Tämä on hyvä pitää mielessä, koska joissakin lähteissä 1. pääsääntö annetaan muodossa $\Delta U = Q - W$. Silloin $W > 0$ tarkoittaisi, että systeemi tekee työtä.

Lisätietoa: J. R. Mayer ja Joule

Peter T. Landsberg kertoo kirjassaan *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, miksei neljättä pääsääntöä voi olla olemassa (hän ei ollut vakavissaan):

There were three main personalities whose work led to the formulation of the first law: J. R. Mayer, H. von Helmholtz, and J. P. Joule. Two people, Carnot and Clausius, were the main pioneers of the second law, while only one person, Nernst, was involved in the original statement of the third law. Thus nobody can formulate the fourth law. Now the zeroth law doesn't fit into this scheme, but then everybody knows about that law!

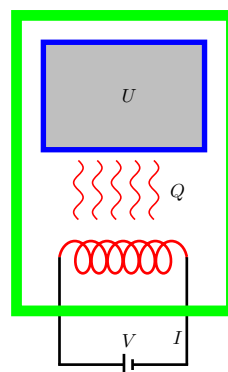
Julius Roberk Mayerin tarina sen sijaan on vakava. Mayer teki käytännössä samat mittaukset kuin Joule, tosin hiukan epätarkemmin ja sai suhteeksi 3,59 Nm/cal. Kunnia lämmön ja työn saattamisesta saman katon alle meni Mayerin vastalauseista huolimatta Joulelle ja tämän kuultuaan Mayer hyppäsi ikkunasta, selvisi hengissä ja vietti kolme vuotta parantolassa. Lopulta hän sai arvostettuja palkintojakin, mutta myös tuberkuloosin ja menehtyi 63-vuotiaana. Nykyään Mayer ja Helmholtz välillä muistetaan mainita Joulen rinnalla.

3.10 Ajatuskoe: Työ ja lämpö eivät ole tilamuuttujia

Kuvissa vihreällä viivalla rajattu osa on eristetty säiliö. Tehdään seuraavanlainen ajatuskoe, jossa on kaksi tapausta:

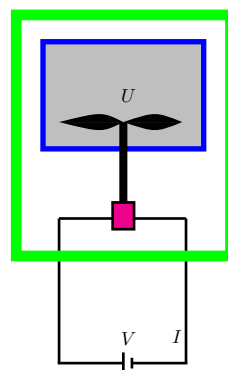
1.

Sähkövastus ja neste ovat eristetyssä säiliössä. Vastus kuumenee, ja lämpöä siirtyy nesteeseen, esim. säteilyinä tai johtumisena ohuen ilman läpi. Jos vastuksen päiden välillä on jännite-ero V ja sen läpi menee virta I ajan Δt , on lämpö $Q = VI\Delta t$.



2.

Nesteeseen tekee työtä sähkömoottorin pyörittämä vatkain. Systemiin ei johdu lämpöä, sen sijaan vatkain tekee ajassa Δt työn $W = VI\Delta t$.



Jos kokeen tekijä ei kurkista eristetyn säiliön sisään, näkee hän ainoastaan jännitteen V ja virran I vaikuttavan aikavälillä Δt . Kummassakin kokeessa lopputulos on sama: nesteen sisäenergia kasvaa määrän $\Delta U = VI\Delta t$.

Sisäenergian muutos ei riipu siitä, tuliko energia lämpönä vai työnä. Sisäenergia on tilamuuttuja, lämpö ja työ eivät.

3.11 Eksaktit ja Epäeksaktit Differentiaalit

Työ ja lämpö eivät ole tilamuuttujia, toisin sanoen tehty työ ja siirtynyt lämpö riippuvat siitä, mitä reittiä pitkin energiaa siirretään.

Kevyt esimerkki: Jos kiipeät mäelle, niin potentiaalienergiasi kasvaa saman määrän riippumatta siitä, mitä reittiä pitkin kiipeät. Potentiaalienergia on tilasuure. Reitin valinta vaikuttaa siihen, montako joulea matkalle kuluu (työ) ja paljonko hikoilet (lämpö).

Tilalla A ei ole suuretta työ, toisin sanoen työtä W_A ei ole olemassa. Prosessissa tehtyä kokonaistyötä ei voi laskea integraalina

$$\int_A^B dW = W_B - W_A \text{ väärin!} . \quad (11)$$

Differentiaalista työtä dW ei ole olemassa. Voimme silti puhua infinitesimaalisesta määrästä työtä, ja merkitä sitä δW . Tällainen infinitesimaalinen työ δW on ns. **epäeksakti differentiaali** (*inexact differential*), erotuksena “tavallisesta” **eksaktista differentiaalista**, jota merkitään d -llä (dx , df jne.). Eksaktia differentiaalia kutsutaan myös kokonaisdifferentiaaliksi (*total differential*).

Esimerkki: Paineessa P oleva kaasu laajenee määrän dV ja tekee laajetessaan työn $-PdV$. Emme kuitenkaan voi kirjoittaa eksaktia differentiaalia

$$dW = -PdV \text{ väärin!} . \quad (12)$$

Tämä johtaa ristiriitaan. Jos kaasun muutos tilasta A tilaan B tarkoittaa tilavuuden muutosta tilavuudesta V_A tilavuuteen V_B , niin yhtälön vasemman puolen mukaan kaasu tekisi aina sama määrän työtä,

$$\int_A^B dW = W_B - W_A . \quad (13)$$

Toisaalta yhtälön oikean puolen mukaan kaasu tekisi työtä määrän

$$\int_{V_A}^{V_B} -PdV , \quad (14)$$

joka on eri kullekin painekäyrälle $P(V)$. Käyrä $P(V)$ määrittelee reitin, jota pitkin työtä tehdään, ja valitsemalla eri reittejä todetaan kaasun tekevän eri määrän työtä. Johtopäätös on, ettei suureita W_B ja W_A voi määrittellä, eikä differentiaalia dW ole olemassa.

Unohdetaan hetkeksi työ ja lämpö, ja otetaan tavallinen kahden muuttujan funktio $f(x, y)$, jonka differentiaali on

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy , \quad (15)$$

missä merkintä $(\frac{\partial f}{\partial x})_y$ tarkoittaa, että funktiosta f otetaan derivaatta x :n suhteen pitämällä y vakiona. Toisin sanoen $(\frac{\partial f}{\partial x})_y$ on funktion f derivaatta sellaista käyrää pitkin, jolla y on vakio.

Nyt kenties kysyt mielessäsi, miksei tällaista merkintää käytetty matemaatiikan kursseilla? Matematiikassa on tapana merkitä $f = f(x, y)$, jolloin f :n muuttujat ovat aina x ja y , ja jos on tarpeen esitellä funktio, jonka muuttujat ovatkin x ja z , niin sille otetaan uusi nimi, vaikkapa $g = g(x, z)$. Silloin $\frac{\partial f}{\partial x}$ on yksikäsitteinen, samoin vaikkapa $\frac{\partial g}{\partial z}$, eikä vakiona pidettäviä suureita ole tarpeen merkitä näkyviin.

Termodynamiikassa tilanne on toinen, sillä funktioiden nimillä on oma tarkoituksensa.⁴ Esimerkiksi sisäenergian U voi esittää lämpötilan ja paineen avulla, mutta toisaalta myös lämpötilan ja tilavuuden avulla. On helppo huomata, että

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad (16)$$

joten merkintä $\frac{\partial U}{\partial T}$ ei olisi yksikäsitteinen. Termodynamiikan osittaisderivaatoissa on melkein aina kerrottava, mikä tai mitkä suureet pidetään vakiona.

Kokeillaan jollain yksinkertaisella funktiolla, vaikkapa

$$f(x, y) = x^3 y^2. \quad (17)$$

Sen differentiaali on

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = 3x^2 y^2 dx + 2x^3 y dy. \quad (18)$$

Tämä on eksakti differentiaali, koska dx :n ja dy :n kerroinfunctiot saadaan laskemalla osittaisderivaatat. **Ehdotettu differentiaali on helpointa todistaa eksaktiksi laskemalla ristikkäiset osittaisderivaatat ja toteamalla ne samoiksi:**

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial(3x^2 y^2)}{\partial y}\right)_x = 6x^2 y \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y = \left(\frac{\partial(2x^3 y)}{\partial x}\right)_y = 6x^2 y. \quad (20)$$

Eksaktin differentiaalın ristikkäisten osittaisderivaattojen samuutta käytetään termodynamiikassa Maxwellin relaatioiden johtamisessa, ks. luku 3.25.

Toisaalta on helppo keksiä dx :n ja dy :n lauseke, joka *ei* ole eksakti differentiaali. Määritellään vaikkapa infinitesimaalinen muutos

$$2x^2 y^2 dx + 2x^3 y dy, \quad (21)$$

4. Vähän samaan tapaan kuin C++-ohjelmoija lisämäärittelee samannimisen funktion, jonka toiminta hiukan vaihtuu argumenttien mukaan.

ja kysytään, onko olemassa funktio $g(x, y)$ jolle $dg = 2x^2y^2dx + 2x^3ydy$? Ristikkäiset osittaisderivaatat ovat erisuuret,

$$\left(\frac{\partial(2x^2y^2)}{\partial y}\right)_x = 4x^2y \neq \left(\frac{\partial(2x^3y)}{\partial x}\right)_y = 6x^2y, \quad (22)$$

joten annettu lauseke ei ole eksakti differentiaali, eikä sellaista funktiota $g(x, y)$ ei ole olemassa, jonka differentiaali olisi annettu lauseke.

Huomautus: Samaan lopputulokseen päätyy myös, jos yrittää ratkaista funktiota $g(x, y)$, jolle dg on annettu lauseke. Silloin g :n pitäisi täyttää ehdot

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y = 2x^2y^2 \quad , \quad \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = 2x^3y .$$

Jälkimmäisestä ehdosta seuraa, että

$$g(x, y) = x^3y^2 + A(x) ,$$

missä $A(x)$ on pelkästään x :n funktio. Sijoitetaan edelliseen ehtoon,

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y = 3x^2y^2 + \frac{dA(x)}{dx} = 2x^2y^3 \Rightarrow \underbrace{\frac{dA(x)}{dx}}_{x:n \text{ funktio}} = \underbrace{2x^2y^3 - 3x^2y^2}_{x:n \text{ ja } y:n \text{ funktio}} .$$

Tälle yhtälölle ei ole ratkaisua.

Infinitesimaalisen muutoksen avulla voi silti määrittellä epäeksaktin differentiaalimäärän δg ,

$$\delta g := 2x^2y^2dx + 2x^3ydy . \quad (23)$$

Jos muutosta δg integroi (x, y) -tasossa pisteestä toiseen, niin tulos riippuu integrointitiestä. Tämä osoittaa, ettei tason pisteeseen (x, y) voi liittää yksikäsitteistä ominaisuutta "g", eli otusta $g(x, y)$ ei ole olemassa. Silti suure g on olemassa, ja δg kertoo, miten se muuttuu liikuttaessa (x, y) -tasossa. Jos piste (x, y) määrittelee tilan, niin näin käyttäytyvä g ei ole tilasuure. Infinitesimaalinen muutos on hyvin määritelty, mutta suure ei ole tilasuure - juuri näin me kuvailimme työtä ja lämpöä!

Kirjoitamme jatkossa infinitesimaaliselle työlle δW kaavoja, samoin infinitesimaaliselle lämmölle δQ . Näissä luennoissa työn epäeksaktia differentiaalia merkitään δW , toinen yleinen merkintä on dW , jossa d:n päällä on viiva:

$$\delta W \equiv dW \quad , \quad \delta Q \equiv dQ \quad \text{epäeksaktin differentiaalimäärän merkintätapoja} \quad (24)$$

3.12 Termodynamiikan 1. pääsääntö differentiaalimuodossa

Energian säilymlaki on voimassa myös infinitesimaalisen pienille työn ja lämmön siirroille. Makroskooppinen yhtälö $\Delta U = W + Q$ kirjoitetaan silloin muotoon

Termodynamiikan 1. pääsääntö differentiaalimuodossa
(*1. law of thermodynamics (differential form)*)
tai **termodynamiikan peruslause** (*fundamental thermodynamic relation*)

$$dU = \delta W + \delta Q . \quad (26)$$

Sisäenergia on tilasuure, ja dU on eksakti differentiaali.

3.13 Adiabaattinen, Isobaarinen, Isokoorinen ja Isentrooppinen Prosessi

Määritellään muutamia perusprosesseja:

Adiabaattinen prosessi (*adiabatic process*)
prosessissa ei siirry lämpöä, $\delta Q = 0$.

Adiabaattinen prosessi on yksinkertaisimmillaan kaasun vapaa laajeneminen, tai mikä hyvänsä lämpöeristetyssä astiassa tapahtuva prosessi. Ääniaallon (paineaallon) eteneminen kaasussa ei siirrä lämpöä, joten sekin on adiabaattinen prosessi, ja siksi äänen nopeus kaasussa riippuu kaasun adiabaattisista ominaisuuksista.

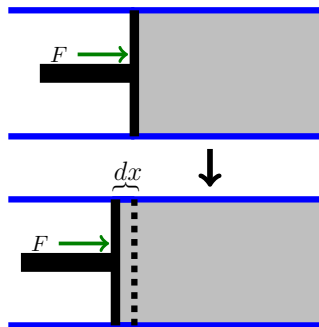
Isobaarinen prosessi (*isobaric process*)
prosessissa paine ei muutu, $dP = 0$.

Isokoorinen prosessi (*isochoric process*)
prosessissa tilavuus ei muutu, $dV = 0$.

Isentrooppinen prosessi (*isentropic process*)
prosessissa entropia ei muutu, $dS = 0$.

3.14 Reversiibeli ja Irreversiibeli Prosessi

Kysymys on siitä, onko prosessin suunta käännettävissä infinitesimaalisella muutoksella ulkoisiin olosuhteisiin vai ei. Tarkastellaan edellisen esimerkin kaasu-mäntä systeemiä ja lasketaan, paljonko työtä kaasu laajetessaan tekee. Kaasun paine P työntää mäntää vasemmalle voimalle PA , missä A on männän pinta-ala. Tätä työntöä vastustaa ulkoinen voima F . Mäntä ei liiku, jos voimien summa on nolla, eli $F - PA = 0$.



Kuvassa mäntä liikkuu vasemmalle, ja kaasu tekee työtä. Jos mäntä liikkuu oikealle, niin kaasun tehdään työtä. Oleellinen kysymys on, miten *nopeasti* mäntä liikkuu, eli ehtiikö kaasu palata joka hetki lähes termodynaamiseen tasapainoon, ns. "kvasitasapainoon". Tapauksia on siten kaksi: ehtii tai ei ehti.

Kaasun reversiibeli laajeneminen

Jos kaasu laajenee hitaasti infinitesimaalisen tilavuuden dV verran, niin kaasun paine on muutoksen ajan vakio P . Jos mäntä liikkuu matkan dx ja männän pinta-ala on A , niin kaasu tekee työn ⁵

$$\delta W_{\text{rev}} = P A dx = -P dV, \quad (27)$$

Kaasu laajenee ($dV > 0$), joten työ on negatiivinen, sopusoinnussa merkkisopimuksen kanssa. Alaviite "rev" viittaa **reversiibeliin prosessiin** (*reversible process*),

Reversiibeli prosessi (*reversible process*)

on prosessi, jonka suunnan voi kääntää tekemällä *infinitesimaalisen muutoksen* ulkoisiin olosuhteisiin.

Oleellista on, että kääntävä muutos on infinitesimaalinen, se voi olla esim. mitätön ympäristön lämpötilan tai paineen muutos. Esimerkin tilanteessa kaasun laajenemisen voi pysäyttää ja kääntää puristumiseksi kasvattamalla mäntään kohdistuvaa ulkoista voimaa F infinitesimaalisen määrän.

Jos kaasu laajenee äärellisen määrän, niin reversiibeli työ on integraali

$$W_{\text{rev}} = \int_{\text{alku}}^{\text{loppu}} \delta W_{\text{rev}} = - \int_{V_{\text{alku}}}^{V_{\text{loppu}}} P dV. \quad (28)$$

Integraalin laskemiseen tarvitaan käyrä $P(V)$, toisin sanoen tieto siitä miten työtä tehdään. Reversiibelissä tapauksessa paine riippuu vain tilavuudesta, koska kaasun paine on koko ajan sama kaikkialla kaasussa. Tämä on totta vain hitaassa kaasun laajenemisessa tai supistumisessa, jolloin paine kaasun osien välillä ehtii tasoittua.

5. Työ on voima kertaa matka, ja voima on paine kertaa pinta-ala.

Kaasun irreversiibeli laajeneminen

Nopeasti laajeneva kaasu ei ole thermodynaamisessa tasapainossa laajentumisen aikana. Kaasulla ei ole yksikäsitteistä painetta P , koska paine ei ole sama kaasun eri osissa, ja kaasun tekemän työn määrä riippuu laajenemisprosessin yksityiskohdista.

Irreversiibeli prosessi (*irreversible process*)

on prosessi, jonka suuntaa ei voi kääntää tekemällä *infinitesimaalisen muutoksen* ulkoisiin olosuhteisiin.

Nopeaa kaasun laajentumista ei voi kääntää puristumiseksi lisäämällä mäntään kohdistuvaa ulkoista voimaa infinitesimaalisen määrän. Jos mäntä päästetään liikkumaan hyvin nopeasti, niin kaasun paine männän takana on pienempi kuin muualla kaasussa, ja kaasu liikkuu nopeasti paine-erojen ajamana. Kaasu törmää mäntään ja kohdistaa siihen paineen, jonka vastustaminen vaatisi ulkoiseen voimaan *äärellisen* lisäyksen, joten kaasun nopea laajeneminen on irreversiibeli prosessi. Jos koko mäntä otetaan pois, niin laajenee kaasu vapaasti.

3.15 Kaasu-mäntä-systeemin tekemä työ

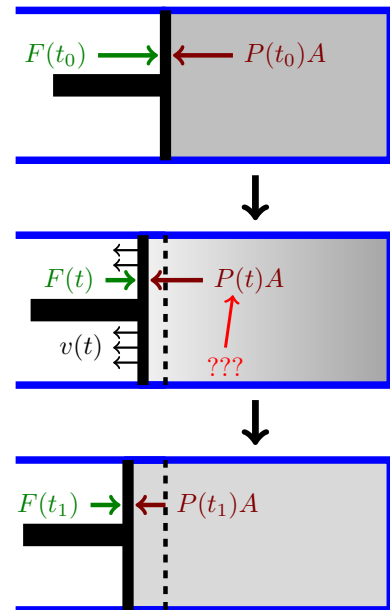
Seuraava tarkastelu pätee sekä reversiibelille että irreversiibelille kaasun laajenemiselle. Oletetaan, että kuvan m -massainen mäntä liikkuu kitkattomasti. Kaasun laajeneminen tarkoittaa männän liikettä vasemmalle. Männän saa liikkeelle siihen kohdistuvan ulkoisen voiman F ja kaasun paineen aiheuttaman voiman PA erotus,

$$m \frac{dv}{dt} = F - PA, \quad (29)$$

missä männän nopeus on $v = \frac{dx}{dt}$.⁶Oletetaan, että alussa ja lopussa mäntä on paikallaan ja siihen kohdistuva kokonaisvoima on nolla.

Kerrotaan yhtälö puolittain nopeudella v ,

$$mv \frac{dv}{dt} = Fv - PA v = F \frac{dx}{dt} + P \frac{dV}{dt}, \quad (30)$$



6. Merkkivalinta: kaasu laajenee, jos $PA > F$, jolloin kiihtyvyys on negatiivinen ja männän nopeus vasemmalle kasvaa. Voima F työntää mäntää oikealle, paine P vasemmalle.

missä $Av = \frac{Adx}{dt} = -\frac{dV}{dt}$ on kaasun tilavuuden muutosnopeus.⁷ Integroidaan yli ajan, alkuhetkestä t_0 aikaan t . Tässä ajassa mäntä on liikkunut kohdasta $x(t_0)$ kohtaan $x(t)$ ja sen nopeus on muuttunut arvosta $v(t_0) = 0$ arvoon $v(t)$ ja kaasun tilavuus on muuttunut arvosta $V(t_0)$ arvoon $V(t)$,

$$\int_{t_0}^t mv \frac{dv}{dt} dt = \int_{t_0}^t F \frac{dx}{dt} dt + \int_{t_0}^t P \frac{dV}{dt} dt \quad (31)$$

$$\Leftrightarrow \int_0^{v(t)} mv dv = \frac{1}{2} mv(t)^2 = \int_{x(t_0)}^{x(t)} F dx + \int_{V(t_0)}^{V(t)} P dV, \quad (32)$$

joten männän liike-energia hetkellä t on voiman F tekemän työn ja kaasun laajentuessaan tekemän työn erotus. Lopulta hetkellä t_1 mäntä pysähtyy ($v(t_1) = 0$) paikkaan $x(t_1)$, jolloin kaasun tilavuus on $V(t_1)$, ja kaasu on tehnyt työn

$$W = - \int_{V(t_0)}^{V(t_1)} P dV = \int_{x(t_0)}^{x(t_1)} F dx. \quad (33)$$

Huomioita:

- Kaasun tekemä työ $W < 0$ (merkkisopimus), koska integrointirajat ovat $V(t_0) > V(t_1)$, ja $x(t_0) < x(t_1)$.
- Männän ollessa liikkeessa siihen kohdistuva paine $P(t)$ on lähellä mäntää olevan kaasun paine. Männän liikkeessä kaasussa on paine-eroja, eikä systeemi ole termodynaamisessa tasapainossa.
- Jos prosessia tarkastelee lopusta alkuun, niin mäntä alkaa työntää kaasua kasaan. Jos mäntä liikkuu hyvin nopeasti, on sen takana olevan kaasun paine suurempi kuin paine muualla kaasussa.

Kaasun tekemää työtä ei voi laskea tuntematta prosessia tarkemmin. Yksinkertaisin tapaus on **kaasun vapaa laajeneminen**: otetaan koko mäntä nopeasti pois ja annetaan kaasun laajentua loputtomasti tyhjiöön. Ehkä hiukan yllättäen kaasun tekemä työ on tasan nolla,

$$W = - \int_{V(t_0)}^{\infty} P dV = \int_{x(t_0)}^{-\infty} F dx = 0 \quad \text{kaasun vapaa laajeneminen}, \quad (34)$$

sillä olemattomaan mäntään kohdistuva ulkoinen voima $F = 0$. Vapaasti laajeneva kaasun ei tee työtä, koska ei ole mitään *mihin* tehdä työtä. Työ pitää aina tehdä johonkin ulkopuoliseen systeemiin, eikä tyhjiöön voi tehdä työtä. Muista, että työ on tapa siirtää energiaa, tyhjiössä ei ole mitään mihin energia voisi siirtyä.

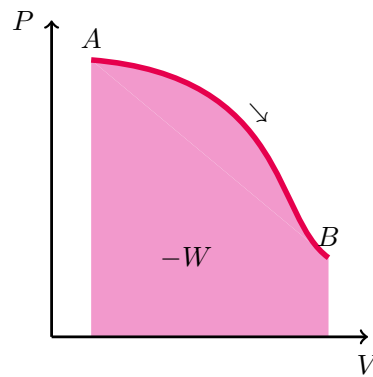
Toinen yksinkertainen tilanne on **kvasistaattinen prosessi** (*quasistatic process*): mäntä liikkuu niin hitaasti, ettei kaasussa ole paine-eroja ja kaasu-mäntä-systeemi on koko ajan termodynaamisessa tasapainossa. Kvasistaattisella rajalla prosessi on reversiibeli, sillä männän liikkeen

7. Huomaa, että $Adx = -dV$, sillä männän siirtymä dx verran oikealle pienentää tilavuutta dV :n verran.

voi kääntää muuttamalla voimaa F infinitesimaalisen määrän. **Kvasitaattiseen prosessiin kuluu loputtomasti aikaa**, joten tarkastellaan vain jotain alkutilaa A ja lopputilaa B . Oletetaan, kaasun paine on kuvan esittämä käyrä $P(V)$, jolloin kaasun tekemä työ on ns. **reversiibeli työ** (*reversible work*),

$$W_{\text{rev}} = - \int_{V_A}^{V_B} P(V) dV, \quad (35)$$

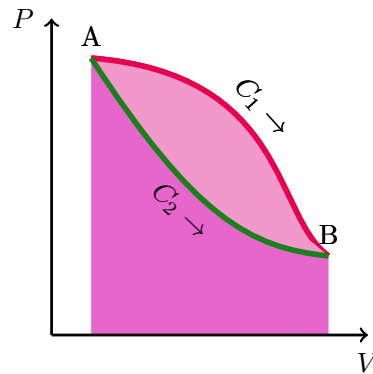
joten työ on miinus käyrän $P(V)$ alle jäävä pinta-ala; miinus johtuu merkkisopimuksesta. Työ tehdään ulkoista voimaa F vastaan, eli energiaa siirtyy työnä johonkin määrittelemättömään ulkopuoliseen systeemiin, joka aiheuttaa voiman F .



Valittu käyrä $P(V)$ on vain yksi monista mahdollisista. Lisäksi prosessi on reversiibeli, joten sen voi kääntää. Katsotaan hiukan tarkemmin mihin eri valinnat johtavat.

3.16 Kaasun Reversiibeli Laajeneminen, Työ ja Lämpö

Tarkastellaan kaasun reversiibeliä laajenemista, joka alkaa paineesta ja tilavuudesta (P_A, V_A) ja päättyy tilanteeseen (P_B, V_B) . Kaasun paine tilavuuden funktiona, $P(V)$, on jatkuva käyrä, mutta laajeneminen voi tapahtua eri käyriä pitkin. Kuvassa on kaksi erilaista laajenemisprosessia, polut C_1 ja C_2 . Voit kuvitella, että kumpikin prosessi on hyvin hidas, vaikka yhtälöt eivät sisälläkään eksplisiittistä aikaa.



Reversiibeli työ on

$$W = \int_A^B \delta W_{\text{rev}} = - \int_{V_A}^{V_B} P(V) dV , \quad (36)$$

joten työ on jälleen miinus käyrän $P(V)$ alle jäävä pinta-ala. Koska $W < 0$, niin kaasu tekee työtä. Polun C_1 alle jää suurempi pinta-ala kuin polun C_2 , joten laajetessaan polkua C_1 pitkin kaasu tekee enemmän työtä kuin polkua C_2 pitkin, ts. $W_1 > W_2$.

Työ riippuu polusta.

Sisäenergia on tilasuure, eli alkutilan A ja lopputilan B sisäenergiat U_A ja U_B ovat yksikäsitteiset. Siksi **sisäenergian muutos tilasta A tilaan B on sama kaikkia polkuja pitkin**,

$$\Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A . \quad (37)$$

Termodynamiikan 1. pääsäännön mukaan

$$\text{sisäenergian muutos on tehdyn työn ja siirretyn lämmön summa} , \quad (38)$$

eli $\Delta U = W + Q$, joten polkua C_1 pitkin

$$\Delta U = W_1 + Q_1 \quad (39)$$

ja polkua C_2 pitkin sisäenergian muutos on täsmälleen sama,

$$\Delta U = W_2 + Q_2 . \quad (40)$$

Koska $W_1 > W_2$, on

$$Q_1 < Q_2 , \quad (41)$$

ja saamme seuraavan tuloksen:

Polkua C_1 pitkin kaasu tekee enemmän työtä ja lämpöä siirtyy vähemmän, polkua C_2 pitkin kaasu tekee vähemmän työtä ja lämpöä siirtyy enemmän.

Tämä tarkastelu on yleispätevä, **missään ei oletettu että kaasu olisi ideaalikaasua**. Kaasun lämpötilasta ei myöskään ollut mitään puhetta. Kummassakin prosessissa kaasu teki työtä, joten merkisopimuksen mukaan työ oli negatiivinen, $W_1 < 0$ ja $W_2 < 0$. Lämpöä siirtyi, mutta ottiko kaasu lämpöä ympäristöstä vai luovuttiko se lämpöä? Kaasun sisäenergia muuttui saman verran, mutta emme tiedä onko ΔU positiivinen vai negatiivinen.

3.17 Vastefunktiot

Vastefunktio (*response function*)

kuvaa sitä, miten systeemi vastaa ulkoiseen muutokseen.

Esimerkiksi paineen muutos muuttaa tilavuutta, samoin lämpötilan muutos.

3.17.1 Kokoonpuristuvuus

Isoterminen kokoonpuristuvuus (*isothermal compressibility*)

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T . \quad (43)$$

Merkin valinnalla saadaan paineessa kutistuvalla aineelle positiivinen kokoonpuristuvuus.

Tavanomaisille aineille $\kappa_T > 0$, toisin sanoen kappale kutistuu puristettaessa. Jos kappale laajenisi puristettaessa, olisi se mekaanisesti epästabiili, koska laajeneminen jatkuisi loputtomasti paineen kasvaessa. Myöhemmin todistetaan, että ehto $\kappa_T > 0$ on myös yksi termodynamiikan stabiilisuusehdoista, jotka takaavat sen, että entropia on maksimissa termodynaamisessa tasapainossa.

Adiabaattinen (isentrooppinen) kokoonpuristuvuus (*adiabatic (isentropic) compressibility*)

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S . \quad (45)$$

Tätä on tapana nimittää “adiabaattiseksi kokoonpuristuvuudeksi”, vaikka tarkkaan ottaen se on isentrooppinen kokoonpuristuvuus, koska derivaatta lasketaan vakioentropiassa.

Reunahuomautus: adiabaattinen prosessi ei aina ole isentrooppinen prosessi, koska se voi myös olla irreversiibeli ja entropiaa kasvattava. Adiabaattinen ja reversiibeli prosessi on myös isentrooppinen prosessi. Seuraava sääntö kannattaa muistaa:

“Kaksi kolmesta sääntö”:

Jos prosessissa kaksi ehdoista adiabaattinen, reversiibeli tai isentrooppinen on voimassa, on myös kolmas voimassa.

3.17.2 Lämpölaajenemiskerroin

Lämpölaajenemiskerroin vakipaineessa (*thermal expansion coefficient (isobaric)*)

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (47)$$

Merkin valinnalla saadaan lämmitessä laajenevalle aineelle positiivinen lämpölaajenemiskerroin.

3.17.3 Lämpökapasiteetti

Lämpökapasiteetti (*heat capacity*)

kuvaa sitä, miten paljon systeemin lämpötila muuttuu, kun systeemistä lähtee tai siihen tuodaan energiaa. Lisäksi pitää määritellä, missä olosuhteissa tämä tapahtuu.

Oletetaan, että systeemiin tuodaan infinitesimaalinen määrä lämpöä, δQ . Lämpökapasiteettia C ei pysty suoraviivaisesti määrittelemään yhtälöllä $\delta Q = CdT$, koska δQ riippuu tavasta, jolla lämpö tuodaan eli polusta, eikä pelkästään lämmön δQ avulla määritelty lämpökapasiteetti olisi yksikäsitteinen. Reversiibeli lämmönsiirto olisi sopiva yksikäsitteinen prosessi, mutta määrittelen lämpökapasiteetin suoraan tilasuureiden avulla.

Tarkastellaan systeemiä vakiotilavuudessa, jolloin se ei tee työtä. Määritellään lämpökapasiteetti sisäenergian muutoksen avulla,

$$dU = C_V dT . \quad (48)$$

Toisaalta $U = U(T, V)$,⁸ joten ehdosta $dV = 0$ seuraa

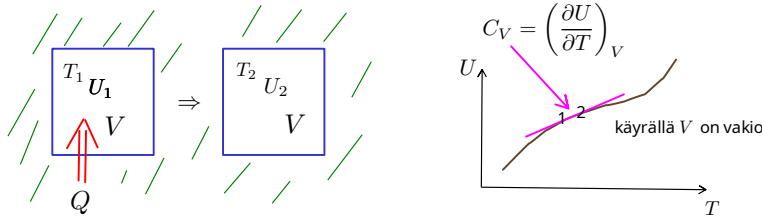
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}_{=0} dV . \quad (49)$$

Termodynamiikassa luetellaan osittaisderivaatan alaindeksiin ne suureet, joita pidetään vakiona. Edellä saatuja kaavoja vertaamalla saadaan lämpökapasiteetti ilmaistua sisäenergian avulla,

Lämpökapasiteetti vakiotilavuudessa (*isochoric heat capacity*)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V . \quad (51)$$

8. Sisäenergian "luonnolliset muuttujat" ovat N, T, V , eli $U = U(N, T, V)$. Tässä hiukkasluku N oletetaan vakioiksi, eikä sitä lyhyiden vuoksi lisätä alaindeksiksi V :n kera. Jos N ei ole vakio, on varminta käyttää merkintää $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V}$. Luonnollisista muuttujista keskustellaan enemmän kappaleessa 3.22.



Esim. Yksiatomisen ideaalikaasun sisäenergia on $U = 3Nk_B T/2$, joten $C_V = 3Nk_B/2$.

Jos tilavuuden sijaan paine pidetään vakiona, niin osa systeemiin siirretystä lämmöstä tekee työtä kasvattamalla tilavuutta, eikä ole käytettävissä sisäenergian kasvuun. Ensin on selvitettävä paljonko energiaa kuluu laajenemiseen. Jos systeemiin, jonka paine on P , tuodaan reversiibelisti lämpö δQ_{rev} , niin energian säilymislain TD1 mukaan

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} - PdV \quad (52)$$

$$\Leftrightarrow \delta Q_{\text{rev}} = dU + PdV = dU + d(PV) = d(U + PV) . \quad (53)$$

Tämän perusteella kannattaa määritellä uusi tilamuuttuja,

Entalpia (*enthalpy*)

$$H = U + PV \quad (55)$$

Entalpian termin PV voi ajatella kuvaavan mekaanista kytkentää systeemin ja ympäristön välillä.⁹ Entalpia on tilamuuttuja, koska U , V ja P ovat tilamuuttujia, ja sen differentiaali on $dH = dU + PdV$. Kiinteän aineen tilavuus muuttuu yleensä hyvin vähän lämmityksen seurauksena, ja jollei paine ole suuri, niin entalpian muutos on lähes sama kuin sisäenergian muutos. Kaasujen tilavuus muuttuu lämmitettäessä paljon, joten H ja U poikkeavat toisistaan huomattavasti.

Entalpia on tärkeä suure kemiassa. Usein kemialliset kokeet tehdään ilmakehän vakiopaineessa, joten jos reaktiossa systeemin tilavuus muuttuu, on entalpia käyttökelpoisempi energiasuure kuin sisäenergia. Reaktio $A \rightarrow B$ voi myös tuottaa tai kuluttaa lämpöä, ja termodynamiikan 1. pääsäännön mukaan reaktiolämpö saadaan entalpiaerosta,

$$Q_{A \rightarrow B} = \int_A^B dU + \int_{V_A}^{V_B} PdV = (U_B - U_A) + P(V_B - V_A) = H_B - H_A . \quad (56)$$

Tämän vuoksi entalpiaa nimitetään myös **lämpösisällöksi** (*heat content*).

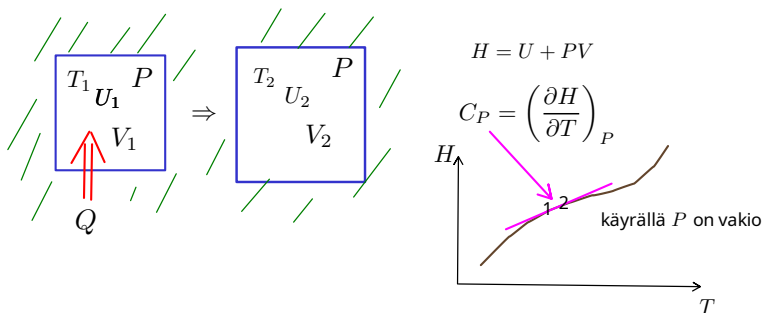
9. Esim. L. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, kirjoittaa mekaanisen kytkennän yleisempään muotoon ja määrittelee entalpian $H = U - XY$.

Lämpökapasiteetti vakiopaineessa määritellään entalpian avulla,

Lämpökapasiteetti vakiopaineessa (*isobaric heat capacity*)

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P . \quad (58)$$

Vakiopaineessa reversiibelisti tuotu lämpö muuttaa systeemin lämpötilaa kaavan $\delta Q_{\text{rev}} = C_P dT$ mukaan.



Esim. Yksiatomisen ideaalikaasun sisäenergia on $U = 3Nk_B T/2$, joten

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk_B , \quad (59)$$

ja koska U ei nyt riipu paineesta eikä tilavuudesta, on lämpökapasiteetti vakiopaineessa

$$C_P = \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T} \right)_P = \frac{3}{2} Nk_B + Nk_B = \frac{5}{2} Nk_B , \quad (60)$$

joten ideaalikaasun lämpökapasiteettien suhde on vakio,

$$\gamma := \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} \approx 1.666 \quad (\text{yksiatomisen ideaalikaasu}) . \quad (61)$$

Lämpökapasiteetit C_V ja C_P riippuvat aineen määrästä, usein halutaan pelkkää aineen ominaisuutta kuvaava suure:

Ominaislämpö (*specific heat*)

on lämpökapasiteetti per massa, merkitään pienillä kirjaimilla c_V ja c_P .

Lämpökapasiteetin SI-yksikkö on J/K, ominaislämmön J/(Kkg).

3.18 Ideaalikaasun Adiabaattinen Tilayhtälö

Termodynamiikan prosesseissa on usein adiabaattinen osa, toisin sanoen tapahtuma jossa ei siirry lämpöä. Tällainen osa löytyy mm. kohta käsiteltävän lämpövoimakoneen prosessista.

Pelkkä adiabaattisuus ($\delta Q = 0$) ei määrittele prosessia yksikäsitteisesti, mutta **reversiibeli adiabaattinen prosessi** on yksikäsitteinen. Reversiibeli adiabaattinen prosessi on yhtäaikaan reversiibeli ja adiabaattinen prosessi, ei joko tai. “Kaksi kolmesta sääntö” kertoo että reversiibeli adiabaattinen prosessi on myös isentrooppinen prosessi ($dS = 0$). Tilasuureiden kannalta on yhdentekevää miten alkutilasta päädytään lopputilaan, joten voimme olettaa prosessin olevan reversiibeli. Selvitetään esimerkin vuoksi, miten ideaalikaasun paine ja tilavuus riippuvat toisistaan adiabaattisessa reversiibelissä prosessissa.

Tilayhtälö $PV = Nk_B T$ kertoo miten P , V ja T liittyvät toisiinsa ideaalikaasussa. Tilayhtälön mukaan paineen, tilavuuden ja lämpötilan muutokset liittyvät toisiinsa seuraavasti:¹⁰

$$d(PV) = PdV + VdP = Nk_B dT \quad \text{ideaalikaasun ominaisuus .} \quad (62)$$

Määritelmän mukaan lämpötilan muutos vakiotilavuudessa aiheuttaa sisäenergian muutoksen

$$dU = C_V dT \quad \text{määritelmä .} \quad (63)$$

Edellä esitetyt yhtälöt ovat voimassa tapahtuipa ideaalikaasussa mitä hyvänsä. Seuraavaksi rajoitetaan tarkastelu kaasussa tapahtuviin reversiibeleihin adiabaattisiin prosesseihin, toisin sanoen kvasistaattisiin (äärettömän hitaisiin) prosesseihin, joissa ei siirry lämpöä systeemin ja ulkopuolen välillä.

Reversiibelissä adiabaattisessa prosessissa ei siirry lämpöä, joten sisäenergian muutos on yhtä kuin reversiibeli työ,

$$dU = \delta W_{\text{rev}} + \underbrace{\delta Q_{\text{rev}}}_{=0} = -PdV \quad \text{reversiibeli adiabaattinen prosessi .} \quad (64)$$

Yhdistämällä kaksi edellä saatua ehtoa saadaan lämpötilan ja tilavuuden muutosten riippuvuus,

$$C_V dT = -PdV . \quad (65)$$

Sijoitetaan tästä ratkaistu dT kaavaan (62),

$$PdV + VdP = -\frac{Nk_B}{C_V} PdV , \quad (66)$$

10. $d(PV)$ lasketaan samalla periaatteella kuin vaikkapa $d(xy) = ydx + xdy$.

josta nähdään miten paineen ja tilavuuden muutokset riippuvat toisistaan. Sievennetään käyttäen aiemmin saatuja ideaalikaasun tuloksia $C_V = 3/2Nk_B$ ja $C_P = C_V + Nk_B$,

$$\frac{dP}{P} + \left(\frac{C_V + Nk_B}{C_V} \right) \frac{dV}{V} = \frac{dP}{P} + \frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} = \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0, \quad (67)$$

missä $\gamma = C_P/C_V = 5/3$. Integroimalla saadaan

Ideaalikaasun adiabaattinen tilayhtälö

Ideaalikaasun reversiibelissä adiabaattisessa prosessissa

$$PV^\gamma = PV^{5/3} = \text{vakio} . \quad (69)$$

Tilayhtälö $PV = Nk_B T$ on myös voimassa, koska se on käytetyn aineen, eli ideaalikaasun ominaisuus. Jos puolestaan paine eliminoidaan, niin lämpötilan ja tilavuuden välille saadaan relaatio

$$TV^{\gamma-1} = TV^{2/3} = \text{vakio} \quad (\text{ideaalikaasu}) . \quad (70)$$

Lisätietoa: Kvanttimekaaninen hiukkanen laatikossa: paine ja tilayhtälö

Yksi ainoa hiukkanen ei ole kummoinen "kaasu", mutta kvanttimekaniikassa sekin on tarpeeksi. Olkoon laatikon särmien pituus a ja laatikon tilavuus $V = a^3$. Schrödingerin yhtälö m -massaiselle hiukkaselle on

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \psi_n(x, y, z) = E_n \psi_n(x, y, z) , \quad (71)$$

jos (x, y, z) on laatikossa, ja $\psi_n(x, y, z) = 0$ jos ei. Aaltofunktiot ovat siniaaltoja (niitä ei nyt tarvita), ja energiatilat ovat¹¹

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} n^2 , n = 1, 2, \dots . \quad (72)$$

Tilavuuden avulla lausuttuna perustilan energia on

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{V^{2/3}} := U , \quad (73)$$

sillä tämä on myös systeemin sisäenergia systeemin ollessa perustilassa. Energia pienenee tilavuuden kasvaessa, joten hiukkanen aiheuttaa paineen, $dU = -PdV$, joten

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \frac{2}{3} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{V^{5/3}} , \quad (74)$$

missä ei ole tarpeen kertoa derivoidessa vakiona pidettäviä suureita, koska kaikki paitsi V ovat todella vakioita. Saatu tulos on tilayhtälö,

$$PV^{5/3} = \frac{2}{3} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} = \text{vakio} \quad \text{adiabaattinen tilayhtälö hiukkaselle laatikossa} . \quad (75)$$

Tulos on sama kuin ideaalikaasun adiabaattinen tilayhtälö, jopa vakiolle saatiin arvo. Saatua painetta nimitetään myös termodynaamiseksi paineeksi erotuksena voiman aiheuttamaan paineeseen (voima pintayksikköä kohti). Hiukkasen aaltofunktio seinän kohdalla on täsmälleen nolla, joten todennäköisyys löytää hiukkanen seinältä on nolla. Hiukkasen seinään kohdistama voima voidaan silti laskea, ja tuloksena saatava paine on juuri edellä saatu.

Saatu paine on verrannollinen energiatihyteen,

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad \text{hiukkanen laatikossa} , \quad (76)$$

ja tulos on jälleen sama kuin ideaalikaasulle, ks. yhtälö (8). Hiukkanen laatikossa on perustilassa lämpötilassa $T = 0$, joten lämpötilaa ei saa mukaan yhtälöihin näin yksinkertaisesti.

Lisätietoa: van der Waals -kaasun adiabaattinen tilayhtälö

Jos kaasu noudattaa van der Waalsin tilayhtälöä

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - bN) = Nk_B T , \quad (77)$$

niin differentialisten muutosten välillä on relaatio

$$(V - bN)dP + \left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) dV = Nk_B dT . \quad (78)$$

11. Ratkaistaan muuttujat erottamalla, sijoita $\psi_n(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$, ja saat kolme samanlaista yksiulotteista yhtälöä.

Samoin kuin ideaalikaasun tapauksessa, reversiibeille adiabaattisille prosesseille pätee

$$dU = C_V dT = -PdV \Leftrightarrow dT = -\frac{P}{C_V} dV , \quad (79)$$

joten tämän avulla voidaan eliminoida dT kuten tehtiin ideaalikaasun tapauksessa. Näin saadaan differentiaaliyhtälö

$$(V - bN)dP = \left(P + a\frac{N^2}{V^2} + Nk_B\frac{P}{C_V} \right) dV , \quad (80)$$

joka on ikävä integroitava. Aloitetaan uudelleen hiukan eri tavalla. van der Waals -kaasun adiabaattinen tilayhtälö saa helpommin käyttämällä myöhemmin johdettavaa van der Waals -kaasun sisäenergiaa,

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T - \frac{aN^2}{V} , \quad (81)$$

josta seuraa

$$dU = \frac{3}{2}Nk_B dT + \frac{aN^2}{V^2} dV , \quad (82)$$

ja koska reversiibelissä adiabaattisessa prosessissa $dU = -PdV$, seuraa

$$\frac{3}{2}Nk_B dT = -(P + \frac{aN^2}{V^2})dV = -\frac{Nk_B T}{V - bN} dV , \quad (83)$$

missä viimeisin muoto seuraa tilayhtälöstä. Tästä saa helposti integroitavan yhtälön,

$$\frac{3}{2} \frac{dT}{T} = -\frac{1}{V - bN} dV , \quad (84)$$

josta seuraa

$$\frac{3}{2} \ln T = -\ln(V - bN) + \text{vakio} \Leftrightarrow \underline{T^{3/2}(V - bN) = \text{vakio}} . \quad (85)$$

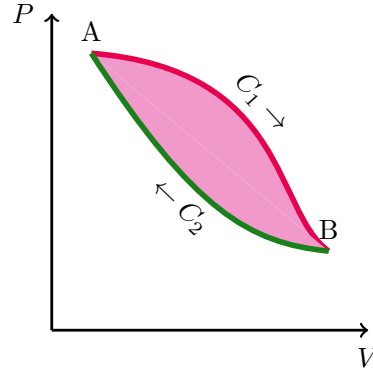
Tämä on jo ratkaisu, mutta ratkaistaan vielä T tilayhtälöstä,

$$\left(P + a\frac{N^2}{V^2} \right) (V - bN)^{5/2} = \text{vakio} \quad \text{van der Waals -kaasun adiabaattinen tilayhtälö} . \quad (86)$$

Jos $a = 0$ ja $b = 0$ saadaan tuttu ideaalikaasun tulos $PV^{5/3} = \text{vakio}$.

3.19 Syklinen Prosessi eli Kone

Käännetään toinen reversiibelissä laajenemisessa käytetyistä poluista toisin päin,



Näin saadaan **syklinen prosessi**, eli "kone". Olkoon ylemmällä käyrällä $P = P_1(V)$ ja alemmalla $P = P_2(V)$. Reversiibeli työ on $\delta W = -PdV$, joten yhden syklin aikana tehty työ W on

$$W = W_{C_1} + W_{C_2} \quad (87)$$

$$W_{C_1} = \int_{C_1} (-PdV) = - \int_{V_A}^{V_B} P_1(V)dV = -\text{ylemman käyrän alle jäävä pinta-ala} \quad (88)$$

$$W_{C_2} = \int_{C_2} (-PdV) = - \int_{V_B}^{V_A} P_2(V)dV = \text{alemman käyrän alle jäävä pinta-ala} \quad (89)$$

$$(90)$$

joten

$$W = -(\text{syklin sisään jäävä pinta-ala}) < 0 . \quad (91)$$

Koska sykli päättyy alkutilaansa, ei kokonaisen syklin jälkeen sisäenergia ole muuttunut,

$$\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q . \quad (92)$$

Koska kuvan syklin aikana tehty työ on $W < 0$, niin kone tekee työtä (merkkisopimus).

Samalla $Q = -W > 0$, joten kone ottaa lämpöä. Toisin sanoen,

Kuvan kone on lämpövoimakone, joka muuttaa lämpöä työksi.

Korostan vielä lopuksi, että kuvattu kone on täysin yleinen tapaus, eikä välttämättä liity mitenkään ideaalikaasuun. Kone on toteutettu reversiibelien prosessien avulla, joten siinä mielessä se on erikoistapaus ja ideaalinen. Todellisissa koneissa prosessit eivät ole reversiibeileitä (esim. kitkan seurauksena) ja itse sykli voi olla monimutkaisempi kuin kuvassa esitetty **Carnot'n sykli**. Tavallisissa koneissa käytettäviä syklejä ovat mm. Otto-sykli (bensinimoottori) tai Diesel-sykli (Dieselmoottori). Rankine-syklissä (höyrykone) käytetään hyväksi faasimuutosta vedestä höyryksi ja takaisin.

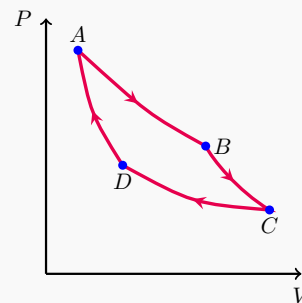
3.19.1 Carnot'n Kone (Lämpövoimakone, Jääkaappi ja Lämpöpumppu)

Edellä kuvatun syklin $P(V)$ käyriä ei määritelty kovin tarkasti. Sadi Carnot määritteli koneen, jonka ominaisuudet voi laskea.

Carnot'n kone (*Carnot machine*)

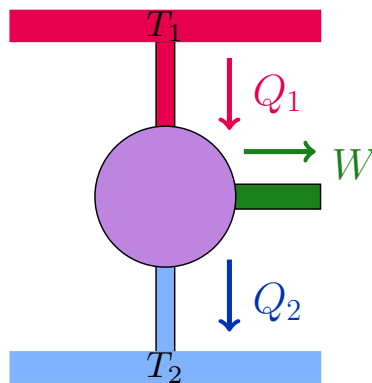
Syklinen prosessi, jossa on neljä reversiibeliä vaihetta:

1. $A \rightarrow B$ Isoterminen laajeneminen
Kone ottaa lämpöä
2. $B \rightarrow C$ Adiabaattinen laajeneminen
3. $C \rightarrow D$ Isoterminen puristuminen
Kone luovuttaa lämpöä
4. $D \rightarrow A$ Adiabaattinen puristuminen



Carnot'n koneessa käytetty aine voi olla periaatteessa mitä tahansa, sen ei tarvitse olla ideaalikaasua. Se *voi* olla ideaalikaasua.

Carnot'n kone kaavamaisesti:



Lämpövarastoja on kaksi, kuuma ja kylmä, $T_1 > T_2$.

Kuuman lämpövaraston lämpötila pidetään vakiona. Se on joko lämpökapasiteetiltaan hyvin suuri tai sitä samalla lämmitetään (lämmitys ei ole osa konetta). Myöskään kylmän lämpövaraston lämpötila ei muutu, joten sekin on joko lämpökapasiteetiltaan hyvin suuri tai sitä samalla jäähdytetään (jäähdytys ei ole osa konetta).¹²

12. Isojen matkustajakoneiden suihkumoottorit tuottavat n. 100 MW lämpöä, mikä 8 tunnin lennon aikana lämmittää ilmakehää karkeasti ottaen 10^{-10} K. Ilmakehä on tässä mittakaavassa hyvä lämpövarasto.

Carnot'n koneeseen liittyvissä laskuissa tarvitaan kahta termodynamiikan pääsääntöä,
 TD1: energia säilyy
 TD2: entropia ei pienene

Jos tuloksessa on lämpötiloja tai epäyhtälö, tarvitset aina termodynamiikan 2. pääsääntöä.

Syklin aikana koneen tekemä työ W on jälleen $P - V$ -käyrän sisään jäävä pinta-ala. Työn saa tällä kertaa helpoimmin energian säilymislain avulla, koska koneen sisäenergia ei muutu,

$$W = Q_1 - Q_2 \quad \text{Carnot'n koneen syklin aikana tekemä työ .} \quad (93)$$

Carnot'n koneen hyötysuhde on helppo esittää työn ja lämpömäärien avulla,

Carnot'n koneen hyötysuhde (*Carnot efficiency*)

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 . \quad (95)$$

Muistisääntö: hyötysuhde on ”**se mitä saadaan per se mistä maksetaan**”. Huomaa, etten missään kertonut *miten* Carnot'n kone on rakennettu tai miten se tekee työtä. Termodynamiikan säännöt pätevät kaikkiin toteutuksiin.

Tässä muutamien koneiden hyötysuhteita (lähde: Wikipedia):

Kone	Hyötysuhde % (noin)
Auton bensiinimoottori	17 – 35
Auton dieselmoottori	45 – 54
Auton sähkömoottori	60
Kaasuturbiini	46 – 61
Höyryveturi	8
Höyryturbiini	40
Stirlingin kone	10 tai parempi, parhaimmat lähellä Carnot'n konetta

Käytännön koneista Stirlingin koneella on korkein hyötysuhde, mutta sen teho-paino-suhde on huono ¹³ Koneen hyötysuhteeseen vaikuttaa vain luovutetun lämmön ("hukkalämmön") ja otetun lämmön suhde.

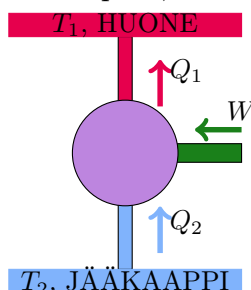
Carnot päätteli kokeidensa perusteella, ettei lämpövoimakoneiden hyötysuhdetta voi kasvat-
taa arvoon $\eta = 1$, eli kaikkea otettua lämpöä ei millään saa muutettua työksi suhteessa 1:1.
Hyötysuhde oli aina selvästi alle 1, eikä syy ole koneissa esiintyvä kitka.

Lämpövoimakoneen hyötysuhde on $\eta = 1 - Q_2/Q_1$, mutta syy siihen miksi $\eta < 1$ selviää vasta
termodynamiikan 2 pääsäännön avulla. Clausius ehdotti, että on olemassa tilasuure, entropia,
jonka kokonaismäärä ei koskaan voi pienentyä, ja että tämä sääntö sanelee hyötysuhteelle
ylärajan. Vilkaistaan ennen sitä mihin muuhun Carnot'n koneen ideasta on kuin lämpövoima-
koneeksi.

13. Youtube: Stirlingin koneen periaate.

Jääkaappi

Käännetään Carnot'n kone toimimaan nurinpäin,



Nyt työ W on se mistä maksetaan ja jäädytys Q_2 hyöty joka saadaan. Työtä tekee useimmiten sähköllä käyvä kompressori, mutta tällaiset tekniset yksityiskohdat eivät vaikuta tulokseen. Energia säilyy, $Q_2 + W = Q_1$, ja kaikki suureet ovat positiivisia.

Ideaalisen jääkaapin hyötysuhde

$$\eta = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} > 1 . \quad (97)$$

Jos tarkkoja ollaan, niin huone ja jääkaappi eivät kumpikaan ole vakio- lämpöisiä lämpövarastoja, mutta näin on ainakin hetkellisesti. Jos ideaalisen jääkaapin kääntää päälle, niin lämpötila jääkaapin sisällä laskee laskemistaan, kunnes maitopurkit jäätyvät, eikä jäähtyminen pääty tähän.¹⁴ Todellisen jääkaapin ovea availlaan, eikä jääkaapin eristys ole täydellinen, vaan lämpöä vuotaa huoneesta jääkaappiin. Kun jääkaapille sopiva lämpötila on saavutettu, voi työtä tehdä silloin tällöin korvaamaan em. lämpövuotoja.

Nykyiset jääkaapit nesteyttävät ja höyrystävät kylmäainetta, jolla on alhainen kiehumispiste ja hyvä lämmönsiirtokyky. Aiemmin kylmäaineina käytettiin klooripitoisia yhdisteitä CFC (freoneja, kloorifluorihiilivetyjä) ja HCFC (osittain halogenoituja kloorifluorihiilivetyjä), mutta otsonikadon vuoksi niistä päätettiin luopua ja ne korvattiin muilla, kalliimmilla yhdisteillä. Luonnollisia kylmäaineita ovat mm. CO₂ ja ammoniakki.

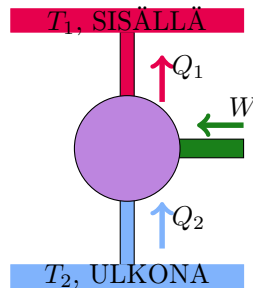
Lämpöpumppu

Lämpöpumppu on samanlainen kuin jääkaappi, mutta nyt hyöty on lämmitys:

Ideaalisen lämpöpumpun hyötysuhde

$$\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} > 1 . \quad (99)$$

14. Pääseekö täydellisesti eristetty ideaalinen jääkaappi lämpötilaan $T = 0$ K?



Teknisesti lämpöpumppu toimii hiukan eri tavalla kuin jääkaappi, mutta termodynamiikka pätee riippumatta toteutuksesta. Hiukan yllättäen lämpöpumpun hyötysuhde on yli yksi, mutta tämä johtuu hyötysuhteen määritelmästä ja kuvaa aivan oikein lämpöpumpun hyötyä.

Jos talossa on ns. suora sähkölämmitys, eli taloa lämmitetään sähkövastuksilla, niin lämmitysjärjestelmän hyötysuhde on *vain* noin 1, eli yksi watti sähköä tuottaa yhden watin lämpöä. Lämpöpumppu on vastusta tehokkaampi, koska se ei tuota lämpöä, vaan siirtää ulkoilman sisäenergiaa lämpönä sisälle. Kylmässä lämpövarastossa (ulkoilma, T_2) on sisäenergiaa, josta lämpöpumppu nimensä mukaisesti pumppaa osan lämpimään lämpövarastoon (sisäilma, T_1).¹⁵

Jääkaapin ja lämpöpumpun hyötysuhde on lämpökerroin COP (*Coefficient of Performance*).

15. Tässä kannattaa varoa sanojaan; ei ole olemassa mitään “ulkoilmassa olevaa lämpöä”, jota voisi pumpata, sillä lämpö on vain yksi siirtyvän energian muoto.

3.20 Entropia ja Termodynamiikan 2. pääsääntö (TD2)

Termodynamiikan 2. pääsääntö voidaan esittää monin ekvivalentein tavoin. Muutamissa niistä on viittaus lämpövoimakoneeseen.

Clausius:	On mahdotonta tehdä konetta, joka toimii syklisesti, ja pelkästään siirtää lämpöä kylmästä kuumaan
Kelvin ja Planck:	On mahdotonta tehdä konetta, joka toimii syklisesti, ja pelkästään ottaa lämpöä ja muuttaa sen kaiken työksi.
Carathéodory:	Jokaisen adiabaattisesti suljetun tilan ympäristössä on tiloja, joihin tästä tilasta ei voi päästä.

Käytän useimmiten muistisääntöä, joka ei ole kovin täsmällinen, mutta ainakin se on lyhyt:

Suljetun systeemin entropia ei pienene.

Tähän voisi lisätä "spontaaneissa prosesseissa", mutta se ei toisi mitään lisäarvoa, koska kaikki mitä suljetussa systeemissä tapahtuu on spontaania. Joissakin tilanteissa on hyödyllistä käyttää muotoa

Kokonaisentropia ei pienene spontaaneissa prosesseissa.

Kokonaisentropiaksi voi käsittää maailmankaikkeuden entropian, tai hieman käytännöllisemmin esimerkiksi systeemin ja lämpökylvyn yhteenlasketun entropian. Clausius määritteli entropiaeron seuraavalla tavalla:

Clausiuksen epäyhtälö (*Clausius inequality*)

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (101)$$

missä yhtäsuuruus pätee reversiibelille lämmönsiirrolle.

Termodynamiikka on syntyjään makroskooppisten systeemien teoria, ja termodynamiikan 2. pääsäännön mukaan, Planckin sanoin, on mahdotonta tehdä pelkästään lämpöä työksi muuttava kone, eli ns. *toisen lajin ikiliikkuja* on mahdoton.¹⁶ Makroskooppisesti termodynamiikan 2. pääsääntö on ehdoton, sen ei ole koskaan havaittu rikkoutuvan.

Päteekö 2. pääsääntö mikroskooppisiin ilmiöihin? Einsteinin mielestä *fluktuaatiot*, eli pienet spontaanit muutokset systeemissä, voivat hetkellisesti pienentää entropiaa, mutta näistäkään ei voi koota toisen lajin ikiliikkujaa. 90-luvulla kehitettyjen fluktuaatioteoreemojen perusteella

16. Ensimmäisen lajin ikiliikkuja rikkoo energian säilymlakia.

on kehitetty ns. stokastinen termodynamiikka, joka soveltuu myös nanomittakaavan ilmiöihin. Stokastisen termodynamiikan käytön leviäminen laajalle lyhyessä ajassa on johtanut myös erimielisyyksiin tulosten tulkinnasta.¹⁷

Ennen kuin käsitellään tarkemmin entropian laskemista vilkaistaan, miten reversiibelin prosessin kaavaa

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (102)$$

voisi perustella ilman viittausta lämpövoimakoneisiin.

Entropian lausekkeen perustelua

Työ ja lämpö riippuvat tiestä, toisin sanoen niiden infinitesimaaliset muutokset δW ja δQ ovat epäeksakteja differentiaaleja. Joskus epäeksaktista differentiaalista voi tehdä eksaktin, jos on olemassa ns. **integroiva tekijä** (*integrating factor*).

Esim. Epäeksaktin differentiaalin

$$\delta g = 3y^2 dx + 2xy dy \quad (103)$$

integroiva tekijä on x^3 , koska

$$x^3 \delta g = 3x^2 y^2 dx + 2x^3 y dy = d(x^3 y^2) , \quad (104)$$

ts. $x^3 \delta g$ on suureen $x^3 y^2$ eksakti differentiaali.

Tiedämme jo, että reversiibelissä prosessissa työlle (P, V) -systeemissä pätee $\delta W_{\text{rev}} = -PdV$, joten $\delta W_{\text{rev}}/P = -dV$. Koska dV on eksakti differentiaali, on $1/P$ tässä integroiva tekijä.¹⁸

Tästä herää seuraava kysymys:

Onko olemassa integroivaa tekijää, jolla δQ_{rev} :sta saadaan eksakti differentiaali?

Tämä olisi merkittävä löytö, koska integroiva tekijä johtaisi uuden tilamuuttujan, entropian S , olemassaoloon. Eksakti differentiaali liittyy tilamuuttujaan, koska prosessissa tasapainotilojen välillä $A \rightarrow B$

$$\int_A^B dS = S_B - S_A , \quad (105)$$

joten tasapainotiloilla A ja B on oltava hyvin määritelty entropia - juuri tätä tarkoitetaan nimittämällä entropiaa tilamuuttujaksi.

17. Paljon huomiota on saanut artikkeli *Experimental Demonstration of Violations of the Second Law of Thermodynamics for Small Systems and Short Time Scales* (Wang *et al.*, Phys. Rev. Lett. 89, 050601 (2002)). Kirjoittajina ovat flukтуаatioteoreemastaan tutut Debra Sears ja Denis Evans. Tulosten tulkinnasta käydään yhä keskustelua, eli onko oikeasti todistettu, ettei termodynamiikan 2. pääsääntö aina päde?

18. Tilavuus V on jo keksitty, ei kannata pesettää frakkia Nobelin juhliin.

Jos lämpöön liittyvä tilasuure, entropia, on olemassa, niin sen pitäisi löytyä myös yksiatomisesta ideaalikaasusta kolmessa ulottuvuudessa. Käytettävissä on seuraavat tiedot:

$$(i) \quad PV = Nk_B T \quad (106)$$

$$(ii) \quad U = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (107)$$

$$(iii) \quad \delta W_{\text{rev}} = -PdV \quad (108)$$

$$(iv) \quad dU = \delta W_{\text{rev}} + \delta Q_{\text{rev}} \quad \text{TD1} . \quad (109)$$

Entropia liittyy lämpöön, joten tarkastellaan reversiibeliä lämmön siirtoa ideaalikaasuun,

$$\delta Q_{\text{rev}} = dU - \delta W_{\text{rev}} = \frac{3}{2} Nk_B dT + Nk_B T \frac{dV}{V}. \quad (110)$$

Hiukan tuumimalla huomaa, että yhtälö kannattaa jakaa puolittain T :llä,

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{3}{2} Nk_B \frac{dT}{T} + Nk_B \frac{dV}{V}. \quad (111)$$

Integroidaan yhtälön molemmat puolet tasapainotilasta A tasapainotilaan B ¹⁹,

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{3}{2} Nk_B \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} + Nk_B \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} \quad (112)$$

$$= \frac{3}{2} Nk_B \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + Nk_B \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right). \quad (113)$$

Oikean puolen lauseke sisältää pelkkiä tilamuuttujia, joten *vasemman puolen integraali ei riipu tiestä*. Löysimme kaivatun integroivan tekijän, se on $1/T$.

Entropia (*entropy*)

Kahden tasapainotilan välinen entropiaero on

$$S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (115)$$

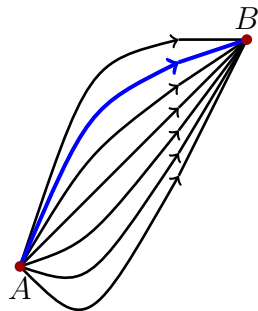
Entropiaero määritellään reversiibeliä reittiä pitkin tehdyn lämmönsiirron avulla. Näin saatava entropiaero on yksikäsitteinen.

Määritelmässä käytetty reversiibeli prosessi ei rajoita entropian käyttökelpoisuutta: koska entropia on tilamuuttuja, on täysin yhdentekevää, onko *todellinen* prosessi reversiibeli vai irreversiibeli. Jos kuviteltu reversiibeli prosessi vie systeemin tasapainotilasta A tasapainotilaan B , niin *kaikkien tilojen A ja B välillä tapahtuvien prosessien aiheuttama entropian muutos*

19. Tasapaino tarkoittaa tässä termodynaamista tasapainoa, hiukan lyhyempi sana voitti.

on täsmälleen sama. Me vain osaamme laskea entropian muutoksia reversiibelissä prosessissa. Entropiaeron määrittystä varten pitää siis vain löytää *jokin* reversiibeli prosessi tasapainotilojen välillä.

Kaavamaisesti tilanne on tämä. Alla olevassa kuvassa sininen prosessi on reversiibeli, ja entropian muutos $S_B - S_A$ tilojen A ja B välillä lasketaan käyttäen sitä. Kaikki muut prosessit ovat irreversiibeileitä, mutta entropian muutos on niissäkin sama $S_B - S_A$.



Lisätietoa: Born-Haber sykli

Kemiassa käytetään samaa periaatetta, kun halutaan selvittää *entalpian* muutos ionikaasun muodostaessa ionikiteen; tulos on yhdisteen hilaenergia. Hilaenergia ei ole suoraan mitattavissa, mutta Born ja Haber kehittivät vuonna 1919 syklisen reaktion, ns. *Born-Haber syklin*, jossa prosessi alkutilasta lopputilaan esitetään viiden välivaiheen kautta,

$$\Delta H_{\text{Born-Haber-sykli}} = \Delta H_{5\text{-vaiheinen prosessi}} + \text{hilaenergia} = 0 . \quad (116)$$

Kunkin viiden vaiheen entalpiamuutos voidaan erikseen mitata, joten hilaenergia voidaan määrittää.

Lisätietoa: Entropian käsitteen yleistys

Entropian käsite jää näissä luennoissa lämpövoimakoneiden ja ideaalikaasun varaan. Tästä oli huolissaan Constantin Carathéodory, Saksassa vaikuttanut kreikkalainen *matemaatikko*, joka v. 1909 päätyi ns. *aksiomaattiseen termodynamiikkaan*. Hän perusteli entropian ja lämpötilan matemaattisista lähtökohdista. Hän myös päätyi termodynamiikan 2. pääsääntöön, tosin kiusallisen puutteen kera: joko entropia ei koskaan pienene adiabaattisissa prosesseissa tai se ei koskaan kasva. Kumpi on oikein, jää kokeilun varaan; jo yhden mittauksen tulos riittää. Oleellinen osa aksiomatiikkaa on periaate adiabaattisesta saavutettavuudesta: "Jokaisen tasapainotilan lähellä on tasapainotiloja, joita tästä tilasta ei voi saavuttaa adiabaattisella prosessilla."

Tästä jatkoivat vuonna 1999 Lieb ja Yngvason ²⁰. Enää entropian selittämiseen ei tarvittu lämpötilaa eikä lämpöä, ainoastaan luokittelu $X \prec Y$, "X edeltää (*precedes*) Y:tä", eli Y on adiabaattisesti saavutettavissa X :stä, ja muutamia luontevia vaatimuksia tälle järjestykselle. Silloin on olemassa entropiaksi kutsuttu funktio S , jolle

$$X \prec Y \text{ jos ja vain jos } S(X) \leq S(Y) .$$

Adiabaattinen saavutettavuus ei rajoita prosesseja niin paljon kuin voisi kuvitella. Physics Today -lehden artikkelissa (Phys. Today 53(4), 32 (2000)) on kuvasarja, jossa gorilla ruttaa tasapainosysteemin uuteen uskoon ja

20. Lieb, E. H.; Yngvason, J. "The Physics and Mathematics of the Second Law of Thermodynamics". Physics Reports. 310 (1): 1–96. (1999) ; ArXiv:cond-mat/9708200.

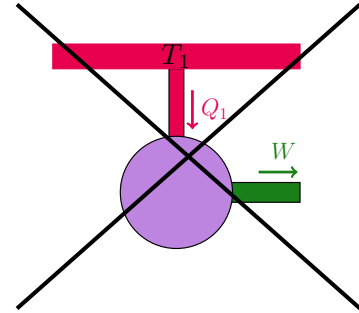
lopulta rauhoittuu. Prosessi tasapainotilasta toiseen voi olla hyvinkin brutaali ja silti adiabaattinen. Entropian additiivisuus, se että yhdistelmän entropia on $S(X, Y) = S(X) + S(Y)$, on merkittävä, koska jos $X \prec X'$ ja $Y \prec Y'$, niin $S(X) + S(Y) \leq S(X') + S(Y')$: jos tunnetaan osien entropiat, niin voidaan päätellä onko jokin esitetty prosessi mahdollinen - mukaan lukien gorillaprosessit. Additiivisuuden ohella toinen tärkeä ominaisuus on ekstensiivisyys, eli $S(\lambda X) = \lambda S(X)$.

3.20.1 Carnot'n Sykliä Käyttävien Koneiden Hyötysuhde

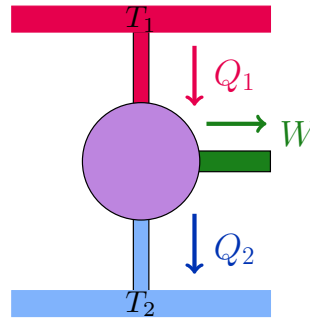
Oikealla olevassa kuvassa esitetty kone on **mahdoton**. Koneen $Q_2 = 0$ ja hyötysuhde olisi

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1, \quad (117)$$

ts. kaikki otettu lämpö muuttuisi työksi, ts. $W = Q_1$. Energian säilymislain mukaan tämä olisi mahdollista, joten kyseessä ei ole 1. lajin ikiliikkuja. Laite rikkoo termodynamiikan 2. pääsääntöä eli entropian kasvun lakia, eli kyseessä olisi 2. lajin ikiliikkuja. Jos tällaista konetta esittää missään vastauksessa, se kertoo heti ettei vastaa-ja ole lainkaan ymmärtänyt entropian merkitystä!



Palataan todelliseen Carnot'n koneen tapaukseen,

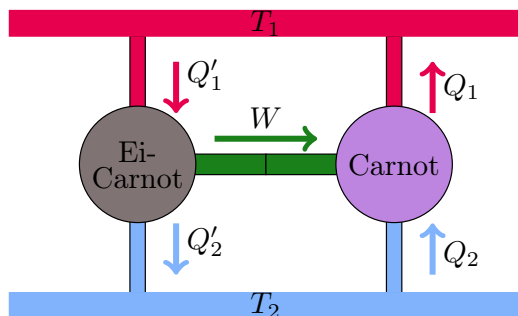


Väite: Carnot'n koneen hyötysuhde on suurin mahdollinen

Todistus. Oletetaan, että jonkin irreversiibelin koneen hyötysuhde on suurempi kuin Carnot'n koneen,

$$\eta_{\text{irrev}} > \eta_{\text{Carnot}} \Leftrightarrow \frac{W}{Q'_1} > \frac{W}{Q_1} \Rightarrow Q'_1 < Q_1, \quad (118)$$

eli irreversiibeli kone tuottaisi saman työn ottamalla vähemmän lämpöä kuumasta varastosta. Carnot'n kone on reversiibeli, joten se voi pyöriä kummin päin vain. Todistetaan väite kytke-
mällä irreversiibeli kone Carnot'n koneeseen niin, että kaikki edellisen tuottama työ käytetään Carnot'n koneessa:



Nyt ainoastaan Carnot'n koneen suunta on vaihtunut ja se toimii lämpöpumppuna, joka työntää kuumaan varastoon lämpöä määrän Q_1 . Hyötysuhteille saatu tulos on voimassa, joten Carnot'n kone siirtää kuumaan varastoon enemmän lämpöä kuin irreversiibeli kone sieltä ottaa, joten koneiden yhdistelmä pelkästään siirtää syklisesti lämpöä kylmästä kuumaan. Tämä on ristiriidassa 2. pääsäännön kanssa, joten millään koneella ei voi olla suurempi hyötysuhde kuin Carnot'n koneella. \square

Carnot'n koneen hyötysuhde lämpötilojen avulla

Jos vakiolämpöisestä varastosta ottaa lämmön Q , niin Clausiuksen epäyhtälön voi kirjoittaa muotoon

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}. \quad (119)$$

Yhtäsuuruus pätee reversiibelille lämmönsiirrolle,

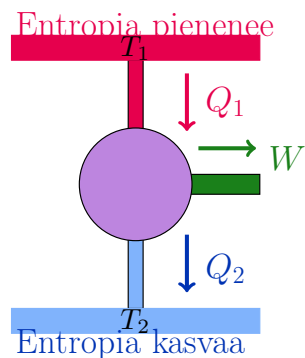
$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (120)$$

Carnot'n koneen tapauksessa kuumasta varastosta T_1 otetaan reversiibelisti lämpö Q_1 , joten varaston entropia pienenee, entropian muutos on

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1}. \quad (121)$$

Vastaavasti kylmän varaston (lämpötila T_2) entropia kasvaa, muutos on

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2}. \quad (122)$$



Termodynamiikan toisen pääsäännön mukaan kokonaisentropia ei pienene,

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \Leftrightarrow \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{TD2}), \quad (123)$$

joten koneen hyötysuhde on

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (124)$$

Carnot'n kone toimii reversiibelisti, joten sille pätee yhtäsuuruus (ja kuten edellä todistettiin, on Carnot'n koneen hyötysuhde suurin mahdollinen), joten

Carnot'n koneen hyötysuhde

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad T_1 \geq T_2. \quad (126)$$

Hyötysuhteen yläraja saavutetaan kun kokonaisentropia ei muutu syklin aikana. Koska kokonaisentropia ei voi pienentyä, on kuumassa varastossa pienevä entropia kompensoitava kasvattamalla kylmän varaston entropiaa saman verran, kuten Carnot'n kone tekee, tai enemmän. Kylmään varastoon siirrettävää "hukkalämpöä" Q_2 ei saa puristettua nolnaan. Koska kylmä varasto ei koskaan ole absoluuttisessa nolapisteessä, on $1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$.

Kootaan muutamia tuloksia:

Lämpövoimakoneen, jääkaapin ja lämpöpumpun hyötysuhteiden ehdottomat rajat

Kun $T_1 > T_2$ ja lämpötilaero $\Delta T := T_1 - T_2$, niin

$$\text{lämpövoimakone:} \quad \eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\Delta T}{T_1} \quad (130)$$

$$\text{Jääkaappi:} \quad \text{COP} = \eta \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{T_2}{\Delta T} \quad (131)$$

$$\text{Lämpöpumppu:} \quad \text{COP} = \eta \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{T_1}{\Delta T} = \frac{T_2 + \Delta T}{\Delta T} = 1 + \frac{T_2}{\Delta T}. \quad (132)$$

Hyötysuhteen rajat pätevät **kaikille mahdollisille lämpövoimakoneille, jääkaapeille ja lämpöpumpuille**, yhtäsuuruudet pätevät reversiibleitä prosesseja (Carnot'n sykliä) käyttäville koneille.

Lämpöpumpun hyötysuhteen yläraja on Carnot'n sykliä käyttävä pumppu. Tämän voi päätellä siitä, että jos kuumen lämpövaraston lämpötilaa T_1 pitää yllä Carnot'ta paremmalla lämpöpumpulla, niin varastojen väliin voi kytkeä Carnot'n lämpövoimakoneen, ja lopputulos on se, että kytketyt koneet nettona pelkästään ottavat lämpöä ja tekevät työtä - tämä on vastoin termodynamiikan 2. pääsääntöä.

Lämpöpumpun hyötysuhteen voi laskea entropian avulla. Lämpimän varaston entropia kasvaa, muutos on reversiibelissä lämmönsiirrossa

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1}, \quad (133)$$

ja kylmän pienenee, muutos on

$$\Delta S_2 = -\frac{Q_2}{T_2}, \quad (134)$$

joten

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \quad (\text{TD2}) \quad (135)$$

$$\Leftrightarrow \frac{Q_1}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2} \Leftrightarrow \frac{Q_1}{Q_2} \geq \frac{T_1}{T_2} \Leftrightarrow \frac{Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_2}{T_1}, \quad (136)$$

joten lämpöpumpun hyötysuhde (COP) on

$$\eta = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{1 - \frac{Q_2}{Q_1}} \leq \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}. \quad (137)$$

Lämpötilaero $\Delta T = T_1 - T_2$ vaikuttaa hyötysuhteisiin:

- Lämpövoimakoneelle on edullisinta pitää lämpötilaero mahdollisimman suurena ja kylmä varasto mahdollisimman kylmänä. Jos kylmän varaston lämpötila on $T_2 = 6^\circ\text{C} = 279,15\text{ K}$ ja kuuman $T_1 = 20^\circ\text{C} = 293,15\text{ K}$, niin lämpövoimakoneen hyötysuhde on

$$\eta \leq \frac{\Delta T}{T_1} = \frac{293,15 - 279,15}{293,15} = 0,0478. \quad (138)$$

Näin pienellä lämpötilaerolla toimiva lämpövoimakone on melko huono. Silti, jos joku kehuu koneensa toimivan näissä olosuhteissa 5%:n hyötysuhteella, niin hän joko huijaa tai ei vain osaa laskea tai mitata hyötysuhdetta.

- Jääkaapille on edullisinta pitää lämpötilaero mahdollisimman pienenä. Jos jääkaapin lämpötila on $T_2 = 6^\circ\text{C} = 279,15\text{ K}$ ja ympäröivän tilan $T_1 = 20^\circ\text{C} = 293,15\text{ K}$, niin hyötysuhde on

$$\eta \leq \frac{T_2}{\Delta T} = \frac{279,15}{293,15 - 279,15} = 19,94. \quad (139)$$

Jos ympäröivä tila on pari astetta viileämpi, $T_1 = 18^\circ\text{C} = 291,15\text{ K}$, on

$$\eta \leq \frac{279,15}{291,15 - 279,15} = 23,26, \quad (140)$$

joten hyötysuhteen yläraja on hieman suurempi. Mitä pienemmäksi lämpötilaeroa kuitetaan, sitä korkeammalle hyötysuhteen ehdoton yläraja nousee. Karkeasti ottaen, jos ei tarvitse viilentää paljon, niin sen voi tehdä paremmalla hyötysuhteella.

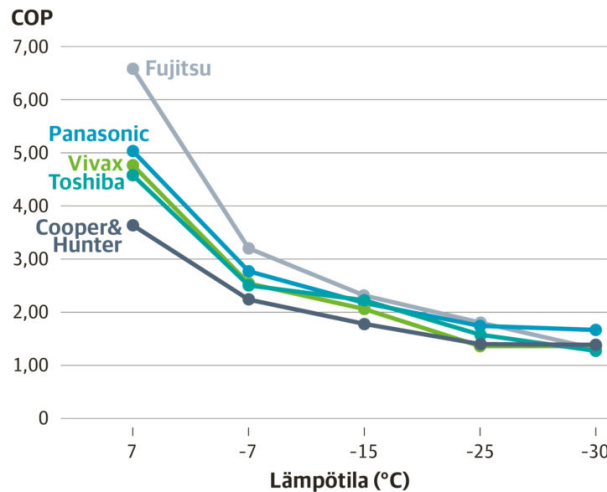
- Lämpöpumpun hyötysuhde (COP) on

$$COP \leq 1 + \frac{T_2}{\Delta T} , \quad (141)$$

joten COP voi parantua lämpötilaeron pienetessä. Hyvin kylmällä säällä COP on vain hiukan yli 1, eikä lämpöpumppu ei ole suoraa sähkölämmitystä parempi. Jos ulkona on $T_2 = 260 \text{ K}$ ($-13,5 \text{ }^\circ\text{C}$) ja sisällä $T_1 = 293 \text{ K}$ ($19,85 \text{ }^\circ\text{C}$), niin

$$COP \leq 1 + \frac{260}{293 - 260} = 8,88 , \quad (142)$$

joten 1 kW sähköä voi tuottaa enintään 8,88 kW lämpöä.²¹ Todellisuudessa lämpöpumppujen COP jää melko paljon tämän alle. Mikäli hyötysuhteesta on saatavilla vain yksi ainoa sitä kuvaava arvo, niin lämmityskauden lämpökerroin SCOP (*Seasonal Coefficient of Performance*) antaa COP:tä paremman kuvan, koska COP annetaan yleensä vain lämpötilassa $7 \text{ }^\circ\text{C}$.



Kuva 2: Testituloksia: vuoden 2019 ilmalämpöpumppujen COP lämpötilan funktiona.²³

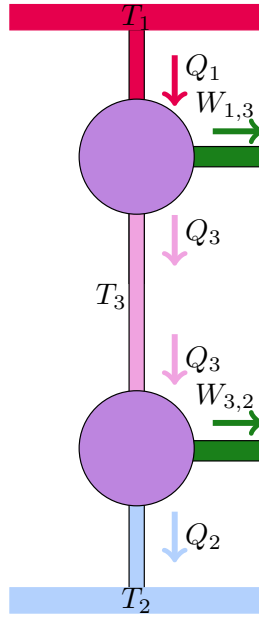
Jos käytetään sisälämpötilana $T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, niin Fujitsun käyrä on melko tarkkaan 0,3 kertaa Carnot'n COP.

21. Carnot'n lämpövoimakoneen ja lämpöpumpun hyötysuhteet ovat toistensa käänteislukuja, joten samoissa olosuhteissa toimivan lämpövoimakoneelle $\eta \leq 1/8.88 = 0,113$.

23. <https://rakennusmaailma.fi/tm-vertailu-viisi-uutta-9-sarjalaista-ilmalampopumppua/>

Kaksi Carnot'n konetta peräkkäin

Carnot'n koneita voi panna kaksi peräkkäin siten, että ensimmäisen hukkalämpö Q_3 syötetään toiseen koneeseen. Välilämpötila T_3 pysyy vakiona, koska lämpöä tulee ja lähtee saman verran, joten sitäkin voi ajatella lämpövarastona.



Ensimmäinen kone käyttää lämpövarastoja 1 ja 3 hyötysuhteella

$$\eta_{1,3} = 1 - \frac{Q_3}{Q_1}, \quad (143)$$

ja toinen varastoja 3 ja 2 hyötysuhteella

$$\eta_{3,2} = 1 - \frac{Q_2}{Q_3}. \quad (144)$$

Merkitään koneiden tekemiä töitä $W_{1,3}$ ja $W_{3,2}$. Kaksoiskoneen hyötysuhde on (mitä saadaan (työ) per mistä maksetaan (lämpö Q_1))

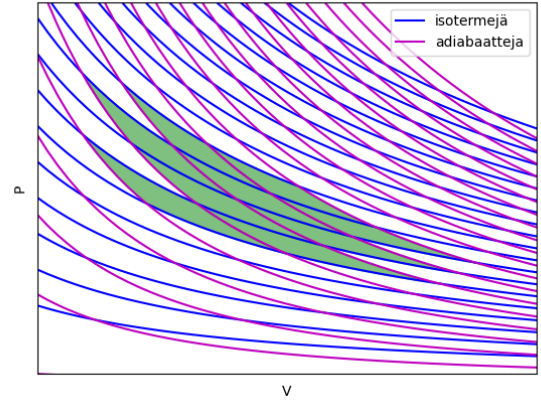
$$\eta_{1,3+3,2} = \frac{W_{1,3} + W_{3,2}}{Q_1} = \frac{(Q_1 - Q_3) + (Q_3 - Q_2)}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \eta_{1,2}. \quad (145)$$

Ketjutettujen Carnot'n koneiden yhdistetty hyötysuhde on sama kuin yhden Carnot'n koneen, joka toimii lämpötilojen T_1 ja T_2 välissä. Lyhyesti sanottuna, yhdistämällä kaksi Carnot'n konetta saadaan Carnot'n kone.

Tulos on hyödyllinen siksi, että sen mukaan

Mielivaltainen reversiibeli sykli saadaan yhdistämällä Carnot'n syklejä.

Kuvassa vihreällä väritetyn alueen reuna on yksi iso sykli, joka on jaettu 9 Carnot'n sykliksi. Carnot'n syklien väliset rajat voi pyyhkiä pois edellä saadun tuloksen perusteella. Tihentämällä isotermejä ja adiabaatteja saadaan lopulta täysin sileä reunakäyrä. Jos piirrät mielivaltaisen silmukan $P-V$ -tasossa ja määrittelet syklin kiertosuunnan, niin voit aina jakaa sen Carnot'n sykleiksi (tarvittaessa mikroskooppisen pieniksi).



Carnot'n koneen hyötysuhde Kelvinin päättelemänä

Carnot'n koneen hyötysuhde riippuu vain lämpövarastojen lämpötiloista, joten

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - f(T_1, T_2) , \quad (146)$$

missä f on jokin lämpötilojen funktio. Funktion f täytyy toteuttaa seuraava ehto:

$$f(T_1, T_2) = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_3} \frac{Q_3}{Q_1} = f(T_3, T_2) f(T_1, T_3) \quad (147)$$

$$\Leftrightarrow f(T_3, T_2) = \frac{f(T_1, T_2)}{f(T_1, T_3)} . \quad (148)$$

Lämpötilan T_1 pitää kumoutua yhtälön oikealta puolelta, joten se voi esiintyä vain tulossa. Otetaan vielä toinen tuntematon funktio ϕ ,

$$f(T_3, T_2) = \frac{\cancel{\phi(T_1)}\phi(T_2)}{\cancel{\phi(T_1)}\phi(T_3)} = \frac{\phi(T_2)}{\phi(T_3)} . \quad (149)$$

Kelvin päätti *määritellä absoluuttisen lämpötilan* niin, että funktio ϕ on yksinkertaisin mahdollinen, eli

$$\phi(T) = T , \quad (150)$$

jolloin Carnot'n koneen hyötysuhde on tuttu

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - f(T_2, T_1) = 1 - \frac{T_1}{T_2} . \quad (151)$$

Absoluuttisen lämpötilan määritelmästä seuraa myös, että Carnot-syklin aikana entropian muutos on (ks. yhtälö (123))

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{Carnot-syklin aikana} , \quad (152)$$

eli Carnot'n kone toimii reversiibelisti. Kelvinin absoluuttinen lämpötila ja Carnot'n kone ovat täysin sopuosinnussa. Mutta onko ideaalikaasun tilayhtälössä käytetty T sama kuin absoluuttinen lämpötila? Tähän kysymykseen vastataan seuraavaksi.

Absoluuttinen (termodynaaminen) lämpötila vs. ideaalikaasulämpötila

Ideaalikaasun tilayhtälö määrittelee ideaalikaasulämpötilan, merkitään sitä hetkeksi alaviitteellä id ,

$$T_{id} = \frac{PV}{nR} = \frac{PV}{Nk_B} . \quad (153)$$

Mikä takaa, että Kelvinin käyttöön ottama absoluuttinen lämpötila on sama kuin ideaalikaasulämpötila? Vastaus löytyy Carnot'n koneen hyötysuhteen avulla. Hyötysuhde riippuu vain lämpövarastojen lämpötiloista. Käyttäen absoluuttisia lämpötiloja, lämpövarastojen $T_1 > T_2$ välissä toimivan Carnot'n koneen hyötysuhde on

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_1}{T_2} . \quad (154)$$

Toisaalta Carnot'n koneen voi rakentaa myös ideaalikaasusyklinä, jonka hyötysuhteeksi saataisiin ideaalikaasulämpötilojen avulla

$$\eta = 1 - \frac{T_{1,id}}{T_{2,id}} , \quad (155)$$

missä lämpötila on ideaalikaasulämpötila. Vertaamalla hyötysuhteita tullaan johtopäätökseen, että ideaalikaasulämpötila on sama kuin absoluuttinen lämpötila.

3.20.2 Entropiatermi Termodynamiikan 1. Pääsäännössä

Termodynamiikan 1. pääsäännön mukaan

$$dU = \delta Q + \delta W , \quad (156)$$

missä yhtälön oikealla puolella on mielivaltaisessa prosessissa siirtyvä lämpö ja työ. Yhtälö pätee myös reversiibeille prosesseille, toisin sanoen

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}} . \quad (157)$$

Clausiuksen mukaan

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \Leftrightarrow \delta Q_{\text{rev}} = TdS , \quad (158)$$

ja P, V -systemissä reversiibeli työ on $\delta W_{\text{rev}} = -PdV$, joten

Termodynamiikan 1. pääsääntö (differentiaalimuodossa),

$$dU = TdS - PdV . \quad (160)$$

Sisäenergia U on ekstensiivinen ja lämpötila T on intensiivinen, joten entropia on ekstensiivinen (skaalautuu systeemin koon mukaan).

Lisäämme yhtälöön myöhemmin termejä, jotka ottavat huomioon muuttuvan hiukkasluvun ja kemiallisen potentiaalin, tarvittaessa myös magnetoituman ja magneettikentän.

Yhtälö (160) on voimassa kaikille tasapainotiloille ja reversiibeille prosesseille, muttei irreversiibeille prosesseille. Joissakin lähteissä esitetään virheellisesti, että yhtälö olisi voimassa myös irreversiibeille prosesseille, koska siinä esiintyy vain tilamuuttujia. Koska yhtälössä on pelkkiä tilamuuttujia, voi sitä käyttää laskettaessa suureiden muutoksia termodynaamisten tasapainotilojen välillä, jos tilojen välillä on olemassa reversiibeli prosessi.

Jos systeemissä tapahtuu irreversiibeli prosessi, on se siirtymässä kohti termodynaamista tasapainoa, ja irreversiibelissä prosessissa syntyvä entropia täytyy lisätä yhtälöön (ks. kappale 3.22.3). Lisäksi on syytä varoittaa, ettei irreversiibeissä prosesseissa $-PdV$ ole työtä, eikä TdS lämpöä!

Kaasun vapaa laajeneminen laatikossa

On helppo kuvitella laajeneva systeemi, joka ei tee työtä ($\delta W = 0$), ja adiabaattinen prosessi ($\delta Q = 0$), jossa entropia kasvaa. Kaasun vapaa laajeneminen on molempia: tyhjiöön laajeneva kaasu ei tee työtä eikä lämpöä siirry, joten sisäenergian muutos on $dU = 0$. Laajenemisen on myös irreversiibeli prosessi, jonka aikana entropia kasvaa. Jos kaasun laajeneminen tapahtuu laatikossa, ovat sekä alku- että lopputila termodynaamisia tasapainotiloja, ja kaavaa $dU = TdS - PdV$ voi käyttää alku- ja lopputilan välillä käyttäen *reversiibeliä* reittiä. Kuvittele esim. tilanne, jossa laatikon toisella puolella on kaasua ja toisella puolella tyhjiö, välissä on seinä. Väliseinä poistetaan, jolloin kaasu purkautuu räjähdysmäisesti täyttämään koko laatikon. Kuten voit kuvitella, ei kaasun paine tai lämpötila ole räjähdysten aikana sama kaikkialla. Alussa ja lopussa kaasu on termodynaamisessa tasapainossa, ja koska entropia on tilasuure, on sillä alussa ja lopussa tietty arvo. On olemassa reversiibeli prosessi, jossa kaasu laajenee yhdeltä puoliskolta koko laatikkoon, ja *siksi* voimme laskea entropian muutoksen integroimalla kaavaa $dU = TdS - PdV = 0 \Leftrightarrow dS = \frac{P}{T}dV$.

3.20.3 Konjugaattiparit ja Riippumattomien Muuttujien Valinta

Mekaniikassa työ on voima kertaa siirtymä. Termodynamiikassa tämä yleistetään, energia on yleistetty voima kertaa yleistetty siirtymä, jotka esiintyvät **konjugaattipareina**. Konjugaattipareissa yleistetty voima on intensiivinen ja yleistetty siirtymä on ekstensiivinen. Konjugaattiparin tulolla on energian laatu, ja energian lausekkeissa (sisäenergia ja myöhemmin käsiteltävät vapaat energiat) konjugaattipari esiintyy aina yhdessä, esim. sisäenergiassa $dU = -PdV + TdS$.

Taulukossa on muutamia tavallisimpia konjugaattipareja.

Yleistetty voima Intensiivinen	Yleistetty siirtymä Ekstensiivinen
paine P	tilavuus V
lämpötila T	entropia S
magneettivuon tiheys B	magnetoituma M
hiukkasluku N	kemiallinen potentiaali μ

Riippumattomaksi muuttujaksi saa valita vain toisen konjugaattiparin jäsenistä.

Käänteisesimerkki: Jos olettaisi esim. sekä paineen että tilavuuden riippumattomiksi muuttujiksi, niin kokoonpuristuvuutta ei voisi lainkaan määritellä, sillä esim. derivaatta $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ olisi mitä sattuu. Paine-ero ajaa tilavuuden muutosta, ja näiden tulo kertoo paljonko työtä tehdään, mutta jos paine ja tilavuus voisivat muuttua vapaasti, ei energia säilyisi. Jos vastaavasti mekaniikassa sekä kappaleeseen kohdistuva voima että kappaleen siirtymä olisivat riippumattomia muuttujia, ei energia säilyisi.

3.20.4 Ideaalikaasun Entropian Ekstensiivisyys

Johdimme edellä yksiatomisen ideaalikaasun entropiaeron $S_A - S_B$ lausekkeen, ja ensimmäinen tehtävä on varmistaa, että saatu ideaalikaasun entropia on ekstensiivinen.

Kaavasta (113) seuraa

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{3}{2} N k_B \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + N k_B \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (161)$$

$$= N k_B \ln \left(\frac{V_B T_B^{3/2}}{V_A T_A^{3/2}} \right), \quad (162)$$

joten tipauttamalla pois indeksi B (se on mieliv. piste) ja korvaamalla A indeksillä 0 saadaan tulos²⁴

$$S = S_0 + N k_B \ln \left(\frac{V T^{3/2}}{V_0 T_0^{3/2}} \right), \quad S_0 = S(N, V_0, T_0). \quad (163)$$

Riippuvuus $N \ln V$ ei ole ekstensiivinen, mutta osoittautuu, että integrointivakio S_0 korjaa tilanteen. Myöhemmin johdetaan ideaalikaasun entropia kvanttimekaniikan avulla, tulos on

$$S = N k_B \left[\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T} \right)^{3/2} \right) \right] \quad (\text{Sackur-Tetrode}). \quad (164)$$

Tässä ei ole tuntemattomia vakioita, ja tulos on selvästi ekstensiivinen.²⁵ Vertailemalla saatuja entropian kaavoja selviää myös mitä S_0 on. Ei ihme ettei aiempi 1800-luvun termodynaamiikkaan perustuva laskumme antanut S_0 :aa, sehän sisältää Planckin vakion!

24. Tipauttamalla pois indeksi A ja korvaamalla B indeksillä 0 saadaan sama tulos. Logaritmin laskusäännöt!

25. Jos kaavaan (164) sijoittaa hiukkasluvuksi λN ja tilavuudeksi λV , tulee entropiaksi λS ($\lambda > 0$ mieliv.).

Jos ideaalikaasua otetaan kaksinkertainen määrä, niin entropian pitäisi kaksinkertaistua. Kaksinkertaistamisen voi kuitenkin saada aikaan kahdella eri tavalla, ja lopputuloksena on merkilinen tilanne. Palaamme tähän Gibbsin paradoksin yhteydessä.

3.20.5 Ideaalikaasun Entropia Lämpötilassa $T = 0$

Ideaalikaasulla on aivan oikea ja paha ongelma, joka liittyy termodynamiikan kolmanteen pääsääntöön. Aloitetaan ideaalikaasusta vakio-tilavuudessa V , joka on lämpötilassa $T = 0$, jolloin sen entropia on 3. pääsäännön mukaan $S(T = 0) = 0$. Lisäämällä kaasuun lämpöä reversiibelisti voimme lämmittää sen lämpötilaan T_0 , ja entropia lämpötilassa T_0 saadaan integroimalla,

$$S(T_0) - S(T = 0) = S(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_0^{T_0} \frac{C_V dT}{T}. \quad (165)$$

Ongelmana on se, että ideaalikaasun lämpökapasiteetti on vakio, $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$, joten

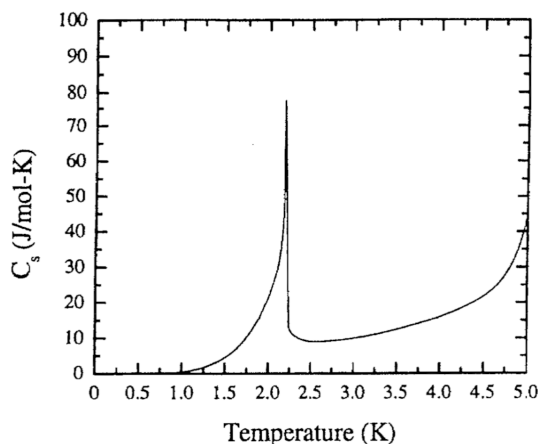
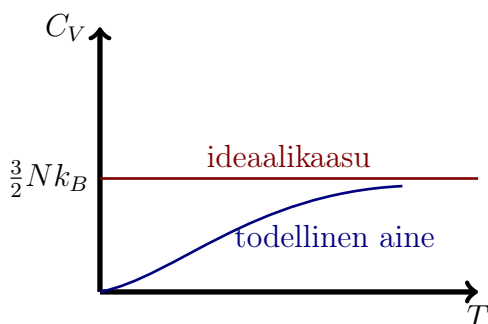
$$S(T_0) = C_V \int_0^{T_0} \frac{dT}{T} = C_V(\ln T_0 - \ln 0) = \infty \quad (\text{ideaalikaasu}), \quad (166)$$

eli *integraali ei suppene*. Ylemmän kaavan integraali on aivan oikein, se saatiin käyttämällä pelkkiä määritelmiä. Integraalin on pakko antaa äärellinen $S(T_0)$, joten vian täytyy olla C_V :ssä.

Johtopäätös: Ideaalikaasu ei ole järkevä malli kaasulle matalissa lämpötiloissa, eikä minkään todellisen aineen lämpökapasiteetti ei voi olla vakio:

$$C_V \rightarrow 0, \text{ kun } T \rightarrow 0 \quad \text{välttämätön ehto kaikille todellisille aineille.} \quad (167)$$

Vakio-tilavuuden sijasta lämmönsiirron voi tehdä vakio-paineessa. Todellisesta aineesta voi ottaa pois energiaa lämpönä sitä vähemmän, mitä lähempänä nolapistettä ollaan.



Ideaalikaasun ja todellisen aineen ominaislämpö kaavamaisesti esitettyinä.

Helium-4 kvanttinesteen ominaislämpö ²⁶. Kiinteän aineen ominaislämpö käyttäytyy yleensä kuten $C_V \propto T$ tai $C_V \propto T^3$ matalissa lämpötiloissa.

26. R. J. Donnelly ja C. F. Barenghi, *The Observed Properties of Liquid Helium at the Saturated Vapor Pressure*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 27, Nr 6, p. 1217-1274 (1998).

3.20.6 Prosessien Suunta

Termodynamiikan toinen pääsääntö antaa suunnan prosesseille, joissa entropia muuttuu:

Kokonaisentropia ei koskaan pienene.

Seuraavissa todistuksissa entropia on tavallaan katalyytti, joka ei näy viimeisissä kaavoissa, mutta joka antaa sitä ennen halutun epäyhtälön.

Lämpö virtaa kuumasta kylmään

Todistus. Otetaan eristetty systeemi, jossa on kaksi kappaletta eri lämpötiloissa. Olkoon A kappaleista kuumempi, $T_A > T_B$. Laitetaan kappaleet termiseen kontaktiin. Pidetään tilavuudet ja hiukkasmäärät vakioina, joten sisäenergian muutokset johtuvat vain lämmön siirtymisestä kappaleesta toiseen.²⁷ Sisäenergian muutokset liittyvät entropian muutoksiin,

$$dU_A = T_A dS_A \quad (168)$$

$$dU_B = T_B dS_B, \quad (169)$$

ja koska energia säilyy, on

$$dU_A + dU_B = 0 \Leftrightarrow dU_A = -dU_B \quad \text{TD1} . \quad (170)$$

Entropian muutos on

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{dU_A}{T_A} + \frac{-dU_A}{T_B} = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A \geq 0 \quad \text{TD2} . \quad (171)$$

Koska $T_A > T_B$, on ensimmäinen tekijä negatiivinen ja $dU_A \leq 0$, eli energiaa siirtyy A :sta B :hen, kuumasta kylmään. Tulos: lämpö virtaa kuumasta kylmään. \square

Edellä esitetyn todistuksen perusteella on ekvivalenttia sanoa "entropia ei koskaan pienene" tai "lämpö virtaa aina kuumasta kylmään". Esim. Linda Reichl²⁸ esittää termodynamiikan 2. pääsäännön sanoin "Heat flows spontaneously from high temperature to low temperature".

Todistus. Toinen tapa.

Pidetään tilavuudet ja hiukkasmäärät vakioina. Entropia on sisäenergian funktio, koska

$$dU = TdS - P \underbrace{dV}_{=0} \Leftrightarrow dS = \frac{1}{T} dU \Rightarrow S = S(U) . \quad (172)$$

27. Tässä energiaa siirtyy lämpönä, mutta lämmön tarkka suhde entropiaan tunnetaan vain reversiibelille prosessille. Yhtälön $dU = TdS$ sijasta pitäisi käyttää epäyhtälöä $\delta Q \leq TdS$, ja siksi on helpompaa tarkastella sisäenergian muutosta.

28. L. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*.

Kokonaisentropia on

$$S(U) = S_A(U_A) + S_B(U_B) = S_A(U_A) + S_B(U - U_A) , \quad (173)$$

joten entropian muutosnopeus on ²⁹

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A, N_A} \frac{dU_A}{dt} + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B, N_B} \frac{dU_B}{dt} , \quad (174)$$

ja koska

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A, N_A} = \frac{1}{T_A} , \quad \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B, N_B} = \frac{1}{T_B} , \quad (175)$$

niin entropian muutosnopeus on

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T_A} \frac{dU_A}{dt} + \frac{1}{T_B} \frac{dU_B}{dt} \geq 0 \quad \text{TD2} . \quad (176)$$

Lisäksi energia säilyy, joten

$$U_A + U_B = U = \text{vakio} \Rightarrow dU_B = -dU_A \quad \text{TD1} , \quad (177)$$

joten

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T_A} \frac{dU_A}{dt} - \frac{1}{T_B} \frac{dU_A}{dt} = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \frac{dU_A}{dt} \geq 0 \quad \text{TD2} , \quad (178)$$

ja koska $T_A > T_B$ on välttämättä $dU_A \leq 0$, joten kuumemman kappaleen sisäenergia pienenee ja kylmemmän kasvaa. Energia siirtyy kuumasta kylmään. \square

29. Termodynamiikassa ajan voi halutessaan ottaa mukaan kuviteltuna muutosnopeutena. Kuvittelun ajan voi kertoa mielivaltaisella vakiolla, joten aikaskaalasta ei ole mitään tietoa.

Suuremman paineen systeemi laajenee, pienemmän pienenee

Todistus. Laitetaan kaasua eristettyyn säiliöön, jossa on kaksi puoliskoja. Puoliskojen välillä on liikkuva, lämpöä läpäisevä väliseinä, paine toisella puolella on P_A , toisella P_B . Olkoon $P_A > P_B$. Eri puolilla olevien kaasujen ei tarvitse olla samaa kaasua, ne voivat olla myös sekoituskaasuja, esim. ilmaa. Oletetaan, että systeemi on termisessä tasapainossa, ts. kaikkialla on sama lämpötila T . Sisäenergian muutos kaasuissa on

$$dU_A = -P_A dV_A + T dS_A \quad (179)$$

$$dU_B = -P_B dV_B + T dS_B . \quad (180)$$

Kokonaistilavuus on vakio, $dV_B + dV_A = 0$, ja energia säilyy, $dU_A + dU_B = 0$ (TD1). Saadaan ehdot

$$-P_A dV_A + T dS_A - P_B dV_B + T dS_B = 0 \quad \text{TD1} \quad (181)$$

$$\Rightarrow dS = dS_A + dS_B = \frac{P_A dV_A + P_B dV_B}{T} \geq 0 \quad \text{TD2} \quad (182)$$

$$\Leftrightarrow P_A dV_A + P_B dV_B \geq 0 \Leftrightarrow (P_A - P_B) dV_A \geq 0 . \quad (183)$$

Koska $P_A > P_B$, niin $dV_A \geq 0$ ja $dV_B = -dV_A \leq 0$, joten suuremman paineen puolen tilavuus kasvaa ja pienemmän paineen puolen tilavuus pienenee. \square

Huomioita:

- Aika ei esiinny yhtälöissä, mutta halutessaan differentiaalinen dS voi kaavoissa korvata entropian muutosnopeudella dS/dt (ks. toinen todistus).
- Tulos saatiin yksinkertaisella entropiatarkastelulla, ilman että laskettiin seinää työntäviä voimia. Jos päätelmän tekee tarkastelemalla voimia, niin paine-eron vuoksi seinään kohdistuu suurempi voima suuremman paineen puolelta, joten seinä työntyy matalamman paineen suuntaan.
- Seinän läpi virtaa lämpöä. Jos näin ei olisi, eivät alunperin lämpötilassa T olevat kaasut pysyisi tässä lämpötilassa, vaan laajeneva kaasu jäähtyisi ja puristuva lämpeisi (positiivinen lämpölaajenemiskerroin).

Ensimmäinen huomio on sikäli mielenkiintoinen, että voi myös ajatella että pyrkimys entropian kasvuun synnyttää seinää liikuttavan voiman. Kun väliseinä päästetään liikkumaan, ei systeemin alkuperäinen tila ole enää mekaanisessa tasapainossa. Termodynaamisessa tasapainossa entropia on maksimissaan, joten pyrkimys maksimientropiaan pistää seinän liikkeelle.

Kuten huomaat, mukana on vähälle huomiolle jätetty ulkoinen vaikutus: jokin määrittelemätön tekijä pitää seinää paikallaan alkuperäisessä asemassaan. Kun tämä vaikutus poistuu, alkaa seinä liikkua kitkattomasti. Seinä saattaa liikkua räjähdysmäisen nopeasti ja se voi myös heilahtaa lopullisen tasapainoaseman ohi; periaatteessa seinän liike voi olla vaimeneva oskillaatio lopullisen tasapainoaseman ympärillä. Näitä yksityiskohtia ei tarvitse tietää, lopulta seinän liike pysähtyy ja systeemi päättyy termodynaamiseen tasapainoon.

Todistus. Toinen tapa:

Pidetään hiukasmäärät ja kokonaistilavuus vakioina, $V = V_A + V_B = \text{vakio}$. Sisäenergia säilyy, joten $U = U_A + U_B = \text{vakio}$, ja termisessä tasapainossa $T_A = T_B = T$. Sisäenergian muutos on

$$dU = TdS - PdV = 0 \Leftrightarrow dS = \frac{P}{T}dV := \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV, \quad (184)$$

joten $S = S(V)$ ja

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{P}{T}. \quad (185)$$

Kokonaisentropia on

$$S(V) = S_A(V_A) + S_B(V_B), \quad (186)$$

joten entropian muutosnopeus on

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A, N_A} \frac{dV_A}{dt} + \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B, N_B} \frac{dV_B}{dt}. \quad (187)$$

Sijoitetaan osittaisderivaatat ja käytetään ehtoa

$$\frac{dV_B}{dt} = -\frac{dV_A}{dt}. \quad (188)$$

Tuloksena on epäyhtälö

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{P_A}{T} - \frac{P_B}{T} \right) \frac{dV_A}{dt} \geq 0 \quad \text{TD2}, \quad (189)$$

josta seuraa sama tulos kuin edellä: suuremman paineen systeemin tilavuus kasvaa.

□

Kemiallista potentiaalia ei näissä luennoissa ole vielä käsitelty, mutta voidaan todistaa, että hiukkasia siirtyy aina korkeammasta kemiallisesta potentiaalista matalampaan.

3.20.7 Termodynaaminen Tasapaino on Kokonaisentropian Maksimi

Tarkastellaan suljettua systeemiä: energiaa ei siirry lämpönä eikä työnä systeemin ja ympäristön välillä. Mikään suljetussa systeemissä tapahtuva prosessi ei silloin voi muuttaa ympäristön entropiaa, joten kokonaisentropia on

$$S_{\text{kok}} = S + S_{\text{ympäristö}} , \quad (190)$$

missä S on systeemin entropia. Termodynamiikan 2. pääsäännön mukaan kokonaisentropia ei voi pienentyä, ja koska ympäristön entropia on nyt muuttumaton, voi suljetun systeemin entropia pysyä samana tai kasvaa. Suljetussa systeemissä voi siten tapahtua kahdenlaisia prosesseja:

- Jos suljetussa systeemissä tapahtuu **reversiibeli** prosessi, eli prosessi, jonka suunta on käännettävissä infinitesimaalisen pienellä muutoksella olosuhteisiin, niin sellaisessa prosessissa on välttämättä $\Delta S = 0$. Kokonaisentropian muutos on $\Delta S_{\text{kok}} = 0$.
- Jos suljetussa systeemissä tapahtuu **irreversiibeli** prosessi, niin entropia kasvaa, $\Delta S > 0$, ja kokonaisentropia kasvaa, $\Delta S_{\text{kok}} > 0$.

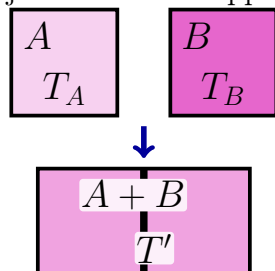
Johtopäätös on, että mitä hyvänsä suljetussa systeemissä tapahtuu, se voi jatkua vain kunnes kokonaisentropia on saavuttanut suurimman mahdollisen arvon. Tämän jälkeen kaikki irreversiibelit prosessit ovat mahdottomia, eikä systeemissä voi tapahtua mitään nettomuutoksia, ts. systeemi on termodynaamisessa tasapainossa:

Termodynaamisessa tasapainossa kokonaisentropia on maksimissa

Tämä pitää paikkansa myös silloin, jos systeemi ei ole suljettu. Jos kokonaisentropia kasvaa irreversiibelien prosessien vuoksi, niin paluuta alempaan entropiaan ei ole. Irreversiibelejä prosesseja voi siis tapahtua vain siihen saakka, kunnes kokonaisentropia on maksimissa, jonka jälkeen ollaan termodynaamisessa tasapainossa. Avoimille (ei-suljetuille) systeemeille on tärkeää soveltaa tasapainoehtoa juuri kokonaisentropiaan. Esim. systeemi lämpökylvyssä on termodynaamisessa tasapainossa, kun systeemin ja lämpökylvyn yhteenlaskettu entropia on maksimissa.

3.20.8 Sisäenergia Yhdistettäessä Kaksi Kappaletta

Tarkastellaan vaihteeksi ei-syklistä prosessia. Otetaan kaksi kappaletta, jotka on täysin eristetty muusta maailmasta ja joilla on samat lämpökapasiteetit C_V ja jotka ovat erikseen tasapainossa, lämpötiloissa T_A ja T_B . Laitetaan kappaleet termiseen kontaktiin, ja odotetaan kunnes uusi tasapaino on saavutettu, ja molemmat kappaleet ovat lämpötilassa T' .



Lämpötilassa T olevan kappaleen sisäenergia saadaan lämpökapasiteetin C_V avulla,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V . \quad (191)$$

Oletetaan, että C_V ei riipu lämpötilasta, ts. pysytellään lämpötila-alueella, jossa aineen C_V ei muutu merkittävästi. Kun kappaleen A lämpötila muuttuu arvosta T_A arvoon T' , sen sisäenergia muuttuu määrän

$$\Delta U_A = U_A(T') - U_A(T_A) = \int_{T_A}^{T'} C_V dT = C_V(T' - T_A) , \quad (192)$$

koska oletimme, ettei C_V riipu lämpötilasta. Vastaavasti kappaleen B lämpötila muuttuu arvosta T_B arvoon T' ja sen sisäenergia muuttuu määrän

$$\Delta U_B = U_B(T') - U_B(T_B) = \int_{T_B}^{T'} C_V dT = C_V(T' - T_B) . \quad (193)$$

Energia säilyy (TD1), joten sisäenergian nettomuutos on nolla,

$$\Delta U_A + \Delta U_B = C_V(T' - T_A) + C_V(T' - T_B) = 0 . \quad (194)$$

Tästä seuraa, että loppulämpötila on alkulämpötilojen keskiarvo,

$$T' = \frac{T_A + T_B}{2} . \quad (195)$$

Varoitus: tämä tulos pätee vain, jos kappaleiden lämpökapasiteetit C_V ovat samat. ³⁰

30. Jos esim. kappaleet ovat samaa ainetta, mutta kappale A on kolme kertaa kappaletta B suurempi, olisi loppulämpötila $T' = \frac{3T_A + T_B}{4}$, mikä on alkulämpötilojen *painotettu* keskiarvo. Kupillinen kuumaa vettä ei riitä lämmittämään ammeellista kylmää kylpyvettä mukavan lämpöiseksi.

Toinen tapa

Jos C_V on vakio, voi sisäenergian laskea integroimalla,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \text{vakio} \Leftrightarrow U = C_V T + U_0, \quad (196)$$

missä $U_0 = U_0(V, N)$ on integrointivakio, jonka voi määrittellä nolllaksi. Monissa oppikirjoissa käytetäänkin kaavaa

$$U = C_V T, \text{ kun } C_V = \text{vakio} \quad (197)$$

Edellä sisäenergian muutoksilla tehdyn laskun voi tehdä myös seuraavalla tavalla. Ennen yhdistämistä kappaleiden sisäenergiat ovat

$$U_1 = C_V T_1, \quad U_2 = C_V T_2, \quad (198)$$

ja yhdistämisen jälkeen

$$U_1 = C_V T', \quad U_2 = C_V T'. \quad (199)$$

Energian säilymislain TD1 vuoksi sisäenergian kokonaismäärä ei muutu, koska kappaleet eivät tee työtä, eikä lämpöä siirry kappaleista muualle (mutta lämpöä siirtyy kappaleiden välillä),

$$C_V T_1 + C_V T_2 = C_V T' + C_V T' = 2C_V T' \Leftrightarrow T' = \frac{T_1 + T_2}{2}. \quad (200)$$

3.20.9 Entropian Kasvu Yhdistettäessä Kaksi Kappaletta

Jatketaan edellisestä ja lasketaan entropian muutos.

Entropian muutos tunnetaan vain reversiibeliä reittiä pitkin

On samantekevää, siirtyykö lämpöä niin hitaasti, että vasta tunnin kuluttua kappaleet ovat tasapainossa, vaiko niin nopeasti, että tasapaino on saavutettu nanosekunnissa. Halutessasi voit kuvitella reversiibelin prosessin olevan erittäin hidas, kvasistaattinen prosessi. Joka tapauksessa

Termodynamiikka käsittelee vain tasapainotiloja

Entropian muutoksen laskemiseen riittää, että muutos on tasapainotilasta toiseen.

Otetaan reversiibeli prosessi, jossa lämpöä siirtyy kappaleeseen A. Jos kappaleen A lämpötila muuttuu määrän dT , niin reversiibelissä prosessissa siihen siirtyy lämpöä määrä

$$\delta Q_{A,\text{rev}} = dU_A = C_V dT. \quad (201)$$

Kappaleiden päästyä tasapainoon on kappaleen A entropian muutos

$$\Delta S_A = \int_{T_A}^{T'} \frac{\delta Q_{A,\text{rev}}}{T} = \int_{T_A}^{T'} \frac{C_V dT}{T} = C_V \int_{T_A}^{T'} \frac{dT}{T} = C_V \ln \left(\frac{T'}{T_A} \right). \quad (202)$$

Vastaavasti kappaleen B entropia muuttuu määrän

$$\Delta S_B = C_V \ln \left(\frac{T'}{T_B} \right), \quad (203)$$

joten kokonaisentropian muutos on entropiamuutosten summa,

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C_V \ln \left(\frac{T'^2}{T_A T_B} \right). \quad (204)$$

Sijoitetaan energian säilymislaista TD1 saatu loppulämpötila T' ,

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{\left(\frac{T_A + T_B}{2} \right)^2}{T_A T_B} \right). \quad (205)$$

Termodynamiikan toisen pääsäännön mukaan entropia ei voi pienentyä, joten

$$\Delta S \geq 0 \Leftrightarrow \ln \left(\frac{\left(\frac{T_A + T_B}{2} \right)^2}{T_A T_B} \right) \geq 0 \Leftrightarrow \frac{\left(\frac{T_A + T_B}{2} \right)^2}{T_A T_B} \geq 1 \quad \text{TD2} \quad (206)$$

$$\Leftrightarrow \frac{T_A + T_B}{2} \geq \sqrt{T_A T_B}. \quad (207)$$

Tämä on aina totta algebran peruslauseen nojalla: aritmeettinen keskiarvo on suurempi tai yhtäsuuri kuin geometrinen keskiarvo (*AM-GM inequality*).³¹ Entropia ei koskaan pienene yhdistettäessä kaksi kappaletta. Yleisemmin laskun voi toistaa mielivaltaiselle määrälle erilaisia kappaleita.³²

Edellä tehty lasku vaatii hiukan työstämistä parin kohdan osalta: “Jos kappaleen A lämpötila muuttuu määrän dT , niin reversiibelissä prosessissa siihen siirtyy lämpöä määrä ...” ja alkuoletus “kaksi kappaletta, jotka on täysin eristetty muusta maailmasta” tuntuvat olevan ristiriidassa keskenään. Tarkastellaan siis yksityiskohtaisemmin, *miten* entropian muutokset saatiin selville.

31. tim.jyu.fi: Aritmeettis-geometrinen epäyhtälö

32. Fyysikko voisi kääntää logiikan ja johtaa termodynamiikan 2. pääsäännöstä algebran peruslauseen.

3.20.10 Irreversiibeli Prosessi ja Entropian Muutoksen Laskeminen

Katsotaan tarkemmin tapaa laskea entropian muutos prosessille, jossa erilämpöiset kappaleet A ja B pannaan termiseen kontaktiin ja ne saavuttavat termodynaamisen tasapainon.

Muutamia faktoja tästä prosessista:

- Kumpikin kappale siirtyy tasapainotilasta toiseen. Aluksi molemmat kappaleet ovat tasapainotilassa, mutta eri lämpötiloissa. Lopussa molemmat kappaleet ovat uudessa tasapainotilassa, jossa niillä on sama lämpötila.
- Termisessä tasapainossa yhdistelmä-kappaleen ($A + B$) lämpötila on T' . Jos näin ei olisi, niin lämpöä siirtyisi eikä systeemi vielä olisi termisessä tasapainossa. Odotetaan vain hiukan kauemmin.
- **Prosessi on irreversiibeli**, koska infinitesimaalisella muutoksella olosuhteisiin kappaleiden lämpötilat eivät palaa lämpötilasta T' takaisin alkuperäisiin arvoihinsa T_A ja T_B . Nyt ulkoisilla olosuhteilla ei ole mitään merkitystä, koska systeemi on eristetty. Tässä tilanteessa irreversiibeliys tarkoittaa, ettei prosessin suunta käänny itsestään, toisin sanoen kappaleet eivät spontaanisti palaa alkulämpötiloihinsa.³³
- Koska prosessi on irreversiibeli, niin entropia kasvaa *äärellisen määrän* ΔS . Prosessin kääntäminen vaatisi entropian ΔS siirtoa ($A + B$):stä ympäristöön, mikä puolestaan vaatisi lämmönsiirron systeemin ja ympäristön välillä. Tätä ei tapahdu, koska systeemi on eristetty.

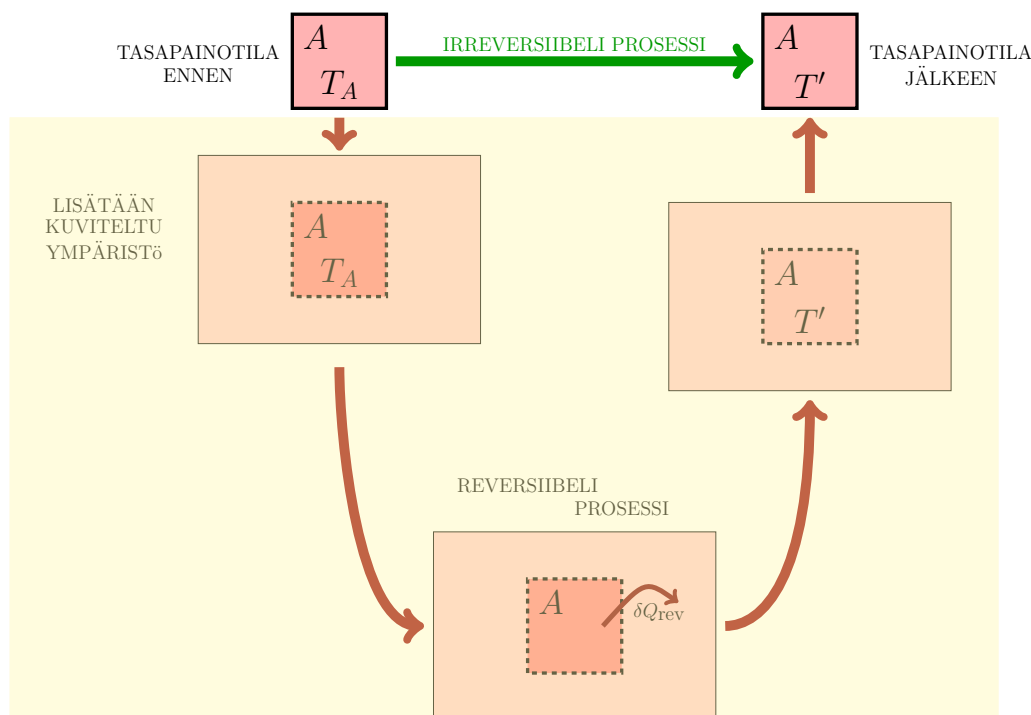
Koska prosessi on irreversiibeli, emme osaa laskea entropian muutosta suoraan; entropian muutoksen määritelmä ei koske irreversiibeileitä prosesseja. Tilanne ei kuitenkaan ole toivoton, päinvastoin, koska kappaleet siirtyvät tasapainotilasta toiseen. Prosessissa kappaleen A entropia muuttuu määrän ΔS_A ja kappaleen B määrän ΔS_B . Kokonaisentropian muutos on muutosten summa,

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B . \quad (208)$$

Entropia on tilamuuttuja, joten ΔS_A riippuu ainoastaan kappaleen A alkutilasta (lämpötila T_A) ja lopputilasta (lämpötila T'). *Entropian muutos ΔS_A ei riipu lainkaan siitä, millä tavalla tai miksi kappaleen A lämpötila muuttuu arvosta T_A arvoon T' .* Voimme siis yhtä hyvin kuvitella reversiibelin prosessin, äärettömän hitaan lämmittämisen tai viilentämisen, jossa kappaleen A lämpötila muuttuu halutun määrän. Tässä kuvitellussa prosessissa siirtyy kappaleen A ja ympäristön välillä lämpö δQ_{rev} , joten

$$\Delta S_A = \int_{T_A}^{T_0} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} . \quad (209)$$

33. Statistisessa mekaniikassa tätä lausuntoa hiukan lievennetään, mutta silti makroskooppiset kappaleet eivät missään järjellisessä ajassa pala spontaanisti alkulämpötiloihinsa.



On syytä korostaa, että tämä on kuviteltu reversiibeli prosessi. Kuvittelemme tilanteen, jossa kappale A on ympäristössä, jonka kanssa se voi vaihtaa lämpöä. Kun kuviteltu prosessi päättyy, on A :n lämpötila muuttunut halutun määrän. Koska kuviteltu prosessi on reversiibeli, on kokonaisentropian muutos nolla,

$$\Delta S_A + \Delta S_{A:n \text{ kuviteltu ympäristö}} = 0 \quad \text{reversiibeli prosessi .} \quad (210)$$

Nyt ΔS_A osataan laskea! Tämän jälkeen kuviteltu A :n ympäristö entropioineen voidaan unohtaa. Sama toistetaan B :lle,

$$\Delta S_B + \Delta S_{B:n \text{ kuviteltu ympäristö}} = 0 \quad \text{reversiibeli prosessi .} \quad (211)$$

ja lasketaan ΔS_B . Teemme siis kaksi *täysin erillistä laskua*, toinen A :lle ja toinen B :lle. Kummassakin käytetään apuna kahta kuvitteellista reversiibeliä prosessia, mutta näitä kuviteltuja prosesseja ei voi yhdistää ja saada tuloksena yhtä reversiibeliä prosessia, jossa lämpötilat muuttuisivat halutulla tavalla. Jos näin yrittää tehdä saa järjettömän tuloksen.

Lisätietoa: Entä jos erehtyy oletamaan, että koko prosessi on reversiibeli?

Vakava varoitus: väärä oletus sotkee koko laskun. Edellä A :n reversiibelin prosessin kuviteltu ympäristö ei voi olla kappale B ja päinvastoin! Oletetaan hetkeksi, että saat *huonon idean*, että kappaleiden A ja B välillä on reversiibeli lämmönsiirto. Energian säilymisen nojalla $\delta Q_{A, \text{rev}} + \delta Q_{B, \text{rev}} = 0$, joten kokonaisentropian muutos olisi

$$\Delta S = \int_{T_A}^{T'} \frac{-\delta Q_{A, \text{rev}}}{T} + \int_{T_B}^{T'} \frac{-\delta Q_{A, \text{rev}}}{T} \quad \text{VÄÄRIN .}$$

Jos kappaleen A lämpökapasiteetti vakio-tilavuudessa on (vakio) C_A , niin entropia muuttuu määrän

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_A}^{T'} \frac{C_A dT}{T} + \int_{T_B}^{T'} \frac{-C_A dT}{T} \quad \text{VÄÄRIN} \\ &= C_A \ln\left(\frac{T'}{T_A}\right) - C_A \ln\left(\frac{T'}{T_B}\right) = C_A \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) \quad \text{VÄÄRIN .} \end{aligned}$$

Tämän pitäisi soittaa hälytyskelloa: eikö entropian muutos riipu lainkaan loppulämpötilasta T' , eikä edes kappaleen B lämpökapasiteetista C_B ?! Kappale B voisi olla mitä ainetta hyvänsä ja minkä kokoinen hyvänsä. Heittämällä koiranlämpöinen kirppu ammeeseen saadaan sama entropian muutos kuin heittämällä koko koira ammeeseen? Toinen ihmetyksen aihe on se, että koska systeemi on suljettu ja siinä tapahtuu reversiibeli prosessi, niin miksei tulos ole $\Delta S = 0$?

Syynä väärään tulokseen on väärä oletus. Prosessi ei ole reversiibeli.

Ei ole olemassa reversiibeliä prosessia, jossa suljetussa systeemissä kappaleen A lämpötila muuttuu arvosta T_A arvoon T' ja kappaleen B arvosta T_B arvoon T' .

Lisätietoa:

Entropia kasvaa kahden **mielivaltaisen** kappaleen saavuttaessa termodynaamisen tasapainon. Olkoon kappaleiden lämpökapasiteetit C_A ja C_B , ja alkulämpötilat $T_A \neq T_B$. Loppulämpötila on painotettu keskiarvo $T' = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B}$. Väite: entropia kasvaa,

$$\Delta S = C_A \ln\left(\frac{T'}{T_A}\right) + C_B \ln\left(\frac{T'}{T_B}\right) > 0 .$$

Tämän todisti pitkällä tavalla Mungan ja lyhyemmällä tavalla Lima, jälkimmäinen todistus on alla. ³⁴:

Todistus. Olkoon $r := (C_A + C_B)/C_B$ ja $\gamma := (T_A - T_B)/T_A$, jolloin väite $\Delta S > 0$ saadaan muotoon

$$r \ln\left(1 - \frac{\gamma}{r}\right) - \ln(1 - \gamma) > 0 .$$

Logaritmifunktio on alaspäin kupera, koska $\frac{d^2}{dx^2} \ln(x) = -1/x^2 < 0$, $\forall x > 0$, joten kaikki kahden päätepisteen väliin jäävät $\ln(x)$:n arvot ovat pisteiden välisen suoran yläpuolella, ts. välillä (a, b) ja kaikilla $0 < t < 1$ pätee $\ln(ta + (1-t)b) > t \ln(a) + (1-t) \ln(b)$. Valitaan väli $(a, b) = (1 - \gamma, 1)$, ja $t = 1/r$, jolloin saadaan

$$\ln\left(\frac{1}{r}(1 - \gamma) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)1\right) = \ln\left(1 - \frac{\gamma}{r}\right) > \frac{1}{r} \ln(1 - \gamma) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \ln 1 = \frac{1}{r} \ln(1 - \gamma)$$

□

34. C. E. Mungan, Eur. J. Phys. **36**, 048004 (2015), F. M. S. Lima, Eur. J. Phys. **36**, 068001 (2015).

Esimerkki: Entropian kasvu kun kappaleen lämpötila muuttuu

Lämmitetään kultakimpaletta (massa 3 kg, ominaislämpö $c_P = 0,13 \text{ kJ}/(\text{kgK})$, hinta 134000€) lämpötilasta $T_1 = 25^\circ\text{C}$ lämpötilaan $T_2 = 30^\circ\text{C}$. Ulkoinen paine on vakio. Paljonko entropia muuttuu?

Lämpötilat ovat $T_1 = 298,15 \text{ K}$ ja $T_2 = 303,15 \text{ K}$, ja kultakimpaleen lämpökapasiteetti $C_P = 0,39 \text{ kJ/K} = 390 \text{ J/K}$ oletetaan vakioksi. Nostetaan kultakimpaleen lämpötilaa siirtämällä siihen lämpöä; valitaan entropian laskemiseksi reversiibeli lämmönsiirto, jolloin TD1:n mukaan

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}} = TdS - PdV \quad (212)$$

$$\Leftrightarrow TdS = dU + PdV = dH \quad (213)$$

Jälleen huomataan, miksi entalpia H on kätevä energiasuure vakiopaineympäristössä. Lämmitessään kulta laajenee hiukan, ja osa siirretystä lämmöstä menee sisäenergian kasvattamiseen, osa tehtyyn työhön; entalpia ottaa tämän huomioon. Entalpian muutos saadaan isobaarisen lämpökapasiteetin määritelmästä,

$$dH = C_P dT \quad (214)$$

Koska oletimme C_P :n vakioksi ei lämpölaajenemista tarvitse pohtia erikseen. Kappaleen entropia kasvaa määrän

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T} = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (215)$$

$$= 0,39 \ln \left(\frac{303,15}{298,15} \right) \text{ kJ/K} = 0,00649 \text{ kJ/K} = \underline{6,49 \text{ J/K}} \quad (216)$$

Esimerkki: Kultakimpaleen lämpölaajeneminen

Paljonko kultakimpaleen tilavuus kasvoi edellisessä esimerkissä? Kullan *lineaarinen* lämpölaajenemiskerroin lämpötilassa 20°C on

$$\alpha = 14,2 \times 10^{-6} \text{ } 1/^\circ\text{C} \quad (217)$$

ja kertoimen määritelmä on

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha \Delta T \quad (218)$$

Pinta-alan ja tilavuuden lämpölaajenemiskertoimet saadaan kaavoista

$$\Delta A = (L + \Delta L)^2 - L^2 \approx 2L\Delta L \Rightarrow \frac{\Delta A}{A} = \frac{2\Delta L}{L} = 2\alpha\Delta T \quad (219)$$

$$\Delta V = (L + \Delta L)^3 - L^3 \approx 3L^2\Delta L \Rightarrow \frac{\Delta V}{V} = \frac{3\Delta L}{L} = 3\alpha\Delta T \quad (220)$$

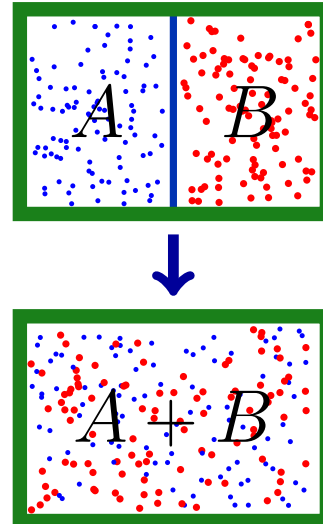
Oletetaan, että α on vakio tarkasteltavalla lämpötila-alueella. Lämmityksessä tilavuus muuttuu määrän

$$\Delta V := V_2 - V_1 \approx 3\alpha V_1(T_2 - T_1) \approx 0.000213 \times V_1 \quad (221)$$

joten tilavuuden muutos on mitätön. Kultakimpaleen paino on 3 kg ja kullan tiheys on $\rho = 19,3 \text{ g/cm}^3$, joten tilavuus on n. $155,4 \text{ cm}^3$, joka olisi pallon muodossa halkaisijaltaan vain runsaat 6,6 cm. Pallon säde muuttuisi lämmityksessä vain muutamia tuhannesosamillimetrejä.

3.20.11 Gibbsin Paradoksi

Josiah Willard Gibbs esitti vuosina 1874-1875 seuraavanlaisen ajatuskokeen. Laitetaan kahta eri ideaalikaasua suljettuun ja eristettyyn säiliöön, niin että kaasuja erottaa väliseinä. Kaasut ovat tilavuudessa V , ja kummassakin kaasussa on N hiukkasta. Otetaan väliseinä pois ja annetaan kaasujen sekoittua. Paljonko entropia muuttuu? ☒



Systeemi on suljettu ja eristetty, joten sisäenergia U ei muutu,

$$dU = TdS - PdV = 0 \Rightarrow dS = \frac{P}{T}dV = Nk_B \frac{dV}{V}, \quad (222)$$

missä viimeisin yhtäsuuruus pätee vain ideaalikaasulle. Sovelletaan kaavaa kaasuille A ja B . Lasketaan entropian muutos käyttäen reversiibeliä prosessia, jossa kaasu A laajenee täyttämään koko tilavuuden $2V$. Entropia kasvaa määrän

$$\Delta S_A = \int dS_A = Nk_B \int_V^{2V} \frac{dV}{V} = Nk_B \ln \left(\frac{2V}{V} \right) = Nk_B \ln 2. \quad (223)$$

Vastaavasti kaasun B entropian muutos on

$$\Delta S_B = Nk_B \ln 2, \quad (224)$$

joten kokonaisentropian muutos on

$$\Delta S = 2Nk_B \ln 2. \quad (225)$$

Logaritmissa oleva luku 2 tulee siitä, että kaasut A ja B laajenevat kumpikin kaksi kertaa suurempaan tilavuuteen. Entropian muutoksen laskemisessa ei näyttäisi olleen mitään kummallista, lukuun ottamatta yhtä ongelmaa:

Gibbsin paradoksi (*Gibbs paradox*)

Jos kaksi *samaa* ideaalikaasua A ja B , jotka ovat samassa lämpötilassa ja paineessa, annetaan sekoittua, niin mitään muutosta ei havaita. Miten on ymmärrettävissä edellä saatu tulos, jonka mukaan entropia kasvaa määrän $\Delta S = 2N \ln 2$, kun väliseinä poistetaan?

Gibbsin paradoksin ratkaisu:

Identtisten hiukkasten entropia on laskettava niin, että jos alkutilaa ei voi erottaa lopputilasta ei myöskään entropia muutu.

Gibbsin paradoksin ratkaisu vaatii identtisten hiukkasten oikean käsittelyn. Gibbs esitti korjauksen, jossa N identtisen hiukkasen partitiofunktion kertoimeksi lisätään $1/(N!)$ - partitiofunktiota käsitellään myöhemmin. Korjaus toimii sekä ideaalikaasuille että vuorovaikuttavien hiukkasten kaasulle. Kerson Huang selittää kirjassaan, että tietyssä kvanttimekaanisessa tilassa identtisiä hiukkasia voi vaihtaa keskenään $N!$ kertaa ja tuloksena on silti sama tila. Kerroin $1/(N!)$ korjaa sen, että sama tila lasketaan mukaan $N!$ kertaa. ³⁵

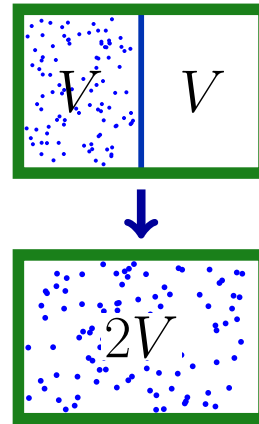
Kasvaako entropia ideaalikaasujen sekoittuminen vuoksi?

Tämän tulkinnan tekee houkuttelevaksi arkinen mielikuva: sekoittuminen mielletään epäjärjestyksen lisääntymiseksi ja siten luontevasti entropian kasvuksi. Mutta onko päätelmä oikein? Edellä tehdyssä entropialaskusta näkee selvästi syyn entropian kasvuun: **Ideaalikaasujen entropian kasvu johtuu pelkästään käytettävissä olevan tilavuuden kasvusta!** Entä ideaalikaasujen sekoittuminen? Ideaalikaasuhiukkaset ovat pistemäisiä, eivätkä ne vuorovaikuta keskenään. Joissakin yhteyksissä voidaan olettaa, että ideaalikaasuhiukkaset törmäilevät toisiinsa ja seiniin elastisesti. Jos vuorovaikutusta ei ole lainkaan, niin ideaalikaasuhiukkaset eivät muuta käyttäytymistään millään tavalla toisten hiukkasten läsnäolon vuoksi, joten niiden sekoittaminen muuttaa vain käytettävissä olevaa tilavuutta.

35. R. Feynman heitti kerran ajatuksen, että kenties maailmassa on vain yksi elektroni, joka kulkiessaan ajassa edestakaisin leikkaa nykyhetkeä hyvin monta kertaa.

Koska entropian kasvu johtui käytettävissä olevan tilavuuden kasvusta, niin voimme jättää toisen kaasun kokonaan pois. Jos N hiukkasen ideaalikaasu laajenee tilavuudesta V tilavuuteen $2V$, niin entropia kasvaa määrän $\Delta S = Nk_B \ln 2$.

Entropia liittyy puuttuvan tiedon määrään: ideaalikaasun laajentuessa $2V$ tilavuuteen tiedämme vähemmän ideaalikaasun paikasta, ja entropian kasvu mittaa sitä paljonko vähemmän tiedämme systeemin tilasta.



$$\Delta S = Nk_B \ln 2$$

Käydään vielä lyhyesti läpi identtisten ja ei-identtisten ideaalikaasujen entropian laskelmat:

Identtisten ideaalikaasujen tapaus:

Entropian muutos yhdistettäessä kaksi identtisistä hiukkasista koostuvaa ideaalikaasua, kumpiakin N hiukkasta lämpötilassa T , tilavuudet V , yhdistetty tilavuus $2V$:

$$\Delta S = \underbrace{S(2N, T, 2V)}_{2S(N, T, V)} - \underbrace{(S(N, T, V) + S(N, T, V))}_{alku} = 0 . \quad (226)$$

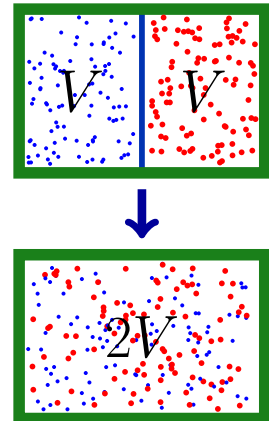
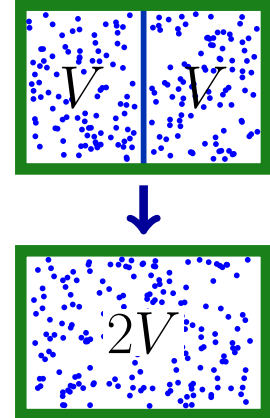
Entropia ei muutu, koska sinisten hiukkasten kaasun tilavuus ei muutu.

Ei-identtisten ideaalikaasujen tapaus:

Entropian muutos yhdistettäessä kaksi eroteltavissa olevaa ideaalikaasua, kumpiakin N hiukkasta lämpötilassa T , tilavuudet V , yhdistetty tilavuus $2V$:

$$\Delta S = \underbrace{S(2N, T, 2V) + 2Nk_B \ln 2}_{2S(N, T, V)} - \underbrace{S(N, T, V) + S(N, T, V)}_{alku} = 2Nk_B \ln 2 . \quad (227)$$

Entropia kasvaa, koska sinisten hiukkasten kaasun tilavuus kasvaa kaksinkertaiseksi, samoin punaisten.



3.20.12 Yhden hiukkasen entropia ja yhteys Boltzmannin entropiaan

Tarkastellaan yhtä klassista hiukkasta eristetyssä laatikossa, jonka tilavuus on V . Jos hiukkasen käytettävissä oleva tilavuus laajenee, niin hiukkasen energia ei muutu, toisin sanoen sisäenergia ei muutu. Tämä oli odotettavissa senkin vuoksi, että eristetty laatikko ei päästä läpi lämpöä, eikä vapaassa laajenemisessa tehdä työtä. Laatikon ulkopuolella on tyhjiö, joten siellä ei ole mitään mihin siirtää energiaa.

Lasku etenee samalla tavalla kuin ideaalikaasun tapauksessa, asetetaan vain $N = 1$. Yhden hiukkasen kaasun tilayhtälö on $PV = k_B T$, ja

$$dU = TdS - PdV = 0 \Rightarrow dS = \frac{P}{T}dV = k_B \frac{dV}{V} . \quad (228)$$

Tilavuuden kasvaessa m -kertaiseksi on entropian muutos

$$\Delta S = \int_{\text{alku}}^{\text{loppu}} dS = k_B \int_V^{mV} \frac{dV}{V} = k_B \ln \frac{mV}{V} = k_B \ln m . \quad (229)$$

Huomaa, että tilavuus V ei esiinny lopputuloksessa. Voimme siis määritellä, että V on pienin mahdollinen tilavuus, johon hiukkasen on mahdollista paikallistaa - ajattelu muistuttaa etäisesti Heisenbergin epätarkkuusperiaatetta. Kiinnitetään entropia-asteikko niin, että hiukkasen ollessa pienimmässä mahdollisessa tilavuudessa on $S = 0$. Silloin lopputilan entropia on

$$S = k_B \ln m . \quad (230)$$

Koska $\ln 1 = 0$, on alkutilassa $m = 1$ entropia $S = 0$, kuten edellä sovittiin. Laskussa luku m oli käytettävissä olevien V -tilavuuksien lukumäärä, joten voimme nimittää lukua m käytettävissä olevien **tilojen** lukumääräksi. Jos vaihtaa merkinnän m tilalle Ω :n, saa statistisessa fysiikassa tärkeän suureen,

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{Boltzmannin entropia} . \quad (231)$$

Entropian laskemiseksi pitää vain kehittää keino laskea käytettävissä olevien tilojen lukumäärä Ω . Boltzmannin entropiaan palataan luvussa 4.1.

Lisätietoa:

Ajatellaan, että ideaalikaasuhiukkanen voi olla purkissa joko vasemmalla tai oikealla, 0 tai 1. Jos mittaus selvittäisi onko hiukkanen vasemmalla vai oikealla, niin vähiten tietoa tästä olisi ennen mittausta, jos todennäköisyydet olisivat $p_0 = p_1 = \frac{1}{2}$. Claude Shannon esitti vuonna 1948 tiedon (informaation) määrän mittariksi myös entropiaksi nimitetyn lausekkeen, $S = -\sum_i p_i \log_2 p_i$, josta 50-50 todennäköisyyksillä tulee $S = -p_0 \log_2 p_0 - p_1 \log_2 p_1 = -\log_2 \frac{1}{2} = \log_2 2 = 1$. Tulos tarkoittaa, että valitsemalla hiukkaselle jommankumman puolen voisimme tallentaa yhden bitin verran tietoa. Jos erilaisia hiukkasia olisi N , niin tiedon määrä olisi $S = N \log_2 2$. Poistamalla väliseinä kadotetaan tämän verran tietoa. Katoavan tiedon määrä ja termodynamiikan entropia kuvaavat samaa asiaa eri yksiköissä. Saattaa silti olla hiukan uhkarohkeaa väittää, että katoava tieto ja termodynamiikan entropian kasvu ovat aina sama asia, koska edellinen voi riippua ajasta, kun taas jälkimmäinen on tarkalleen ottaen määritelty vain termodynaamisten tasapainotilojen välillä. Ajattelun aihetta: Jos lämpötilassa T poistaa yhden bitin verran tietoa, niin paljonko siihen kuluu energiaa? Vastaus on ns. Landauerin raja: yhden bitin pyyhintä vaatii vähintään energian $E = k_B T \ln 2$. Energiaa voi säästää käyttämällä ns. reversiibeliä laskentaa.

Lisätietoa: ns. Konsistentti näkemys entropiasta

Jos väliseinän poistamisella ei ole mitään havaittavaa vaikutusta systeemin ominaisuuksiin, on entropian muutos $\Delta S = 0$. Parempi laitteisto, tai tieteen kehitys yleensä, voi tehdä mahdolliseksi saman kokeen toistamisen niin, että alku- ja lopputiloissa kyetään havaitsemaan ero. Käyttämällä uutta tietoa saadaan entropian muutos $\Delta S > 0$. Kumpikin tulos on oikein. Tämä on ns. *konsistentti näkemys entropiasta*, jossa entropia kuvaa sen tiedon määrää, joka on kerättävissä käytettävissä olevilla laitteilla senhetkiselä tieteen tasolla. Termodynamiikka on joustavuudessaan ällistyttävä!

3.20.13 Sekoitusentropia

Edellä ideaalikaasujen entropian kasvun havaittiin johtuvan tilavuuden kasvusta: tilavuuden kasvu pienentää tiedon määrää, siksi entropia kasvaa.

Nimen **sekoitusentropia** ansaitsee paremmin tilanne, jossa tosiaan on kaksi tai useampia kaasuja tai nesteitä sekoittumassa. Kirjoitetaan aiemmin saatu tulos hiukan yleisempään muotoon mooliosuuksien avulla. Tarkastellaan seosta, jossa hiukkasia on yhtä lajia N_1 ja toista N_2 , ja että $N_1 + N_2 = N$. Mooliosuuksina ainemäärät ovat

$$x_1 = \frac{N_1}{N} \text{ ainetta 1} \quad (232)$$

$$x_2 = 1 - \frac{N_1}{N} = 1 - x_1 = \frac{N_2}{N} \text{ ainetta 2} . \quad (233)$$

Jos ainetta on n moolia, niin 1-ainetta on $x_1 n$ ja 2-ainetta $x_2 n = (1 - x_1)n$ moolia.

Lasketaan, miten kokonaisentropia riippuu aineiden 1 ja 2 määristä, eli mitä on $S(T, P, x_1, x_2)$, kun n on vakio. Erityisesti haluamme selvittää, mikä osa entropiassa on sekoitusentropiaa $S_{\text{mix}}(x_1, x_2)$, joka ei riipu lämpötilasta tai paineesta.

Etsitään sekoitusentropian lauseke päätelemällä, että sen pitää näkyä myös sekoitettaessa ideaalikaasuja. Toistetaan aiemmin Gibbsin paradoksin yhteydessä tehty lasku kahdelle kaasulle, ja kirjoitetaan tulos mooliosuuksien avulla. Mitään uutta fysiikkaa ei tarvita. Ideaalikaasun i laajetessa tilavuudesta V_i tilavuuteen V , sen entropian muutos on - jälleen laajenemisesta johtuva entropian kasvu -

$$\Delta S_1 = N k_B \ln \frac{V}{V_1} \quad (234)$$

$$\Delta S_2 = N k_B \ln \frac{V}{V_2} . \quad (235)$$

Kokonaisentropia muuttuu määrän $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$, eli

$$\Delta S = N_1 k_B \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k_B \ln \frac{V}{V_2} = N k_B \ln V - N_1 k_B \ln V_1 - N_2 k_B \ln V_2 \quad (236)$$

$$= N k_B \ln V - N k_B [x_1 \ln(x_1 V) + x_2 \ln(x_2 V)] \quad (237)$$

$$= N k_B \ln V - N k_B [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \ln V] \quad (238)$$

$$= -N k_B [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] := S_{\text{mix}}(x_1, x_2) . \quad (239)$$

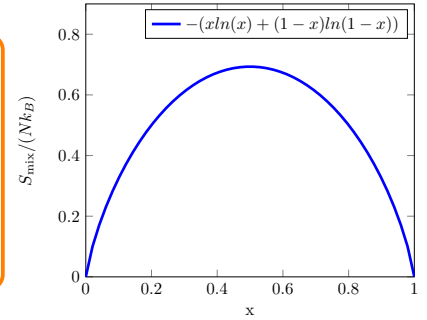
Jäljelle jäi vain mooliosuuksista riippuva entropia.

Sekoitusentropia (*entropy of mixing*)

Jos komponentteja on kaksi, niin

$$S_{\text{mix}}(x_1, x_2) = -Nk_B [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] , \quad (241)$$

missä $x_2 = 1 - x_1$.



Nimi “sekoitusentropia” antaisi ymmärtää, että entropian kasvu johtuu sekoittumisesta, mutta kuten aiemmin todettiin tämä ei pidä paikkaansa. Entropian kasvu johtuu vain ja ainoastaan käytettävissä olevan tilavuuden kasvusta. Kaasut pyrkivät valtaamaan kaiken käytettävissä olevan tilavuuden ja kasvattamaan entropiaa, minkä seurauksena ne pyrkivät sekoittumaan.

Tulos saatiin ideaalikaasulle, mutta koska siinä ei esiinny P , T , eikä V , pätee tulos myös sellaisille reaalikaasuille, joissa sekoittuminen on satunnaista (*random mixing*), ts. molekyylit eivät oleellisesti rajoita toistensa liikettä (eli ovat ideaalikaasumaisia).

Tyypillisesti nesteet eivät pyri leviämään kaikkeen käytettävissä olevaan tilavuuteen, vaikka nesteen entropia silloin kasvaisi. Tämä johtuu siitä, että energiaan vaikuttavat muutkin tekijät kuin nesteen entropia, ja nesteissä molekyylien välinen voimakas vuorovaikutus saattaa estää leviämisen ympärillä olevaan tilaan. Esim. painottomassa tilassa moni neste muodostaa pisaroita, joissa pintajännitykseen liittyvä energia on pienin. ³⁶

36. Kohta käsiteltävän Gibbsin vapaan energian G minimi on joissakin olosuhteissa se mihin systeemi pyrkii, koska silloin systeemin Gibbsin vapaa energia on minimissa kun systeemin ja ympäristön kokonaisentropia on maksimissa, joten mitään uutta sääntöä ei keksitä. Yleistettynä sekoitusentropia on todennäköisyysjakauman $x = \{x_i\}$ Gibbsin entropia. Jos mooliosuuksia on k kappaletta, niin $S_{\text{mix}}(\{x_i\}) = -Nk_B \sum_i^k x_i \ln x_i$, missä $\sum_i^k x_i = 1$. Satunnaisesti valittu hiukkanen on lajia i todennäköisyydellä x_i .

Lisätietoa: Toinen tapa laskea sekoitusentropia

Tämä vaatii statistisen mekaniikan tietoja, joita näissä luennoissa ei vielä ole käsitelty.

Koska $S_{\text{mix}}(x_1, x_2)$ ei riipu paineesta eikä lämpötilasta, voimme harventaa ja kuumentaa ainetta mielivaltaisen määrän, kunnes se on hyvin tarkasti ideaalikaasua: tuloksena pitää olla sama $S_{\text{mix}}(x_1, x_2)$. Lasketaan siis kahden eri ideaalikaasun seoksen entropia. Kummankin kaasun entropia on Sackur-Tetrode -entropia ($1/N_1!$ ja $1/N_2!$ korjaukset), mutta kaasujen seoksessa ei ole $1/N!$ korjausta. Kaasut ovat lämpötilassa T ja jakavat saman tilavuuden V . Ideaalikaasuseoksen partitiofunktio on siis $((\lambda_i)_T$ on lajin i terminen aallonpituus)

$$Z_{id} = Z_1 Z_2 = \left[\frac{1}{N_1!} \frac{1}{(\lambda_1)_T^{3N_1}} V^{N_1} \right] \left[\frac{1}{N_2!} \frac{1}{(\lambda_2)_T^{3N_2}} V^{N_2} \right], \quad (242)$$

Helmholtzin vapaa energia on (Stirlingin approksimaatio)

$$F_{id} = -k_B T \ln Z = N_1 k_B T \ln \frac{(\lambda_1)_T^3}{V} + k_B T (N_1 \ln N_1 - N_1) \quad (243)$$

$$+ N_2 k_B T \ln \frac{(\lambda_2)_T^3}{V} + k_B T (N_2 \ln N_2 - N_2). \quad (244)$$

Ideaalikaasuseoksen entropia on ($N_i = x_i N$ ja $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N_i}$)

$$S_{id}(T, P, x_1, x_2) = S_{id}(T, P, x_1) + S_{id}(T, P, x_2) - N k_B [x_1 \ln(x_1 N) + x_2 \ln(x_2 N) + 1] \quad (245)$$

$$= S_{id}(T, P, x_1) + S_{id}(T, P, x_2) - N k_B [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \ln N + 1]. \quad (246)$$

Tästä voimme lukea vain mooliosuuksista x_i riippuvat entropiatermiit (kaikissa muissa termeissä esiintyy P , T , tai V)

$$S_{\text{mix}}(x_1, x_2) = -N k_B [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]. \quad (247)$$

Lisätietoa: Kolmas tapa laskea sekoitusentropia ja osmoosi

Tämä vaatii statistisen mekaniikan tietoja, joita näissä luennoissa ei vielä ole käsitelty. Sekoitusentropia ei riipu paineesta eikä lämpötilasta, joten voimme yhtä hyvin tarkastella mikrokanonista systeemiä, jossa on hiukkas-
määrät N_1 ja N_2 . Boltzmannin entropiasta saatava sekoitusentropia on (Stirlingin approksimaatio)

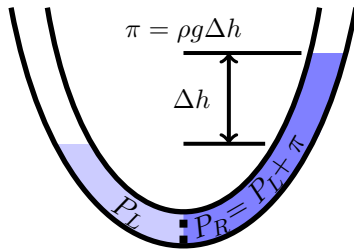
$$S_{\text{mix}}(x_1, x_2) = k_B \ln \Omega = k_B \ln \binom{N}{N_1} = k_B \ln \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad (248)$$

$$\begin{aligned} &= k_B [N \ln N - N - (N_1 \ln N_1 - N_1) - (N_2 \ln N_2 - N_2)] \\ &= k_B [N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2] = N k_B [\ln N - x_1 \ln N_1 - x_2 \ln N_2] \\ &= N k_B [(x_1 + x_2) \ln N - x_1 \ln N_1 - x_2 \ln N_2] = N k_B \left[-x_1 \ln \frac{N_1}{N} - x_2 \ln \frac{N_2}{N} \right] \\ &= N k_B [-x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2] . \end{aligned} \quad (249)$$

Tässä sekoitusentropia kuvaa tapoja jakaa N hiukkasta lajeihin 1 ja 2. Stirlingin kaavan käyttö olettaa, että $N_1 \gg 1$ ja $N_2 \gg 1$, joten tällainen johto ei kelpaa, jos toista hiukkaslajia on vähän. Silti tulos on pätevä **osmoosissa**, koska laihassakin liuoksessa on hyvin paljon liuenneita hiukkasia. Osmoosissa lajin 1 hiukkaset pääsevät liikkumaan vapaasti, mutta lajin 2 liikettä rajoitetaan. Merkitään alueita A ja B . Alueessa B , jossa lajit pääsevät sekoittumaan, on mukana sekoitusentropia. Sekoitusentropia pienentää Gibbsin vapaata energiaa, kun lajin 1 hiukkasia siirtyy alueelle B ja sekoittuu lajin 2 hiukkasten kanssa. Tämä vetäisi kaikki hiukkaset alueelle B , mutta termodynaamisessa tasapainossa lajin 1 kemiallinen potentiaali on sama molemmissa alueissa,

$$\mu_1(A) = \mu_1(B) , \quad (250)$$

mikä estää kaikkien hiukkasten siirtymisen alueelle B . Tasapainossa laji 1 kuitenkin suosii aluetta B , mistä johtuu paine-ero alueiden väliin. Tämä paine-ero on ns. **osmoottinen paine**.



Kuva esittää U-putkea, jossa vasemmalla puolella on pelkkää liuotinta ja oikealla puolella liuotinta ja siihen liuotettua ainetta. Puoliskot erottaa kalvo, jonka läpäisee vain liuotin. Lämpötila ja ulkoinen paine ovat vakioita, ja systeemi on termodynaamisessa tasapainossa.

Osmoottinen paine $\pi = P_R - P_L$, joka on tässä tapauksessa $\pi = \rho g \Delta h$ (ρ on oikean puolen liuoksen tiheys).

3.20.14 Yhteenveto: Mitä Entropia On ?

Entropia mittaa systeemistä saatavissa olevan tiedon määrää.

Voisi sanoa, että “joka tietoa lisää, se entropiaa pienentää”. Ideaalikaasun entropia muuttuu määrän $\Delta S = Nk_B \ln 2$ jos se laajenee tilavuudessa V tyhjiöön tilavuuteen $2V$. Tieto kaasun paikasta vähenee, joten entropia kasvaa. Sekoitusentropia on tiedon määrän muutos annettaessa useamman lajin hiukkasten käyttöä samaa tilavuutta.

Kysymys entropian ja tiedon suhteesta ei ole aivan yksinkertainen, koska entropia on (luultavasti) objektiivinen, eli havaitsijasta riippumaton, mutta tieto vaatii havaitsijan tallentamaan tietoa.

Useimmiten entropia määritellään sanomalla “entropia on satunnaisuuden ja epäjärjestyksen mitta” (*“Entropy is a measure of randomness or disorder”*). Sinänsä tämä on oikein, mutta paljonko systeemissä on satunnaisuutta tai epäjärjestyksiä? Miten saadaan selville luku, joka mittaa niitä?

Martin, Smith ja Francis ³⁷ antavat esimerkin huoneesta, joka on järjestyksessä vs. epäjärjestyksessä. Järjestyksessä kirjat ovat kirjahyllyssä, matto suorassa, vaatteet vaatekaapissa henkareissa jne. Sekaisen huoneen olette kaikki nähneet. Sekaisen huoneen entropia ei ole suurempi siksi, että se on epäjärjestyksessä, vaan siksi että on paljon enemmän tapoja saada huone epäjärjestykseen kuin järjestykseen. Järjestyneestä huoneesta on enemmän tietoa, voitte esim. heti sanoa, että paita on vaatekaapissa eikä sohvan alla.

37. [linkki artikkeliin](#) Evolution: Education and Outreach volume 6, 30 (2013).

3.21 Kemiallinen Potentiaali Termodynamiikan 1. Pääsäännössä

Aiemmin termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö kirjoitettiin muodossa

$$dU = \delta Q + \delta W . \quad (251)$$

Täydellisyyden vuoksi kannattaa lisätä termi, joka kertoo miten sisäenergia muuttuu hiukkas­ määrän N muuttuessa:

$$dU = \delta Q + \delta W + \mu dN . \quad (252)$$

Tämä yhtälö määrittelee kemiallisen potentiaalin μ ,

Kemiallinen potentiaali μ (*chemical potential*)

Kun hiukkasten määrän muutos on dN , muuttuu sisäenergia määrän μdN .

Käytännössä μ on systeemin sisäenergian kasvu, kun systeemiin lisätään yksi hiukkanen.

Jos hiukkaslajeja on useita, niin otetaan summa yli hiukkaslajien,

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i dN_i . \quad (253)$$

Käyttämällä *reversiibeliä* lämmönsiirtoa ja työtä saadaan yhtälö

$$\delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}} = TdS - PdV , \quad (254)$$

joten

$$dU = TdS - PdV + \mu dN . \quad (255)$$

Termodynamiikan 1. pääsääntö differentiaalimuodossa

$$dU = TdS - PdV + \mu dN . \quad (257)$$

Koska saatu yhtälö sisältää pelkästään tilamuuttujia, voi sen avulla laskea suureiden muutoksia tasapainotilojen välillä, kunhan tasapainotilasta toiseen vievä prosessi on reversiibeli.

3.22 Termodynaamiset Potentiaalit ja Luonnolliset Muuttujat

Lue alleviivatut suureet differentiaalista

$$d\underline{U} = Td\underline{S} - Pd\underline{V} + \mu d\underline{N} \Rightarrow U = U(S, V, N) . \quad (258)$$

Sisäenergian U luonnolliset muuttujat (*natural variables of internal energy*)

U :n luonnolliset muuttujat ovat S , V ja N .

Luonnollisten muuttujien avulla sisäenergia on funktio

$$U(S, V, N) . \quad (260)$$

Toisaalta kertoimet ovat osittaisderivaattoja,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN , \quad (261)$$

joten

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \\ P &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \\ \mu &= \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} , \end{aligned} \quad (262)$$

eli jos funktio $U(S, V, N)$ tunnetaan, voidaan loput suureet laskea. Määritellään aluksi

Termodynaaminen potentiaali (*thermodynamical potential*)

on energiasuure, joka kuvaa systeemin termodynaamista tilaa.

Esim. sisäenergia U ja entalpia H .

Nyt voimme määritellä tarkemmin, mitä tarkoitetaan “luonnollisilla muuttujilla”,

Luonnolliset muuttujat (*natural variables*)

Jos tunnetaan jokin termodynaaminen potentiaali luonnollisten muuttujiensa funktiona, niin loput termodynaamiset suureet voidaan laskea.

Havainnollistetaan väitettä vastaesimerkillä. Ideaalikaasun sisäenergia on

$$U = \frac{3}{2} N k_B T , \quad (263)$$

mikä johtuu siitä, että vuorovaikuttamattomilla hiukkasilla on vain liike-energiaa. Tämä lauseke ei kerro, mitä U on luonnollisten muuttujien S, V, N avulla. Funktiosta $U = U(T)$ ei mitenkään voi johtaa tilayhtälöä $PV = Nk_B T$. Yhtälö (263) on täysin oikein, mutta *se ei sisällä tarpeeksi tietoa* kuvaamaan ideaalikaasua täydellisesti. Jos tunnet mille hyvänsä aineelle vain käyrän $U(T)$ ja lähetät sen kollegallesi, niin käyrän perusteella hän ei voi johtaa aineen termodynamiikkaa.

Jos sen sijaan tunnet riippuvuuden $U(S, V, N)$ jollakin (S, V, N) -alueella, niin voit heti laskea lämpötilan, paineen ja kemiallisen potentiaalin yhtälöistä (262).

3.22.1 Entalpia, Helmholtzin Vapaa Energia ja Gibbsin Vapaa Energia

Entalpia määriteltiin $H = U + PV$, joten sen differentiaali on

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + \mu dN + PdV + VdP = TdS + VdP + \mu dN . \quad (264)$$

Tämän perusteella **entalpia luonnollisten muuttujiensa funktiona on** $H(S, P, N)$. Verrattuna sisäenergiaan $U(S, V, N)$ on entalpiassa muuttujana paine tilavuuden sijaan. Tämä muutos saatiin aikaan **Legendren muunnoksella** (*Legendre transformation*) $H = U + PV$.

Samana ideana voi käyttää uudelleen. Mitä hyvänsä konjugaattiparia voi käyttää Legendren muunnoksiin: yllä käytettiin paria (P, V) , samoin (S, T) käy. Jos ei halua entropiaa luonnolliseksi muuttujaksi, niin sen voi vaihtaa lämpötilaksi tekemällä Legendren muunnoksen tulon TS avulla. Näin saadaan uusi termodynaaminen potentiaali,

Helmholtzin vapaa energia F (*Helmholtz free energy*)

$$F = U - TS . \quad (266)$$

Entalpia $H = U + PV$ ottaa huomioon sen, että systeemi voi laajentua, jolloin osa systeemiin siirretystä energiasta menee sisäenergiaan, osa laajenemisessa tehtyyn työhön. Helmholtzin vapaa energia $F = U - TS$ ottaa huomioon sen, että osa systeemiin siirretystä energiasta menee sisäenergiaan, osan se ottaa lämpökylvystä.

Sama lasku kuin edellä antaa differentiaaliksi

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN , \quad (267)$$

joten **Helmholtzin vapaa energia luonnollisten muuttujiensa funktiona on** $F(T, V, N)$.

Differentiaalista dF voidaan lukea joukko termodynaamisia suureita:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (268)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (269)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} . \quad (270)$$

Helmholtzin vapaa energia on erittäin hyödyllinen potentiaali, koska usein juuri lämpötilaa, tilavuutta ja hiukkasmäärää on helppo kontrolloida. Se on keskeisessä roolissa myöhemmin tehtävissä statistisen mekaniikan laskuissa.

Tehdään vielä yksi tärkeä Legendren muunnos, ja määritellään uusi termodynaaminen potentiaali,

Gibbsin vapaa energia G (*Gibbs free energy*)

$$G = U + PV - TS = F + PV . \quad (272)$$

Gibbsin vapaa energia $G = U + PV - TS$ ottaa huomioon sen, että osa systeemiin siirtyvästä energiasta menee sisäenergiaan, osa laajenemisessa tehtyyn työhön, ja osan se ottaa lämpökylvystä.

Usein kemiallisten reaktioiden annetaan tapahtua vakiopaineessa (ilmakehän paine) ja vakio-
lämpötilassa, siksi Gibbsin vapaan energian muutos reaktiossa ΔG on tärkeä tietää. Pelkästään ΔG :n etumerkki kertoo reaktion suunnan, jos reaktio on esim.



niin se tapahtuu vasemmalta oikealle, jos silloin $\Delta G < 0$, muulloin oikealta vasemmalle.

Glukoosin $C_6H_{12}O_6$ oksidaatiossa $\Delta G = -2870 \text{ kJ/mol}$ (lämpötilassa 25°C ja yhden ilmakehän paineessa), toisin sanoen reaktiossa vapautuu energiaa. Tämä on tärkein elävien olentojen energianlähde.

3.22.2 Helmholtzin ja Gibbsin Vapaat Energiat ja Maksimiyö

Helmholtzin vapaa energia F ja Gibbsin vapaa energia G ovat hyödyllisimmillään tietyissä ympäristöissä, edellinen vakio-
lämpötilassa, jälkimmäinen vakio-
paineisessa ympäristössä.

“Vapaa energia” viittaa systeemin energiaan, joka enintään on käytettävissä työn tekoon.

Työn määrää rajoittavat termodynamiikan 1. ja 2. pääsääntö.

Systeemi lämpökylvyssä Systeemin tilavuus V on vakio, samoin hiukkasluku N . Oletaan, että systeemi tekee *ulkopuolelle*, ei lämpökylpyyn, työn δW_{ulos} . Määrittelen selvyyden vuoksi tämän työn positiivisena, joten se vähentää sisäenergiaa³⁸, ja energian säilymlaki on

$$dU = \delta Q - \delta W_{ulos} \quad (\text{TD1}) . \quad (274)$$

Systeemissä voi tapahtua prosesseja, joissa entropian muuttuu määrän

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{Clausiuksen epäyhtälö}) . \quad (275)$$

Clausiuksen epäyhtälö on termodynamiikan 2. pääsäännön seuraus; yhtäsuuruus pätee reversiibeille prosesseille. Sisäenergian muutos toteuttaa epäyhtälön

$$dU \leq TdS - \delta W_{ulos} . \quad (276)$$

Koska T on vakio, seuraa tästä epäyhtälö

$$\delta W_{ulos} \leq -dU + TdS = -d(U - TS) \equiv -dF . \quad (277)$$

Lämpökylvyssä olevan systeemin ulkopuolelle tekemä työ on enimmillään systeemin Helmholtzin vapaan energian muutos. Systeemin Helmholtzin vapaa energia on siis “vapaata” tekemään työtä ulkomaailmaan.

Systeemi lämpö- ja painekylvyssä

Edelliseen tapaukseen verrattuna systeemin tilavuus voi nyt muuttua tehden painekylpyyn työtä määrän $-PdV$. Tämän lisäksi systeemi voi tehdä työtä ulkomaailmaan määrän δW_{ulos} , joka taas määritellään positiiviseksi. Energian säilymlaki on nyt

$$dU = \delta Q - PdV - \delta W_{ulos} \quad (\text{TD1}) . \quad (278)$$

Systeemissä tapahtuu prosesseja, joissa entropia muuttuu määrän

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{Clausiuksen epäyhtälö}) , \quad (279)$$

joten

$$dU \leq TdS - PdV - \delta W_{ulos} . \quad (280)$$

Ulos tehdylle työlle saadaan epäyhtälö

$$\delta W_{ulos} \leq -dU + TdS - PdV = -d(U - TS + PV) \equiv -dG . \quad (281)$$

Lämpö- ja painekylvyssä olevan systeemin ulkopuolelle tekemä työ on enimmillään systeemin Gibbsin vapaan energian muutos. Systeemin Gibbsin vapaa energia on “vapaata” tekemään työtä ulkomaailmaan.

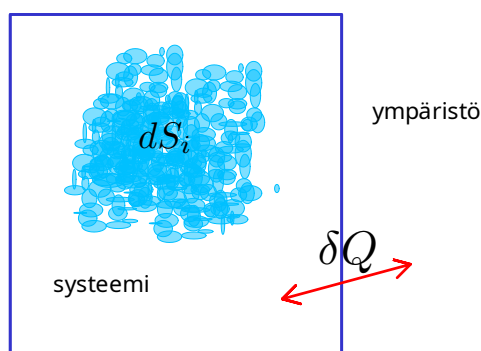
38. Poikkeus merkkiposimuksesta, jossa systeemin tekemä työ on negatiivinen, on nyt paikallaan.

3.22.3 Siirtyminen Kohti Termodynaamista Tasapainoa

Tarkastellaan tilannetta, jossa systeemi ei vielä ole saavuttanut termodynaamista tasapainoa. Samalla joudumme ottamaan mukaan todella irreversiibeilejä prosesseja, jotka vievät systeemiä kohti termodynaamista tasapainoa. Nyt tarkasteltava muutos *ei ole* termodynaamisesta tasapainotilasta toiseen, mutta onneksi emme tarvitse mitään kovin tarkkaa epätasapainosysteemin kuvausta, ainoastaan muutamia epäyhtälöitä.

Systeemin entropian muutoksen voi jakaa kahteen osaan. Ensimmäinen osa aiheutuu lämmönsiirrosta ulkopuolen kanssa ja toinen osa on systeemin sisällä tapahtuvista spontaaneista irreversiibeileistä prosesseista (kemialliset reaktiot yms.) johtuvaa entropian kasvua. Merkittään edellistä $\frac{\delta Q}{T}$ ja jälkimmäistä $d_i S$, missä alaindeksi i viittaa sanaan *interior*.³⁹Silloin

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + d_i S . \quad (282)$$



Syy siihen, miksi pidämme kirjaa systeemin sisällä syntyvästä entropiasta on se, että haluamme selvittää ajavatko systeemin spontaanit prosessit termodynaamisia potentiaaleja systemaattisesti suurempaan tai pienempään suuntaan.

Sisäenergian muutos on termodynamiikan 1. pääsäännön mukaan

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV + \mu dN . \quad (283)$$

Sijoitetaan yhtälöstä (282) ratkaistu δQ ,

$$dU = TdS - Td_i S - PdV + \mu dN \Leftrightarrow Td_i S = -dU + TdS - PdV + \mu dN . \quad (284)$$

Termodynamiikan 2. pääsäännön mukaan entropia ei voi pienentyä spontaaneissa prosesseissa, joten $d_i S \geq 0$, ja saamme epäyhtälön

$$-dU + TdS - PdV + \mu dN \geq 0 . \quad (285)$$

Tämä eroaa tutusta 1. pääsäännön “reversiibelistä” muodosta $dU = TdS - PdV + \mu dN$, koska poikkesimme termodynaamisesta tasapainosta ja otimme mukaan spontaanin irreversiibelin entropiatuoton $d_i S$.

39. Clausius nimitti systeemin sisällä syntyvää entropiaa nimellä *uncompensated heat*. Merkintää $d_i S$ käyttävät mm. L. Reichl kirjassa *A Modern Course in Statistical Physics*, sekä Kondepudi ja Prigogine kirjassa *Modern Thermodynamics*.

Systeemi lämpökylvyssä: $dV = 0$, $dN = 0$ ja T on vakio, joten epäyhtälöstä (285) seuraa

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS \leq 0, \quad (286)$$

joten Helmholtzin vapaa energia pienenee tai pysyy samana systeemin spontaaneissa muutoksissa; termodynaamisessa tasapainossa systeemin F on minimissä

Systeemi lämpö- ja painekylvyssä: $dN = 0$, T ja P ovat vakioita, joten epäyhtälöstä (285) seuraa dG :n lauseke irreversiibelille systeemille,

$$dG = d(U - TS + PV) = dU - TdS + PdV \leq 0, \quad (287)$$

joten Gibbsin vapaa energia pienenee tai pysyy saman systeemin spontaaneissa muutoksissa; termodynaamisessa tasapainossa systeemin G on minimissä.

Kootaan tulos (U :n ja H :n osalta ks. demotehtävä)

Suljetun systeemin termodynaaminen tasapaino on sisäenergian U minimi

Painekylvyssä olevan systeemin termodynaaminen tasapaino on entalpian H minimi

Lämpökylvyssä olevan systeemin termodynaaminen tasapaino on Helmholtzin vapaan energian F minimi

Lämpö- ja painekylvyssä olevan systeemin termodynaaminen tasapaino on Gibbsin vapaan energian G minimi

Lämpökylpy pitää T :n vakiona, ja painekylpy pitää P :n vakiona; termodynaaminen tasapaino löytyy minimoimalla sopiva systeemin vapaa energia. Edellisen kappaleen mukaan vapaa energia on myös se energia, joka on käytettävissä työn tekoon. Näiden ominaisuuksien vuoksi sisäenergia, entalpia ja vapaat energiat F ja G ovat niin hyödyllisiä.

3.22.4 Gibbsin Vapaa Energia ja Kemiallisen Potentiaalin Välinen Yhteys

Koska Gibbsin vapaa energia termodynaaminen potentiaali, on sen oltava ekstensiivinen; tämän näkee myös määritelmästä $G = U + PV - TS$, koska U , V ja S ovat ekstensiivisiä. Osoittautuu, että kemiallinen potentiaali ja Gibbsin vapaa energia ovat läheistä sukua, joten tarkastellaan erikseen yksikomponenttista ainetta (yksi hiukkaslaji, yksi kemiallinen potentiaali μ) ja seosta (monia hiukkaslajeja, monta kemiallista potentiaalia μ_i).

A) Yksikomponenttinen aine

Gibbsin vapaan energian differentiaali on

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN, \quad (288)$$

joten **Gibbsin vapaa energia luonnollisten muuttujiensa funktiona on $G(T, P, N)$** . Gibbsin vapaan energian ekstensiivisyyden perusteella on helppo päätellä, että⁴⁰

$$G = \mu N. \quad (289)$$

Yksikomponenttisessa aineessa kemiallinen potentiaali on Gibbsin vapaa energia hiukasta kohti.

B) Seos

Seokselle pätee (ilman todistusta)

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (290)$$

$$G = \sum_i \mu_i N_i. \quad (291)$$

40. Demotehtävä.

3.22.5 Eulerin yhtälö

Tarkastellaan yksikomponenttista ainetta. Sijoittamalla tulos $G = \mu N$ takaisin määritelmiin saadaan joukko yhtälöitä,

$$G = \mu N \quad (292)$$

$$F = -PV + \mu N \quad (293)$$

$$H = TS + \mu N \quad (294)$$

$$U = TS - PV + \mu N \quad (\text{Eulerin yhtälö}) . \quad (295)$$

Eulerin yhtälö tunnetaan myös nimellä **termodynamiikan perusyhtälö** (*fundamental equation of thermodynamics*).

Eulerin yhtälö seuraa kahdesta seikasta:

1. Termodynamiikan 1. pääsääntö: $dU = TdS - PdV + \mu dN$
2. Suureet S , V ja N ovat ekstensiivisiä.

Todistus. Koska $U = U(S, V, N)$, ja sen luonnolliset muuttujat ovat ekstensiivisiä, on kaikilla skaalaustekijöillä $\lambda > 0$

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N) . \quad (296)$$

Derivoidaan puolittain λ :n suhteen käyttäen derivoinnin ketjusääntöä,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \right)_{V,N} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \right)_{S,N} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda N)} \right)_{S,V} \frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda} = U(S, V, N) . \quad (297)$$

Kertoimien osittaisderivaatat voi lukea 1. pääsäännöstä, esimerkiksi toinen termi on

$$\left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \right)_{V,N} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} = \frac{1}{\lambda} (-P)V . \quad (298)$$

Asettamalla lopuksi $\lambda = 1$ kaavasta (297) seuraa Eulerin yhtälö,

$$TS - PV + \mu N = U . \quad (299)$$

□

3.22.6 Gibbs-Duhem -yhtälö

Mennään taaksepäin, ja lasketaan G :n differentiaali yksikomponenttiselle aineelle,

$$dG = d(\mu N) = \mu dN + Nd\mu . \quad (300)$$

Vertailemalla tätä aiemmin saatuun dG :n lausekkeeseen saadaan tärkeä ehto,

$$Nd\mu = -SdT + VdP \quad \text{(Gibbs-Duhem)} . \quad (301)$$

Tämän perusteella

kemiallinen potentiaali luonnollisten muuttujensa funktiona on $\mu(T, P)$,

Intensiiviset suureet T , P ja μ eivät siis ole toisistaan riippumattomia.

- Jos tunnetaan kemiallinen potentiaali $\mu(T_0, P_0)$, voidaan Gibbs-Duhem -yhtälöä integroimalla selvittää $\mu(T, P)$. Palaamme tähän faasimuutosten yhteydessä.
- Gibbs-Duhem -yhtälön avulla voi testata, onko jokin ehdotettu tilayhtälö termodynaamisesti oikein.

Seokselle vastaavat kaavat ovat

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (302)$$

$$G = \sum_i \mu_i N_i , \quad (303)$$

joista seuraa

$$\sum_i N_i d\mu_i = -SdT + VdP \quad \text{(Gibbs-Duhem seokselle)} . \quad (304)$$

Seoksen Gibbs-Duhem -yhtälö on termodynamiikan sanelema ehto seoksen komponenttien kemiallisille potentiaaleille.

Esimerkki: Jos P ja T pidetään vakioina, niin pelkästään yhden komponentin kemiallisen potentiaalin muuttuminen on mahdotonta, koska summan $\sum_i N_i d\mu_i$ pitää olla muuttumaton.

3.23 Osittaisderivaattojen Laskusääntöjä

Ennen kuin alamme tosissaan tehdä termodynamiikan laskuja tarvitaan hiukan lisää matemaatiikkaa. Oletetaan, että muuttujat x , y ja z toteuttavat yhtälön, joka termodynamiikassa on usein tilayhtälö,

$$f(x, y, z) = 0, \quad (305)$$

missä f on säännöllinen funktio.

- Pidetään vakiona w , joka on lausuttavissa muuttujien x, y, z avulla; ehto $w(x, y, z) = \text{vakio}$ määrittelee pinnan. Tällä pinnalla jäljelle jää vain yksi riippumaton muuttuja, joten voimme valita $x(z)$ ja $y(z)$. Käyrän $x(z)$ kulmakerroin on käyrän $z(x)$ kulmakerroimen käänteisarvo,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_w = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w^{-1} \quad \text{osittaisderivaatan käänteisarvo} . \quad (306)$$

Kokeile vaikka riippuvuudella $z = x^3 w^4$:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w = 3x^2 w^4 \quad (307)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_w = \left(\frac{\partial(z^{1/3} w^{-4/3})}{\partial z}\right)_w = \frac{1}{3} z^{-2/3} w^{-4/3} = \frac{1}{3} x^{-2} w^{-4} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w^{-1} . \quad (308)$$

Jos x riippuu y :stä ja tämä puolestaan z :sta, eli $x(y(z))$, niin derivoinnin ketjuäännön ja edellisen ehdon mukaan

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_w = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w = \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_w}, \quad x=x(y(z)) . \quad (309)$$

Tämän voi nähdä **muuttujan y ”lisäämisenä”**.

- Yhtälöstä $f(x, y, z) = 0$ (esim. tilayhtälöstä) voidaan ratkaista $y = y(z, x)$, joten

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx . \quad (310)$$

Sjoitetaan tämä yhtälöön

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \quad (311)$$

$$= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx , \quad (312)$$

josta voimme lukea tuloksen (asetta $dz = 0$ ja poimi dx :n kerroin)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z. \quad (313)$$

Kaava kertoo, miten lasketaan osittaisderivaatta pitämällä vakiona *riippuvaa* muuttujaa z . Lämpökapasiteettien välinen yhteys

$$C_P = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (314)$$

voidaan johtaa C_P :n ja C_V :n määritelmistä, ja toteamalla, että koska $U = U(T, V)$ ja tilayhtälö on $V = V(T, P)$, niin kaavan (313) mukaan

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (315)$$

- **Syklinen ketjusääntö** saadaan, jos muuttujien välillä on riippuvuus (esim. tilayhtälö) $f(x, y, z) = 0$. Lyhyiden vuoksi vakioina pidettäviä suureita ei tässä aina luetella alaindeksissä, koska muuttujat x, y, z ovat koko ajan samat. Lasketaan differentiaali

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right) dz = 0 \quad (\text{lyhennysmerkinnällä}). \quad (316)$$

Jos derivoitaessa pidetään z vakiona (eli $dz = 0$, kun ollaan (x, y) -tason suuntaisella pinnalla), saadaan tästä ratkaistua

$$dx = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)} dy = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)}. \quad (317)$$

Pitämällä x vakiona (eli (y, z) -tason suuntaisella pinnalla) saadaan

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)}, \quad (318)$$

ja pitämällä y vakiona saadaan

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)}. \quad (319)$$

Saatujen kolmen osittaisderivaatan tulo on

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = (-1)^3 \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)} \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)} \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)}. \quad (320)$$

Yhtälön oikealta puolelta supistuu melkein kaikki, jäljelle jää vain -1 ,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad \text{syklinen ketjusääntö} . \quad (321)$$

Huom: Tämä pätee muuttujille x, y, z vain, jos niitä kytkee jokin yhtälö $f(x, y, z) = 0$.

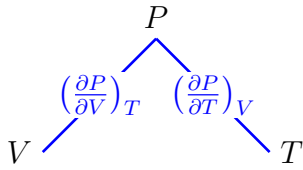
Esim. jos riippuvuus on $U = U(P, S)$, niin

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_U = -1 . \quad (322)$$

3.24 Käytännön ohje osittaisderivaattojen laskemiseen: derivaattapuu

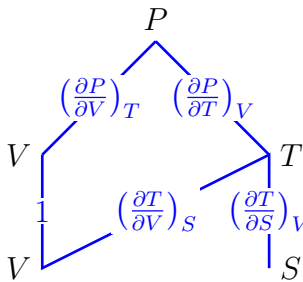
Oregon State University käyttää kätevää tapaa pitää kirjaa termodynamiikan osittaisderivaatoista ns. derivaattapuun avulla ⁴¹ Tässä muutamia esimerkkejä.

Otetaan riippuvuus $P = P(V, T)$,



$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT .$$

Tämä oli vielä helppo. Jatketaan lisäämällä riippuvuus $T = T(V, S)$,



$$dP = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \right] dV + \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \right] dS .$$

Esim. P :stä pääsee alimpaan V :hen kahta kautta, joko $P \rightarrow V \rightarrow V$ tai $P \rightarrow T \rightarrow V$. Kullakin välillä poimitaan osittaisderivaatta: $P \rightarrow V$ (tästä tulee tekijä $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$), $V \rightarrow V$ (tekijä $(\frac{\partial V}{\partial V})_T \equiv 1$), tai toisena vaihtoehtona $P \rightarrow T$ (tekijä $(\frac{\partial P}{\partial T})_V$) ja $T \rightarrow V$ (tekijä $(\frac{\partial T}{\partial V})_S$). Näistä kootaan dV :n kerroin. Samalla saatiin tulokset

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (323)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V . \quad (324)$$

Derivaattapuun avulla on helppo johtaa esim. ominaislämpöjen välinen kaava (demotehtävä)

$$C_P = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P . \quad (325)$$

Syklisen ketjusäännön voi myös johtaa derivaattapuun avulla. Koska muuttujia x, y, z kytkee yhtälö $f(x, y, z) = 0$, voimme kirjoittaa ensin riippuvuuden $x = x(y, z)$, sitten $y = y(x, z)$ ja

41. Ks. Representations of Partial Derivatives in Thermodynamics (pdf).

lopuksi $z = z(x, y)$.

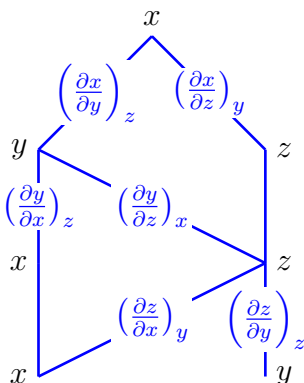
Kirjoita alimpaan x :ään päättyvä osittaisderivaatta kaikkien sinne vievien haarojen kautta, ja käytä aputuloksia

$$\left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_y = 1 \quad (326)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z} = 1 \quad (327)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial z}\right)_y} = 1 \quad (328)$$

$$(329)$$



niin saat syklisen ketjusäännön muodossa

$$1 = 1 + 1 + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y . \quad (330)$$

Syklisen ketjusäännön saa myös kirjoittamalla alimpaan y :hyn päättyvän osittaisderivaatan.

3.25 Maxwellin Relaatiot

Kaikki termodynaamiset potentiaalit ovat tilamuuttujia, ja tästä seuraa joukko hyödyllisiä relaatioita osittaisderivaattojen välille.

Aloitetaan sisäenergiasta. Koska $U = U(S, V, N)$ on yksikäsitteinen tilamuuttuja, on dU on eksakti differentiaali, joten U :n derivointijärjestys ei vaikuta tulokseen. Toisin sanoen, ristikkäiset osittaisderivaatat ovat samat,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right)_N = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_N . \quad (331)$$

Kirjoitetaan tämä auki derivointi kerrallaan, merkiten huolellisesti vakiona pidettävät suureet,

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \right] \right)_{S,N} = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \right] \right)_{V,N} . \quad (332)$$

Hakasuluissa olevat osittaisderivaatat voidaan lukea differentiaalista $dU = TdS - PdV + \mu dN$, ne ovat T ja $-P$. Näin saadaan ensimmäinen Maxwellin relaatio,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,N} . \quad (333)$$

Laskemalla toinen derivaatta G :lle, H :lle ja F :lle saadaan neljä Maxwellin relaatiota,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} &= - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,N} & \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} & \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S,N} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{P,N} \end{aligned} \quad (334)$$

Maxwellin relaatiot ovat aina voimassa, ja niitä käytetään termodynamiikassa hyvin usein.

Käytännön neuvo:

Muista

$$dU = TdS - PdV + \mu dN ,$$

ja määritelmät

$$H = U + PV \quad , \quad F = U - TS \quad , \quad G = U + PV - TS .$$

Näistä on helppo johtaa differentiaalit dF , dH ja dG , sekä Maxwellin relaatiot.

3.25.1 Maxwellin Relaatioiden Soveltaminen

Käytettävissä on matematiikan ja fysiikan tarjoamat eväät,

- Osittaisderivaattojen laskusäännöt
- Maxwellin relaatiot
- Termodynamiikan pääsäännöt ja määritelmät

Näistä saatavat tulokset ovat yleisiä ja voimassa *aina* kaikille systeemeille. Jos mielessä on jokin tietty systeemi ja sen ominaisuuksista tiedetään jotain, esim. aineen tilayhtälö, niin tuloksia voi vapaasti specialisoida.

A) Kokoonpuristuvuuksien ja lämpökapasiteettien välinen relaatio

Määritelmät:

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \kappa_S := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (335)$$

$$C_V := \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad C_P := \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (336)$$

Lausutaan aluksi lämpökapasiteetit entropian avulla. Termodynamiikan 1. pääsäännön

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \quad (337)$$

avulla saadaan

$$C_V := \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (338)$$

Samoin saadaan yhtälön

$$dH = d(U + PV) = TdS - VdP + \mu dN, \quad (339)$$

avulla tulos

$$C_P := \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N}. \quad (340)$$

Jatketaan tästä olettaen, että N on vakio, ja jätetään se lyhyiden vuoksi merkitsemättä. Jos $S = S(T, V)$, niin $P = P(T, V)$ on riippuva muuttuja, ja voimme käyttää kaavaa (313),

$$\frac{C_P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}_{C_V/T} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}_{\text{Maxwell:} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (341)$$

$$= \frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (342)$$

Aineen tilayhtälö on $f(P, T, V) = 0$, joten voimme käyttää syklistä ketjusääntöä,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1, \quad (343)$$

joten

$$\frac{C_P}{T} = \frac{C_V}{T} - \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}_{-V\kappa_T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{C_V}{T} + \frac{1}{V\kappa_T} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2, \quad (344)$$

missä käytettiin myös osittaisderivaatan käänteisarvoa. Kaavaan jäi vielä tuntematon osittaisderivaatan neliö.

Lähdetään toisesta suunnasta ja muokataan κ_S :n lauseketta. Otetaan riippumattomiksi muuttujiksi P ja T , jolloin $V = V(P, T)$, ja $S = S(P, T)$ ovat riippuvia muuttujia. Käytetään jälleen kaavaa (313),

$$-V\kappa_S := \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}_{-V\kappa_T} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S}_{\text{Maxwell: } \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P}. \quad (345)$$

Koska $S = S(P, T)$, voimme käyttää syklistä ketjusääntöä,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{C_P/T} = -1, \quad (346)$$

joten

$$-V\kappa_S = -V\kappa_T + \frac{T}{C_P} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2. \quad (347)$$

Nyt tuntematon osittaisderivaatan neliö voidaan ratkaista ja saadaan siisti tulos:

$$\boxed{\frac{C_V}{C_P} = \frac{\kappa_S}{\kappa_T}}. \quad (348)$$

Kaava on yhteys lämmittämiseen liittyvien suureiden C_V ja C_P sekä kokoonpuristamiseen liittyvien suureiden κ_S ja κ_T välillä. Tämä on tyypillistä Maxwellin relaatioiden avulla johdettaville yhteyksille. Jotain edellä saadun kaavan tapaista saattoi odottaa senkin perusteella, että aineen

sisäenergian lisääminen voidaan tehdä lämmittämällä ainetta tai tekemällä siihen työtä. Tällaisista kaavoista on paljon käytännön hyötyä, koska usein **vaikeasti mitattava suure voidaan usein lausua helpommin mitattavien avulla.**

Lämpökapasiteettien suhde C_V/C_P ei riipu ainemäärästä, joten voimme korvata sen halutsumme ominaislämpöjen suhteella,

$$\frac{C_V}{C_P} = \frac{\kappa_S}{\kappa_T} . \quad (349)$$

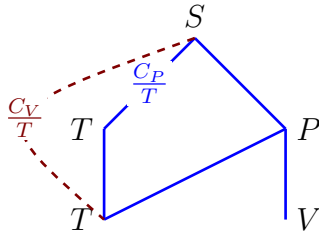
Yhtälön $\frac{C_V}{C_P} = \frac{\kappa_S}{\kappa_T}$ johto derivaattapuun avulla

Piirretään derivaattapuut suureille

$$\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad -V\kappa_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (350)$$

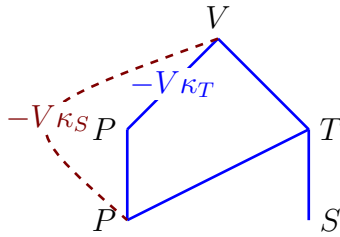
$$\frac{C_P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad -V\kappa_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (351)$$

ja pyritään yhdistämään derivaattapuista luetut yhtälöt.



Polut S :stä alimpaan T :hen:

$$\frac{C_V}{T} = \frac{C_P}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (352)$$



Polut V :stä alimpaan P :hen:

$$-V\kappa_S = -V\kappa_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S. \quad (353)$$

Saaduissa yhtälöissä punaisella väritetyt osittaisderivaatat ovat molemmat P, V, T -muuttujille, joita sitoo jokin ehto $f(P, V, T) = 0$ ja sinivihreät puolestaan P, S, T -muuttujille, joita sitoo jokin toinen ehto $g(P, S, T) = 0$. Käytetään syklistä ketjusääntöä ja sievennetään kaavoja käyttäen osittaisderivaattojen käänteisarvoja:

$$-V\kappa_S = -V\kappa_T + \frac{-1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V} \frac{-1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T} \quad (354)$$

$$= -V\kappa_T + \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}_{-V\kappa_T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P}_{\frac{T}{C_P}} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T, \quad (355)$$

ja loput osittaisderivaatat löytyvät kaavasta (352),

$$-V\kappa_S = -V\kappa_T - V\kappa_T \frac{T}{C_P} \left(\frac{C_V}{T} - \frac{C_P}{T} \right) \Leftrightarrow \frac{C_V}{C_P} = \frac{\kappa_S}{\kappa_T}. \quad (356)$$

Miksei tässä todistuksessa mainittu Maxwellin relaatioita? Esitimme C_V :n ja C_P entropian osittaisderivaattojen avulla, ja tähän tarvittiin sekä dU että dH ja termodynamiikan 1. pääsääntö. Nämä itse asiassa sisältävät kaiken sen tiedon, mitä Maxwellin relaatioissa $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ ja $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$ on! Maxwellin relaatioita käytettiin tavallaan implisiittisesti.

B) Äänen nopeus kaasussa

Äänen nopeuden riippuvuus kaasun ominaisuuksista voidaan johtaa tarkasti hydrodynamiikan avulla, nyt käytämme oikotienä dimensioanalyysiä. Päätelmä etenee näin:

- Äänen taajuus on suuri, joten lämpöä ei ehdi johtua, eikä ääniaalto oletettavasti aiheuta kaasuun irreversiibeileitä muutoksia, joten voimme olettaa, että prosessi on *adiabaattinen ja reversiibeli*, ts. prosessi on *isentrooppinen*. Johtopäätöksen

$$\text{adiabaattinen ja reversiibeli} \Rightarrow \text{isentrooppinen} \quad (357)$$

näkee kaavasta

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, \quad (358)$$

sillä se pätee reversiibelille prosessille, ja jos prosessi on myös adiabaattinen, niin lämpöä ei siirry, ja $\delta Q_{\text{rev}} = 0$. Silloin $dS = 0$, eli prosessi on isentrooppinen.

- Ääni on paineaalto, kaasussa tapahtuu paineen ja tilavuuden muutoksia. Tarvitaan isentrooppista kokoonpuristuvuutta

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S, \quad (359)$$

jonka yksikkö on $[\kappa_S] = 1/\text{Pa} = \text{s}^2\text{m}/\text{kg}$.

- Kaasun massatiheys ρ vaikuttaa äänen nopeuteen: $\rho = mN/V$, missä m =molekyylin massa. Yksikkö on $[\rho] = \text{kg}/\text{m}^3$.

Yksinkertaisin κ_S :n ja ρ :n kombinaatio, jolla on nopeuden neliön dimensio on $[1/(\kappa_S\rho)] = (\text{m}/\text{s})^2$, joten saadaan arvaus äänen nopeuden neliölle,

$$c_s^2 = \frac{1}{\kappa_S\rho}. \quad (360)$$

Sattumalta tämä on oikea tulos kerrointa myöten!

Kaasun κ_S on hankalasti mitattava suure, mutta edellä johdimme sen ominaislämpöjen sekä isotermisen kokoonpuristuvuuden avulla, $\kappa_S = (C_V/C_p)\kappa_T$, joten

$$c_s^2 = \frac{C_p}{C_V} \frac{1}{\kappa_T \rho}. \quad (361)$$

Testataan saatua kaavaa. Oletetaan, että ilma on typpikaasua (N_2) ja kyllin tarkasti ideaalikaasua. Yksiatomiselle kaasulle saataisiin

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B T, \quad C_p = \frac{5}{2}Nk_B T \Rightarrow \gamma = 5/3 \approx 1,667, \quad (362)$$

ja kaksiatomiselle kaasulle (johdetaan myöhemmin statistisen mekaniikan avulla)

$$\gamma := \frac{C_P}{C_V} = 7/5 = 1,4 . \quad (363)$$

Isoterminen kokoonpuristuvuus on

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \left(\frac{Nk_B T}{P} \right)}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{1}{P} . \quad (364)$$

Typellä on 7 protonia ja 7 neutronia, joten N₂-molekyylin massa on noin

$$m \approx 2 \times 14 \times 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg} . \quad (365)$$

Näillä arvoilla äänen nopeudeksi saadaan

$$c_s = \sqrt{\gamma \frac{1}{\kappa_T} \frac{1}{\rho}} = \sqrt{\frac{7}{5} P \frac{V}{mN}} = \sqrt{\frac{7 k_B T}{5 m}} \approx 352 \text{ m/s} , \text{ kun } T=300 \text{ K} . \quad (366)$$

Mitattu äänen nopeus ilmassa ($T = 20^\circ\text{C}$) on n. 343 m/s, joten tulos on varsin hyvä. ⁴²

42. Yksiatomiselle kaasulle tulos olisi 384 m/s.

4 Statistinen Mekaniikka

Statistinen mekaniikka on mikroskooppinen teoria, josta termodynamiikan suureet voidaan laskea. Sen peruskäsite on Willard Gibbsin esittämä

Joukko eli ensemble (*ensemble*)

Kuviteltu joukko samanlaisen systeemin kopioita, joissa toteutuvat kaikki annetuissa olosuhteissa mahdolliset mikrotilat.

Jos energia on kiinnitetty vakioarvoon, saadaan **mikrokanoninen joukko**, jossa toteutuvat kaikki ne mikrotilat, joilla on kyseinen energia. Toisin sanoen mikrokanoninen joukko on systeemin kaikkien sellaisten mikrotilojen kokoelma, joilla on tietty energia.

Vastaavasti aiemmin mainittu **kanoninen joukko** on kaikki ne systeemin mikrotilat, joilla on tietty lämpötila.

Tutkimalla joukkoa (ensemblea) voidaan laskea

Joukkokeskiarvo (*ensemble average*)

Kaikkien annetuissa olosuhteissa mahdollisten mikrotilojen yli otettu keskiarvo.

Näistä lähtökohdista voidaan johtaa statistinen mekaniikka teoriana, jonka rakenne on aukoton. Kaikki ei silti ole selvää:

Miten joukko alunperin pitäisi valita?

Gibbs käytti mm. edellä mainittuja mikrokanonista ja kanonista joukkoa. Toiseksi, joukkokeskiarvo ei ole aivan ongelmaton:

Mikä on joukkokeskiarvon ja mittauksesta saadun tuloksen välinen yhteys?

Jos otetaan jokin systeemi, ja mitataan siitä halutun suureen arvo, niin mistä tiedämme, että tarkasteltu systeemi edustaa jollain tavalla tyypillistä joukon jäsentä? Voisi kuvitella, että mittaustuloksella ja joukkokeskiarvolla ei olisi paljontaan yhteistä. Onneksi niillä on, muuten koko joukkokeskiarvosta ei olisi mitään hyötyä.

Usein on mahdotonta ottaa suurta määrää identtisiä mitattavia systeemejä ja toistaa mittaus niissä kaikissa. Sen sijaan otetaan vain yksi systeemi ja aletaan kerätä dataa jonkin suureen arvosta. Näin saadaan selville

Aikakeskiarvo (*time average*)

Pitkän ajan yli samasta systeemistä otettu keskiarvo.

“Pitkä aika” on hankalasti määriteltävä. Mittauksen ja joukkokeskiarvon välinen suhde olisi hyvin suoraviivainen, jos mittauksia voitaisiin jatkaa “riittävän kauan”, ja jos tehdään

Ergodinen hypoteesi (*ergodic hypothesis*)

Systeemi käy läpi kaikki annetuissa olosuhteissa mahdolliset mikrotilat riittävän pitkän ajan kuluessa.

Jos ergodinen hypoteesi pitää paikkansa, niin

suureen joukkokeskiarvo = suureen aikakeskiarvo

Tämä lähestymistapa on Boltzmannin ja Ehrenfestin esittämä, sen varhainen versio oli kineettinen kaasuteoria tai lyhyesti **kineettinen teoria** (*kinetic theory*). Taustalla on ajatus, että mikroskooppisessa systeemissä tapahtuu niin nopeita muutoksia, että mittaukset rekisteröivät vain niiden aikakeskiarvon. Jo varhain huomattiin, että ergodisuus pätee hyvin kaasuille (riippuu geometriasta), mutta huonosti nesteille tai kiinteille aineille. Esim. ideaalikaasu, jonka hiukkaset peiliheijastuvat rajapinnoista, on pallossa ergodinen, mutta toroidissa tai ohuen putken yhdistämissä palloissa ei. Jossain määrin ergodisuus paranee, jos systeemiin kohdistuu pieni ulkoinen häiriö, esim. sähkömagneettinen säteily. Ergodisuusongelma näkyy myös laskennallisessa fysiikassa, missä simulaatiosta kootusta datasta ei aina saakaan selville hyödyllistä tietoa aikakeskiarvoista. Simulaatio voi jäädä pyörimään nurkkaan, ja laskenta-aika loppuu ennen kuin sieltä ehditään poistua.

Vastakkain ovat siis

- Joukkokeskiarvo, joka on helppo laskea, mutta lasketun tuloksen liittäminen mittaus-tuloksiin vaatii huolellisuutta.
- Aikakeskiarvo, joka liittyy suoraan mittaustuloksiin, mutta jonka laskeminen on vaikeaa tai jopa mahdotonta.

Statistisen mekaniikan voi rakentaa täysin ilman ergodisuusoletusta, mutta lopulta aikakeskiarvoja joudutaan kuitenkin käsittelemään.

Annetaan lähtökohta postulaattina:

Statistisen mekaniikan perusoletus

Suljetussa ja eristetyssä systeemissä ovat termodynaamisessa tasapainossa kaikki saavutettavissa olevat mikrotilat yhtä todennäköisiä.

Suljettu ja eristetty systeemi on toiselta nimeltään **mikrokanoninen joukko**.

Tämän voi sanoa monella tavalla,

Suljettu ja eristetty systeemi, joka on termodynaamisessa tasapainossa tietysissä makrotilassa, voi yhtä todennäköisesti olla missä hyvänsä tätä makrotilaa vastaavassa mikrotilassa.

Toinen tapa on sanoa, että mikrokanoniseen joukkoon pätee **postulaatti *a priori* todennäköisyyksien yhtäsuuruudesta** (*postulate of equal a priori probabilities*).

Perusoletus kuvaa täydellistä tietämättömyyttä siitä, missä mikrotilassa systeemi on. Heti kun oletus mikrotilojen samasta todennäköisyydestä on tehty ja saavutettavat mikrotilat lueteltu, niin joukkokeskiarvo voidaan laskea.

4.1 Boltzmannin Entropia eli Mikrokanonisen Joukon Entropia

Statistisen mekaniikan entropian määritelmä luo yhteyden termodynamiikkaan. Entropiaa varten tarvitaan mikrotilojen lukumäärä,

Tilan statistinen paino Ω (myös merkintää W käytetään)

on saavutettavissa olevien mikrotilojen lukumäärä

$$\Omega = \Omega(E, V, N) , \quad (368)$$

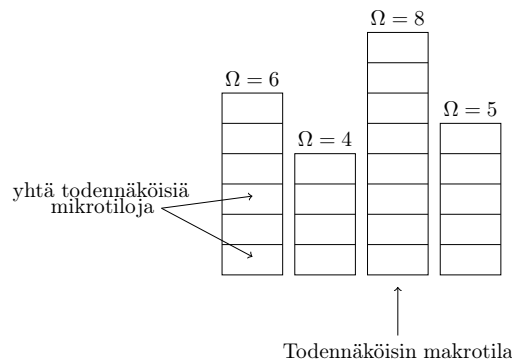
eli niiden suljettujen ja eristettyjen systeemien (mikrokanonisen joukon) mikrotilojen lukumäärä, jotka on saavutettavissa energialla E tilavuudessa V ja hiukasmäärällä N .

Sisäenergiaa on tapana merkitä U , kun taas kokonaisenergia on E ; jälkimmäinen pitää sisällään makroskooppisen liike- ja potentiaalienergian. Jos esimerkiksi laatikollinen kaasua on liikkuvassa junassa, niin E pitää sisällään junan nopeudesta johtuvan kaasun liike-energian. Kaasun termodynamiikkaan junan liike ei vaikuta, joten U on kaasun energia ilman massakeskusliikettä. Statistisessa mekaniikassa näkee käytettävän energiaa E , mutta melko usein $U = E$ ja on samantekevää kumpaa merkintää käyttää.

Jos vertailee makrotiloja keskenään, niin todennäköisimmän makrotilan täytyy sisältää suurin määrä mikrotiloja. Toisin sanoen

Suljettu ja eristetty systeemi lähestyy termodynaamisista tasapainoista siirtymällä kohti todennäköisintä makrotilaa, eli makrotilaa, jolla on suurin statistinen paino.

Makrotilan todennäköisyys on verrannollinen tilan statistiseen painoon Ω .



Toisaalta Ω liittyy entropiaan,

Termodynaamisessa tasapainossa kokonaisentropia on maksimissa.

Lisäksi tiedämme, että entropia on ekstensiivinen, toisin sanoen se skaalautuu systeemin koon mukaan, ja että kahden toisistaan riippumattoman systeemin A ja B kokonaisentropia on osien

entropioiden summa,

$$S = S_A + S_B , \quad (369)$$

ts. entropia on ainakin tässä tapauksessa additiivinen.⁴³ Jos saavutettavien mikrotilojen lukumäärät ovat Ω_A ja Ω_B , niin yhteensä mikrotilojen kombinaatioita on $\Omega_A\Omega_B$. Tulosta päästään summaan ottamalla logaritmi.⁴⁴

Ludwig Boltzmann *määritteli* entropian näin:

Boltzmannin entropia (*Boltzmann entropy*)

Mikrokanonisen joukon entropia on

$$S = k_B \ln \Omega . \quad (371)$$

missä Ω on saavutettavissa olevien mikrotilojen lukumäärä, eli tilan statistinen paino.

Boltzmannin entropian määritelmä on kaiverrettu muodossa $S = k \ln W$ Boltzmannin hautakiveen, joka on Wienin keskushautausmaalla.^{45 46}

Nernstin teoreema on helppo ymmärtää Boltzmannin entropian kautta. Lämpötilassa $T = 0$ systeemi on kvanttimekaanisessa perustilassa, joten saavutettavissa olevien mikrotilojen lukumäärä on yksi,⁴⁷ joten Boltzmannin entropia on

$$S(T = 0) = k_B \ln 1 = 0 . \quad (372)$$

Entropian muutoksen laskemiseksi riittää tietää vain, miten statistinen paino muuttuu, eli miten saavutettavissa olevien mikrotilojen lukumäärä muuttuu.

43. Jotkut kutsuvat entropiaa subadditiiviseksi ja joillakin fyysikoilla on vaikeuksia erottaa ekstensivisyys ja additiivisuus.

44. Onneksemme Ω on laaduton, joten $\ln \Omega$ ei myöskään aiheuta sitä kummallista ongelmaa, joka syntyisi ottamalla laadullisen suureen logaritmi: $\ln(10\text{kg}) = \ln 10 + \ln \text{kg}$, ja kilogramman logaritmi on - mitä? Siksi laadullisen suureen logaritmissa on mukana yksiköt supistava tekijä, esim. tilavuus V voi olla logaritmissa muodossa $\ln(V/V_0)$.

45. Entropiaan oli alunperin lisätty tuntematon vakio, jonka ensimmäisenä jätti pois Planck (R. K. Pathria ja P. D. Beale, *Statistical Mechanics*)

46. Ja jottei jäisi mitään epäselvyyksiä, tätä entropian lauseketta kutsutaan joissakin lähteissä Gibbsin entropiaksi! Tämä johtuu siitä, että annettua entropian kaavaa tulkitaan usein "Gibbsin hengessä": Ω on identtisten systeemien joukon suure. Boltzmann ajatteli Ω :n liittyvän yhteen makroskooppiseen systeemiin.

47. Tähän kannattaa mielessään lisätä "jos systeemin perustila on degeneroitumaton".

Lisätietoa: Miksi entropiassa on mikrotilojen lukumäärän logaritmi?

Oletetaan, että

$$S = f(\Omega) \quad (373)$$

missä f on toistaiseksi tuntematon analyyttinen funktio.⁴⁸ Toisistaan rippumattomien osajärjestelmien entropia on additiivinen, joten

$$f(\Omega_A \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B) , \quad (374)$$

ja termodynamiikan 3. pääsäännön mukaan $f(1) = 0$. Valitaan $\Omega_A = \Omega$ ja $\Omega_B = 1 + x$, jolloin

$$f(\Omega_A \Omega_B) = f(\Omega(1+x)) = f(\Omega + x\Omega) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B) = f(\Omega) + f(1+x) , \quad (375)$$

joten funktion f pitää toteuttaa ehto

$$f(\Omega + x\Omega) = f(\Omega) + f(1+x) . \quad (376)$$

Kehitetään molemmat puolet Taylorin sarjaksi, kun $x \ll 1$ ja $x\Omega \ll 1$,

$$f(\Omega) + f'(\Omega)x\Omega + \frac{1}{2}f''(\Omega)x^2\Omega^2 + \dots = f(\Omega) + f(1) + f'(1)x + \frac{1}{2}f''(1)x^2 + \dots . \quad (377)$$

Tässä $f(1) = 0$ ja x :n potenssien kerrointen on oltava puolittain yhtäsuuret,

$$f'(\Omega)\Omega = f'(1) \equiv a \text{ (vakio)} \quad (378)$$

$$f''(\Omega)\Omega^2 = f''(1) , \quad (379)$$

ja ensimmäinen on helposti ratkeava differentiaaliyhtälö,

$$f'(\Omega) = \frac{a}{\Omega} \Rightarrow f(\Omega) = a \ln(\Omega) + b , \quad (380)$$

missä $b = 0$ ehdon $f(1) = 0$ mukaan. Tulos: $S = \text{vakio} \times \ln \Omega$.

Lisätietoa: Entropia lämpötilassa $T = 0$

Jos systeemin perustila on degeneroitunut, niin saavutettavissa olevia tiloja on enemmän kuin yksi myös lämpötilassa $T = 0$, eikä entropia mene nollaan. Tämän lisäksi on käytännössä vaikea tietää, onko tarkastellussa systeemissä jokin äärimmäisen matalassa lämpötilassa järjestyvä tekijä, kuten ydinten spin, tai jotain mitä ei vain tule ajatelleeksi. Tilanne on sama, kuin jos mittaisi kaasun entropiaa ja sovittaisi tuloksen niin, että teoreettinen kaasun entropiakäyrä ekstrapoloituu arvoon $S = 0$ kun $T = 0$: tämä prosessi menisi pieleen, koska kaasu nesteytyy ja kenties muuttuu kiinteäksi aineeksi matalammissa lämpötiloissa, eikä sovitukseen käytetty teoreettinen entropiakäyrä päde absoluuttiseen nolapisteeseen asti.

48. Analyyttisellä funktiolla $f(x)$ on Taylorin sarja, joka suppenee jokaisessa pisteessä x . Calculus 3 kurssilla sanotaan: *Jos funktion f Taylorin sarja pisteessä c suppenee jollain c -keskisellä avoimella välillä kohti funktiota f , sanotaan, että f on analyyttinen pisteessä c .*

Esimerkki: Palataan ideaalikaasun entropian kasvuun kun tilavuus kaksinkertaistuu.

Ideaalikaasu laajenee tilavuudesta V tilavuuteen $2V$. Tämä tehtiin jo kappaleessa ?? hiukan eri merkinnöin.

Jaetaan tilavuus V pikku osiin δV , eli lokeroita on $V/\delta V$ kappaletta. Sijoitetaan lokeroihin N ideaalikaasuhiukkasta. Kunkin hiukkasen voi sijoittaa $V/\delta V$ tavalla ja N hiukkasta voi sijoittaa $(V/\delta V)^N$ tavalla: tämä on mikrotilojen lukumäärä Ω_{1V} . Kaasun entropia on

$$S_{1V} = k_B \ln \Omega_{1V} = k_B \ln \left(\frac{V}{\delta V} \right)^N = N k_B \ln \left(\frac{V}{\delta V} \right). \quad (381)$$

Jos kaasun tilavuus kaksinkertaistuu, mutta δV pysyy muuttumattomana, niin entropian muutos on

$$\Delta S = S_{2V} - S_{1V} = N k_B \ln \left(\frac{2V}{\delta V} \right) - N k_B \ln \left(\frac{V}{\delta V} \right) = N k_B \ln 2, \quad (382)$$

joten sekä V että tuntematon tilavuus δV häviävät. Entropian muutoksen kannalta vain tilavuuden kaksinkertaistuminen oli tärkeää; lokeroiden määrä kaksinkertaistui.

Entropiaeroja laskettaessa vakiot häviävät, joten mikrotilojen laskennassa on melko paljon vapautta. Aivan hyvin olisimme voineet valita edellä $\delta V = V$, koska se lopulta supistui pois. Oetaan laatikko, jonka tilavuus on $2V$ ja jaetaan se kahteen puoliskoon. Koko laatikon täyttävässä ideaalikaasussa hiukkasella on kaksi mikrotilaa, koska se voi olla joko vasemmassa tai oikeassa puoliskossa, ja entropia on $k_B \ln 2$, ja N :lle hiukkaselle $S_{2V} = N k_B \ln 2$. Jos hiukkanen voi olla vain vasemmassa laatikossa on sillä vain yksi mikrotila, joten entropia on $S_{1V} = k_B \ln 1 = 0$, samoin N :lle hiukkaselle $S_{1V} = 0$. Entropian muutos on $\Delta S = S_{2V} - S_{1V} = N k_B \ln 2$, sama tulos kuin edellä. Informaatiota ajatellen toisella puolella olevasta kaasusta on enemmän tietoa kuin koko tilavuuden täyttävästä kaasusta. Kaasun täyttäessä isomman tilavuuden tiedon määrä vähenee ja entropia kasvaa.

Entropian määritelmästä päästään lämpötilan *määritelmään*.

Termodynamiikassa määritellään ensin lämpötila ja sen avulla entropia. Statistisessa mekaniikassa määritellään ensin entropia ja sen avulla lämpötila.

Termodynamiikan 1. pääsäännön mukaan

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \Leftrightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (383)$$

josta seuraa, että entropian kautta määritelty lämpötila on

Lämpötilan T määrittelee yhtälö

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}. \quad (385)$$

Tämän jälkeen myös paine ja kemiallinen potentiaali on helppo *määritellä*,

Paine P

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}. \quad (387)$$

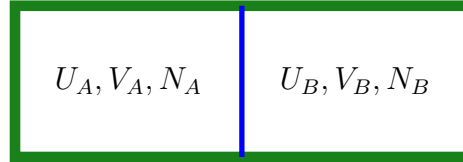
Kemiallinen potentiaali μ

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}. \quad (389)$$

Osoitetaan seuraavaksi, että näistä määritelmistä seuraa sama terminen, mekaaninen ja kemiallinen tasapaino kuin termodynamiikassakin. Tarkoituksena on todistaa, ettei statistisen mekaniikan entropian määrittely ole ainakaan karkeassa ristiriidassa termodynamiikan kanssa.

Terminen tasapaino ja lämpötilan määritelmä

Tarkastellaan kahta termisessä kontaktissa olevaa systeemiä, jotka muodostavat suljetun ja eristetyn systeemin. Eli tarkastellaan tasapainoehtoa mikrokanonisessa joukossa.



Osat A ja B on erotettu lämpöä johtavalla väliseinällä ja

$$U = U_A + U_B = \text{vakio}; \text{ mikrokanoninen joukko} \quad (390)$$

$$V = V_A + V_B = \text{vakio} \quad (391)$$

$$N = N_A + N_B = \text{vakio} . \quad (392)$$

Kokonaisentropia

$$S = S_A + S_B = S(U, V, N, U_A, V_A, N_A) , \quad (393)$$

ja muuttujista kaikki paitsi U_A ovat vakioita. Termisessä tasapainossa S on maksimissa, joten lämpöä siirtyy puolelta toiselle, kunnes (jätän vakiona pidettävät suureet lyhyiden vuoksi merkitsemättä)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U_A} \right) = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right) + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_A} \right) = 0 , \quad (394)$$

ja koska $U_A = U - U_B$, saadaan tasapainoehdoksi

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right) = \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right) , \quad (395)$$

joka lämpötilan määritelmän mukaan on sama kuin

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \Leftrightarrow T_A = T_B . \quad (396)$$

Tämä on sama kuin *termodynamiikan* termisen tasapainon ehto, joten

- (i) entropian avulla määritelty lämpötila kuvaa samaa kuin termodynamiikan lämpötila
- (ii) entropian maksimoinnista seuraa termodynamiikan termisen tasapainon ehto

Lisätietoa: Unruh-efekti

William Unruh sai 1976 kvanttikenttäteorian, suhteellisuusteorian ja termodynamiikan avulla yllättävän tuloksen: lämpötila ja kiihtyvyys liittyvät toisiinsa. Jos inertiaalihavaintija on tyhjiössä lämpötilassa $T = 0$, niin jos hän alkaa lisätä nopeuttaan kiihtyvyydellä a , nousee hänen havaitsemansa lämpötila arvoon $k_B T = \hbar a / (2\pi c)$

– eikä hän omasta mielestään enää ole tyhjiössä, vaan mustan kappaleen säteilyn ympäröimänä (ks. kurssin B-osa). Tämä on mitätön lämpötilan nousu, eikä tulosta ole vielä kyetty vahvistamaan kokeilla. Oleellista Unruh-efektissä on se, ettei tyhjiö ole tyhjä, vaan täynnä kvanttifluktuaatioita, ja tasaisessa kiihtyvässä liikkeessä oleva havaitsija näkee ne todellisena lämpösäteilynä. Kaavassa a on *itseiskiihtyvyys*, joka on havaitsijan kokema kiihtyvyys verrattuna inertiaalihavaitsijaan, ja esim. vapaasti gravitaatiokentässä putoavan itseiskiihtyvyys $a = 0$. Unruh-efekti on sukua Hawking-efektille. Jos Unruh'n kaavaan sijoittaa gravitaatiokiihtyvyyden $a = g$, saadaan lämpötila, joka on mustan aukon Bekenstein-Hawking (BH) lämpötila $T_{\text{BH}} = g\hbar/(2\pi c)$.

Mikrotilojen lukumäärä voi olla valtava

Bowley ja Sanchez esittävät kirjassaan *Introductory Statistical Mechanics* seuraavan esimerkin. Samaa ainetta olevat kappaleet, lämpökapasiteetti 1 J/K, ovat aluksi lämpötiloissa 300 K ja 300,2 K. Jos kappaleet saatetaan termiseen kontaktiin, niin termodynaamisessa tasapainossa ne ovat lämpötilassa 300,1 K. Entropia kasvaa vaatimattoman määrän $\Delta S = 1,1 \times 10^{-7}$ J/K. Tämä vastaa Boltzmannin entropian mukaan saavutettavien tilojen lukumäärän kasvamista tekijällä

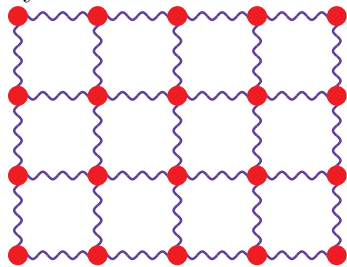
$$\frac{\Omega_{\text{tasapaino}}}{\Omega_{\text{alkutila}}} = e^{8 \times 10^{15}}.$$

Kääntäen, tämän luvun käsittämättömän pienen käänteisarvon $e^{-8 \times 10^{15}}$ voi statistisessa mekaniikassa tulkita todennäköisyydeksi, että kaksi alunperin samassa lämpötilassa 300,1 K olevaa kappaletta **fluktuoi** itsekseen lämpötiloihin 300 K ja 300,2 K.

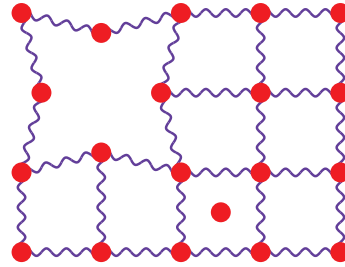
Kidevirheet ja mikrotilojen lukumäärä

Jos kiinteä aine on kide, niin **Frenkelin kidevirheessä** yksi atomi on siirtynyt pois hilapisteestään, ja kide on vääristynyt.⁴⁹

täydellinen kide



Frenkelin kidevirhe



Tehdään muutamia oletuksia:

- Kiteessä on N atomia ja qN (samaa kertaluokkaa kuin N) välisijapaikkaa, joihin atomi voisi siirtyä.
- Yhden atomin siirto maksaa energian ε .

49. Ns. Schottkyn kidevirheessä atomi siirtyy hilasta pinnalle.

- Kidevirheiden synnyttämiseen on käytettävissä sisäenergia U .
- Kidevirheiden määrä on suuri, $n \gg 1$, mutta samalla $n \ll N$, jotta kide ei olisi täynnä virheitä (ja lakkaisi olemasta kide).

Jos hilassa on n kidevirhettä, niin $U = n\varepsilon$.⁵⁰ Tehtävänä on laskea montako kidevirhettä on lämpötilassa T eli $n(T)$. Ilmeisesti korkeammassa lämpötilassa on enemmän kidevirheitä. Koska U on vakio, tehdään lasku mikrokanonisessa joukossa ja hiukan takaperoisesti:

1. Lasketaan n kidevirheen statistinen paino $\Omega(n) = \Omega(U/\varepsilon)$
2. Lasketaan $S = k_B \ln \Omega(n)$.
3. Lasketaan lämpötila $1/T = \frac{\partial S}{\partial U}$, missä $T = T(n)$.
4. Käännetään tulos, saadaan $n(T)$.

Statistisen painon laskeminen on **kombinatoriikkaa**. Valitaan N atomin joukosta n siirtyvää atomia, tämän voi tehdä

$$\binom{N}{n} \quad (397)$$

tavalla. Siirretyt n atomia sijoitetaan qN paikkaan; tämä voidaan tehdä

$$\binom{qN}{n} \quad (398)$$

tavalla. Kaikenkaikkiaan tapoja tehdä siirto on

$$\Omega(n) = \binom{N}{n} \binom{qN}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \frac{(qN)!}{n!(qN-n)!} \quad (399)$$

Kertomien laskemiseen auttaa

Stirlingin approksimaatio

$$\ln k! \approx k \ln k - k, \quad k \gg 1. \quad (401)$$

Entropia on

$$S = k_B \ln \Omega(n) \quad (402)$$

$$= k_B \left[\ln \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right) + \ln \left(\frac{(qN)!}{n!(qN-n)!} \right) \right] \quad (403)$$

$$\approx k_B \left[[N \ln N - N] - [(N-n) \ln(N-n) - (N-n)] - [n \ln n - n] \right. \\ \left. + [qN \ln(qN) - qN] - [(qN-n) \ln(qN-n) - (qN-n)] - [n \ln n - n] \right], \quad (404)$$

50. Sisäenergian nollakohdaksi valitaan tilanne, jossa ei ole kidevirheitä.

ja koska $U = n\varepsilon$, niin vain termit joissa on n muuttuvat,

$$S = \text{vakio} + k_B \left[-(N - n) \ln(N - n) + n \right. \\ \left. - [(qN - n) \ln(qN - n) + n] - 2[n \ln n - n] \right] \quad (405)$$

Lämpötila saadaan suoraviivaisella laskulla,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial n} \quad (406)$$

$$= \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \frac{(N - n)(qN - n)}{n^2} \approx \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \frac{qN^2}{n^2}, \quad (407)$$

joten tulos on

$$\frac{n(T)}{N} = \sqrt{q} \exp \left[-\frac{\varepsilon}{2k_B T} \right]. \quad (408)$$

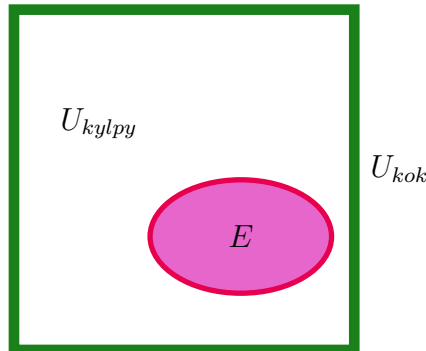
Tämä on lämpötilan mukana kasvava luku, kuten odotettavissa oli. Eksponentiaalinen muoto on tyypillinen, ns. **Arrheniuksen laki**, juuri näin käytettävä energia ja lämpötila esiintyvät yhdessä yleensäkin. Hiukan yllättäen eksponentissa on jakaja 2, syynä on vakanssien ja välipaikkojen toisistaan riippumattomat jakaumat kiteessä (seuraa sinisiä termejä taaksepäin).

51

51. Ibach, Lüth, *Solid State Physics* (Springer, Berlin) 4. painos (2009) s. 46.

4.2 Kanoninen joukko: Boltzmannin Jakauma

Tarkastellaan systeemin energiaa kanonisessa joukossa, eli systeemiä **lämpökylvyssä**. Lämpökylpy on ympäristö, joka pitää systeemin lämpötilan vakiona T . Jos systeemin lämpötilan säilyttäminen vaatii lisää energiaa, systeemi saa sen lämpökylvyltä ja jos se vaatii energian luovuttamista, niin lämpökylpy ottaa ylimäärän vastaan. Merkitään lämpökylvyn suureita alaindeksillä $kylpy$ ja kokonaisuuden lämpökylpy + systeemi suureita alaindeksillä kok .



Tarkastellaan kuvan mukaista tilannetta, jossa kokonaissisäenergia U_{kok} on vakio, eli kuvan vihreä osa on suljettu systeemi. Tehtävänä on selvittää, mikä on todennäköisyys p sille, että systeemin sisäenergia on E . Oleellista on huomata, että tämä riippuu myös lämpökylvyn sisäenergiasta U_{kylpy} , koska $U_{kylpy} + E$ on vakio. Meidän täytyy siis ajatella pikemminkin niin, että tehtävänä on selvittää, mikä on todennäköisyys p sille, että systeemin sisäenergia on E ja lämpökylvyn sisäenergia on U_{kylpy} , kun $U_{kylpy} + E$ on vakio.

Todennäköisyys on verrannollinen *kokonaisuuden* systeemi + lämpökylpy statistiseen painoon,

$$p = \text{vakio} \times \Omega_{kok} . \quad (409)$$

Laskua helpottaa oletus, että lämpökylpy ja systeemi vuorovaikuttavat hyvin heikosti keskenään - tämä vain tarkoittaa, että termodynaamisen tasapainon saavuttaminen on kestänyt mielivaltaisen kauan. Heikon kytkennän vuoksi kokonaisuuden statistinen paino on osien statististen painojen tulo,

$$\Omega_{kok} = \Omega \Omega_{kylpy} . \quad (410)$$

Lämpökylvyn statistisen painon Ω_{kylpy} saa laskettua lämpökylvyn entropiasta. Termodynamiikan 1. pääsäännön mukaan

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN , \quad (411)$$

joten luonnollisten muuttujiensa avulla lausuttuna $S = S(U, V, N)$. Nyt kokonaisuus on suljettu systeemi, jossa lämpökylvyn ja systeemin välillä siirtyy lämpöä, muttei hiukkasia, eivätkä tilavuudet muutu. Voimme siis jättää tilavuuden ja hiukkasluvun merkitsemättä, ja keskittyä

entropiaan sisäenergian funktiona. Lämpökylpy on paljon suurempi kuin systeemi, ja sisäenergia on ekstensiivinen, joten systeemin sisäenergia on hyvin pieni osa kokonaisuuden sisäenergiasta, $E \ll U_{kok}$. Siksi lämpökylvyn entropian voi kehittää $(-E)$:n suhteen Taylorin sarjaksi sisäenergian U_{kok} ympäristössä,

$$S_{kylpy}(U_{kylpy}) = S_{kylpy}(U_{kok} - E) \quad (412)$$

$$\approx S_{kylpy}(U_{kok}) + \left. \frac{\partial S_{kylpy}(U)}{\partial U} \right|_{U=U_{kok}} (-E) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 S_{kylpy}(U)}{\partial U^2} \right|_{U=U_{kok}} (-E)^2 + \dots \quad (413)$$

Ensimmäinen derivaatta on lämpötilan määritelmän mukaan

$$\frac{\partial S_{kylpy}(U)}{\partial U} = \frac{1}{T}, \quad (414)$$

missä T on lämpökylvyn (ja systeemin) lämpötila. Lämpökylpy on niin suuri, että sen lämpötila on vakio, joten ensimmäinen derivaatta sisäenergialla $U = U_{kok}$ on myös vakio $1/T$, ja kaikki sarjan korkeammat derivaatat häviävät. Sarjan katkeaminen johtuu toisin sanoen lämpökylvyn koosta. Voimme siis kirjoittaa

$$S_{kylpy}(U_{kylpy}) = S_{kylpy}(U_{kok}) - \frac{E}{T}. \quad (415)$$

Todennäköisyys, että systeemillä on energia E , on

$$p = \text{vakio} \times \Omega_{kok} = \text{vakio} \times \Omega \Omega_{kylpy} = \text{vakio} \times \Omega e^{\frac{S_{kylpy}(U_{kylpy})}{k_B}} \quad (416)$$

$$= \text{vakio} \times \Omega e^{\frac{S_{kylpy}(U_{kok})}{k_B}} e^{-\frac{E}{k_B T}}. \quad (417)$$

Koska $E \ll U_{kok}$, on $S_{kylpy}(U_{kok})$ erittäin tarkasti riippumaton E :stä, ja kaikki E -riippuvuus on viimeisessä eksponenttitekijässä. Voimme siis todeta, että

$$p \propto e^{-\frac{E}{k_B T}}. \quad (418)$$

Saatu tulos pätee myös silloin, jos systeemi on yhdessä ainoassa mikrotilassa, jonka energia on E_i .⁵² Systeemin sisäenergia on silloin E_i , ja yhden mikrotilan vuoksi systeemin statistinen paino on $\Omega = 1$. Edellä saadun tuloksen mukaan todennäköisyys p_i , että systeemi on mikrotilassa i , jonka energia on E_i , on

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}. \quad (419)$$

52. Kvanttimekaaninen mikrotila on Hamiltonin ominaistila energialla E_i .

Normituksen Z saa vaatimuksesta $\sum_k p_k = 1$, missä summa on yli systeemin kaikkien mahdollisten mikrotilojen,

$$Z = \sum_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}} . \quad (420)$$

Selvästi Z riippuu lämpötilasta ja kaikesta, mikä vaikuttaa energioihin E_k . Otetaan käyttöön lyhennysmerkintä,

$$\beta := \frac{1}{k_B T} . \quad (421)$$

Boltzmannin jakauma (*Boltzmann distribution*)

Jos systeemi on vakio­lämpötilassa T , niin todennäköisyys sille, että systeemi on mikrotilassa i , jonka energia on E_i , on

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} := \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} . \quad (424)$$

Normituskerroin Z on (kanoninen) **partitiofunktio** (*(canonical) partition function*)

$$Z = \sum_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}} := \sum_k e^{-\beta E_k} , \quad (425)$$

missä summa on yli systeemin kaikkien mahdollisten mikrotilojen k .

Jakaumaa nimitetään myös **Gibbsin jakaumaksi**.

Nimitystä “kanoninen partitiofunktio” käytetään erityisesti silloin, jos halutaan korostaa hiukkasluvun pysyvän muuttumattomana. Kurssin B-osassa käsitellään suurkanoninen partitiofunktio, jossa hiukkasluku fluktuoii ja hiukkasluvun odotusarvoa kontrolloi kemiallinen potentiaali.

Boltzmannin jakauma on entropian ohella kurssin tärkein asia!

Mikrotilojen degeneraatio

Useammalla kuin yhdellä mikrotilalla voi olla sama energia, eli tila voi olla *degeneroitunut*. Jos energia E_i on degeneraation g_i kertomalla määrällä mikrotiloja, niin todennäköisyys, että systeemi on *energiassa* E_i , on

$$p_{E_i} = \frac{1}{Z} g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} . \quad (426)$$

Yleinen periaate: Jos tarkastellaan kutakin mikrotilaa erikseen, ei degeneraatiota g_i tarvita, mutta jos mikrotiloja tarkastellaan nipuissa energia kerrallaan, niin degeneraatio g_i tarvitaan mukaan.

Mikrokanonisessa joukossa esitetyn statistisen mekaniikan perusoletuksen, ja kanonisessa joukossa saadun Boltzmannin jakauman välillä on selvä ero:

- Mikrokanonisessa joukossa kokonaisenergia E on vakio ja kaikki mikrotilat ovat yhtä todennäköisiä: $p_i = \text{vakio}$.
- Kanonisessa joukossa T on vakio, eivätkä mikrotilat ole yhtä todennäköisiä:
 $p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$.

4.3 Kanoninen Partitiofunktio ja Termodynaamisten Suureiden Laskeminen

Termodynaamiset suureet ovat statistisen mekaniikan odotusarvoja.
 Kanonisen joukon odotusarvot voi laskea kanonisesta partitiofunktioista Z .

Käytetään Boltzmannin jakaumaa,

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} . \quad (427)$$

Statistisen mekaniikan odotusarvoja merkitään usein kulmasuluilla,

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i A_i \quad \text{Statistisen mekaniikan odotusarvo} , \quad (428)$$

missä A_i on suureen A arvo mikrotilassa i . Termodynamiikan sisäenergia on statistisen mekaniikan energian odotusarvo,

$$U := \langle E \rangle = \sum_i p_i E_i = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z . \quad (429)$$

Systeemin lämpötila on vakio, mutta sen energia ei ole vakio vaan fluktuoii termodynaamisen sisäenergian U ympärillä. Tämä johtuu siitä, että lämpökylpy ja systeemi ovat termisessä tasapainossa ja niiden välillä liikkuu pieniä määriä energiaa edestakaisin. Laskemme kohta kuinka paljon.

Helmholtzin vapaa energia $F(T, V, N)$ on tehty kanonista joukkoa (lämpökylpyä) varten,

$$F = U - TS \quad (430)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN , \quad (431)$$

joten

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} . \quad (432)$$

Tämän avulla saamme yhtälön

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} \right)_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad (433)$$

missä viimeinen muoto on U yhtälöstä (429). Integroidaan saatu yhtälö puolittain,⁵³

$$F = -k_B T \ln Z \quad \text{TÄRKEÄ!} \quad (434)$$

Koska $F = F(T, V, N)$, on myös $Z = Z(T, V, N)$. Kanonisen partitiofunktion merkintä vaihtelee, $Z := Z(N, V, T) := Z_N(V, T)$, klassisissa systeemeissä kanonisesta partitiofunktiosta käytetään usein merkintää $Q_N(T, V)$. Helmholtzin vapaasta energiasta on helppo jatkaa. Lämpökapasiteetti on

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N}. \quad (435)$$

Entropia, paine ja kemiallinen potentiaali saadaan F :n osittaisderivaattoina.

Paineen mikrokooppinen tulkinta

Paine on

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln(\sum_i e^{-\beta E_i})}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (436)$$

$$= - \frac{\sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{T,N} e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = - \sum_i p_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (437)$$

Sanallisesti, paine on miinus derivaatan $\left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{T,N}$ odotusarvo, eli paine kertoo miten paljon energiatilat muuttuisivat tilavuuden muuttuessa vakioämpötilassa. Lyhyesti sanottuna, tarkastellaan miten paljon systeemi kussakin mikrotilassa haluaisi laajentua, liitetään mukaan mikrotilan todennäköisyys ja summataan.

Lisätietoa: Magneettiset systeemit

Magneettisissa systeemeissä magneettivuon tiheys \mathbf{B} ja magnetoituma \mathbf{M} tuovat energiatermin $dF = -\mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}$. Toistetaan edellinen lasku ja tulos on analoginen yhtälön (437) kanssa:

$$\mathbf{M} = - \sum_i p_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial \mathbf{B}} \right)_{T,N}. \quad (438)$$

Magnetoituma vastaa tilavuutta ja magneettivuon tiheys painetta.

53. Entä integrointivakio? Voin vain todeta, että mahdollisen integrointivakion $c(V, N)$ asettaminen nolaksi johtaa tulokseen $F = -k_B T \ln Z$, josta seuraa Gibbsin entropia $S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ ja erikoistapauksena Boltzmannin entropia. Monet kirjat johtavat yhtälön $F = -k_B T \ln Z$ lähtemällä Gibbsin entropiasta $S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$.

4.3.1 Gibbsin Entropia eli Kanonisen Joukon Entropia

Gibbsin vapaa energia on

$$G = F + PV = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} . \quad (439)$$

Entropian saa helpoimmin laskemalla (sijoita Boltzmannin jakauma $\ln p_i$:hin)

$$\sum_i p_i \ln p_i = -\ln Z - \beta \langle E \rangle = -\ln Z - \beta U , \quad (440)$$

koska $\ln Z$ on vakio tilojen i yli otetussa odotusarvossa. Toisaalta $F = -k_B T \ln Z$, joten

$$\sum_i p_i \ln p_i = \frac{F - U}{k_B T} = \frac{-TS - U}{k_B T} = -\frac{S}{k_B} . \quad (441)$$

Ratkaistaan S , tulos on

Kanonisen joukon entropia eli Gibbsin entropia (*Gibbs entropy*)

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i , \quad p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} . \quad (443)$$

Entropian mikroskooppinen tulkinta: entropia liittyy tilojen todennäköisyyksiin p_i . Vertaa tätä aiemmin saatuun paineen tulkintaan: tilojen energiat muuttuvat tilavuuden muuttuessa, mutta todennäköisyydet p_i eivät.

Sisäenergian differentiaali on

$$dU = d\langle E \rangle = d\left(\sum_i p_i E_i \right) = \sum_i (p_i dE_i + E_i dp_i) = \delta W + \delta Q , \quad (444)$$

termodynamiikan 1. pääsäännön mukaan. Kvanttimekaniikan *adiabaattisen teoreeman* mukaan hitaasti muuttuva pieni häiriö ei vaikuta mikrotilojen todennäköisyyksiin p_i , ainoastaan energiatilat E_i siirtyvät. Näissä olosuhteissa työ on $\delta W = -PdV$ ja paineen lausekkeesta (437) saadaan mikroskooppinen lauseke työlle,

$$\delta W = \sum_i p_i dE_i . \quad (445)$$

Loput on lämpöä, joten se liittyy näissä olosuhteissa entropiaan ja tilojen todennäköisyyksien muuttumiseen: lämmön mikroskooppinen lauseke on

$$\delta Q = \sum_i E_i dp_i . \quad (446)$$

Kuten aiemmin on todettu, samaistus $\delta W = -PdV$ ja $\delta Q = TdS$ ei ole oikein kaikissa tilanteissa.

Kanonisen entropian mikrokanoninen raja

Gibbsin entropiasta seuraa Boltzmannin entropia tilanteessa, jossa kaikki tilat ovat yhtä todennäköisiä.

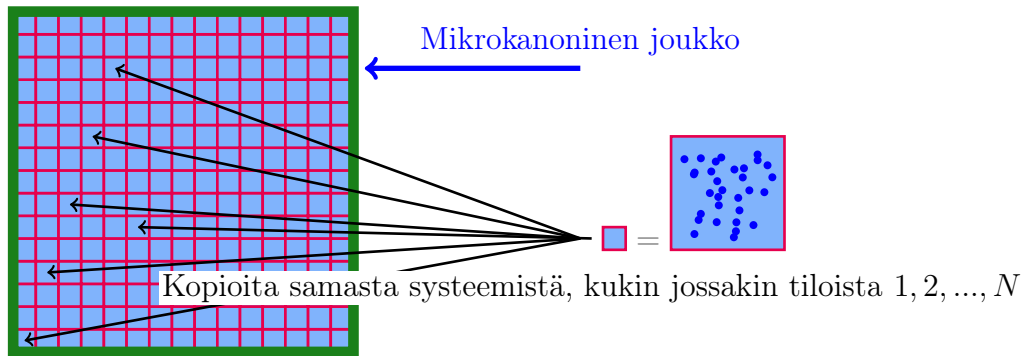
Todistus. Kunkin tilan todennäköisyys on silloin $p_i = 1/\Omega$, ja entropia on

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \sum_i p_i \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = k_B \ln \Omega \underbrace{\sum_i p_i}_{=1} = k_B \ln \Omega . \quad (447)$$

□

Kanonisen joukon entropian johto Gibbsin replikatempulla

Lähtökohtana on Boltzmannin mikrokanonisen joukon entropia $S = k_B \ln \Omega$. Rakennetaan mikrokanoninen joukko ottamalla M kappaletta saman systeemin kopioita ja eristämällä ne ulko- maailmasta. Nyt kukin kopio on muiden kopioiden muodostamassa ympäristössä.



Jos n_i kopiota on tilassa i ja tiloja on N , niin

$$\sum_{i=1}^N n_i = M . \quad (448)$$

Kopiojoukon statistinen paino on (johto myöhemmin lisätietona)

$$\Omega = \frac{M!}{n_1! n_2! \dots n_N!} , \quad (449)$$

joten sen entropia on (Stirlingin approksimaatio)

$$S_M = k_B \ln \Omega = k_B [\ln M! - \sum_{i=1}^N \ln n_i!] \approx k_B [M \ln M - \sum_{i=1}^N n_i \ln n_i] \quad (450)$$

$$= M k_B \left[\sum_{i=1}^N \frac{n_i}{M} \ln M - \sum_{i=1}^N \frac{n_i}{M} \ln n_i \right] = -M k_B \sum_{i=1}^N \left[\frac{n_i}{M} \ln \frac{n_i}{M} \right] . \quad (451)$$

Tilan i todennäköisyys on $p_i = n_i/M$, joten rajalla $M \rightarrow \infty$

$$S = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{S_M}{M} = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i, \quad (452)$$

mikä on Gibbsin entropia.

4.3.2 Mikä Todennäköisyysjakauma Maksimoi Gibbsin Entropian ?

Mikrokanoninen Boltzmannin entropia on kanonisen joukon Gibbsin entropian erikoistapaus, joten riittää, kun tarkastelemme jälkimmäistä. Haetaan todennäköisyysjakauma p_i , jolla Gibbsin entropia $S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ on maksimissa. Toisin sanoen, millä jakaumalla p_i on puuttuvan informaation määrä suurin? Entropian lauseke on aina sama, mutta oleellista onkin se, millä reunaehdoilla entropiaa maksimoidaan.

- **Mikrokanoninen joukko**

Tämä on variaatiotehtävä reunaehdolla $\sum_i p_i = 1$, joka otetaan mukaan Lagrangen kertoimella λ_1 ,

$$\frac{\partial}{\partial p_i} (S - \lambda_1 \sum_k p_k) = -k_B \ln p_i - k_B - \lambda_1 = 0, \quad (453)$$

jonka ratkaisu on $p_i = \text{vakio}$. Vakio saadaan normituksesta, $\sum_i \text{vakio} = \Omega \times \text{vakio} = 1$,

$$p_i = \frac{1}{\Omega}, \text{ mikrokanoninen joukko.} \quad (454)$$

Reunaehto on ensiarvoisen tärkeä: ilman sitä entropia maksimoituisi arvolla $\ln p_i = -1 \Leftrightarrow p_i = 1/e$, eikä tämä olisi mikään todennäköisyysjakauma, sillä sitä ei voi normittaa ehdolla $\sum_i p_i = 1$.

- **Kanoninen joukko**

Tämä on variaatiotehtävä reunaehdoilla $\sum_i p_i = 1$ ja $\sum_i p_i E_i = U$, jotka otetaan mukaan Lagrangen kertoimilla λ_1 ja λ_2 ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p_i} (S - \lambda_1 \sum_k p_k - \lambda_2 \sum_k p_k E_k) &= -k_B \ln p_i - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E_i = 0 \\ \Leftrightarrow p_i &= e^{-1 - \frac{\lambda_1}{k_B} - \frac{\lambda_2}{k_B} E_i} := a_1 e^{-a_2 E_i}. \end{aligned} \quad (455)$$

missä a_1 ja a_2 ovat vakioita. Vakio a_1 selviää normittamalla,

$$\sum_i p_i = a_1 \sum_i e^{-a_2 E_i} = 1 \Rightarrow a_1 = \frac{1}{\sum_i e^{-a_2 E_i}}. \quad (456)$$

Vakio a_2 saadaan selville entropian avulla,

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \sum_i p_i (\ln a_1 - a_2 E_i) = -k_B \ln a_1 + k_B a_2 \sum_i p_i E_i \quad (457)$$

$$= -k_B \ln a_1 + k_B a_2 U. \quad (458)$$

Lämpökylpy pitää systeemin lämpötilaa arvossa T , joten lämpötilan määritelmän mukaan⁵⁴

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) = k_B a_2 = \frac{1}{T} \Leftrightarrow a_2 = \frac{1}{k_B T} := \beta . \quad (459)$$

Saatu jakauma on Boltzmannin jakauma,

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} , \text{ kanoninen joukko} . \quad (460)$$

Tämä on yksi tapa johtaa Boltzmannin jakauma.

Edellä todistimme, että kanonisen joukon entropia on maksimissa silloin, kun jakauma on Boltzmannin jakauma. Toisaalta kokonaisentropia on maksimissa termodynaamisessa tasapainossa joten

Boltzmannin jakauma on kanonisen joukon termodynaaminen tasapainojakauma.

Tämä on hyödyllinen periaate: systeemin entropian S maksimointi vakio- U reunaehdolla maksimoi kokonaisentropian, ts. systeemin + lämpökylvyn entropian. Systeemin ja lämpökylvyn yhteenlaskettu sisäenergia on vakio, $U + U_{\text{kylpy}} = \text{vakio}$, termodynaamisessa tasapainossa kokonaisentropia $S_{\text{kok}} = S + S_{\text{kylpy}}$ on maksimissa. Jakauman optimointiehto on

$$\frac{dS_{\text{kok}}}{dp_i} = 0 \quad (461)$$

$$\Leftrightarrow \frac{dS}{dp_i} + \frac{dS_{\text{kylpy}}}{dp_i} = 0 . \quad (462)$$

Toisaalta

$$dU_{\text{kylpy}} = T dS_{\text{kylpy}} , \quad (463)$$

missä T on sekä lämpökylvyn että systeemin lämpötila, joten

$$\frac{dS}{dp_i} + \frac{1}{T} \frac{dU_{\text{kylpy}}}{dp_i} = 0 . \quad (464)$$

Koska $U + U_{\text{kylpy}} = \text{vakio}$, saadaan

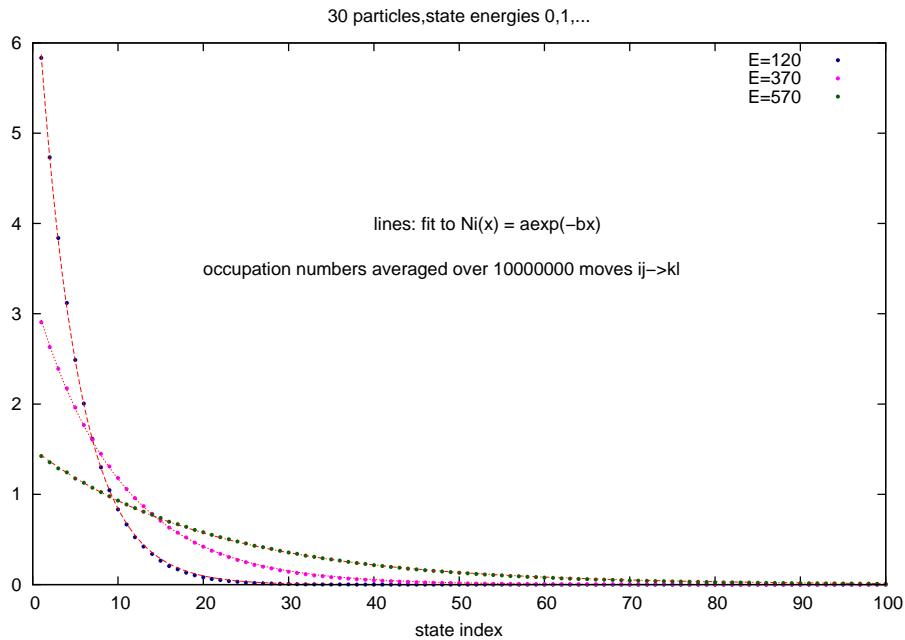
$$\frac{dS}{dp_i} - \frac{1}{T} \frac{dU}{dp_i} = 0 \Leftrightarrow \frac{d}{dp_i} \left(S - \frac{1}{T} U \right) = 0 , \quad (465)$$

missä $1/T$:n voi korvata Lagrangen kertoimella. Tähän on lisättävä vielä reunaehto $\sum_i p_i = 1$, jolloin päästään aiemmin tehtyyn laskuun. Systeemin entropian maksimointi kiinteällä systeemin sisäenergialla hoiteli lämpökylvynkin entropian osuuden.

54. Osittaisderivaatassa pidetään vakioina kaikki muu paitsi U , lyhyden vuoksi jätetty merkitsemättä.

Lisätietoa: Mikrokanoninen jakauma kun energialla on alaraja

Mikrokanoninen joukko on suljettu systeemi, joten sen sisäenergia on vakio. Tehdään pikku simulaatio, jossa otetaan tasaväliset energiatilat $E_i = (0, 1, 2, \dots)$ ja 30 hiukkasta. Annetaan systeemille alkuenergia heittämällä hiukkaset energiatiloihin, esim. asettamalla kaikki samaan tilaan. Seuraavaksi tarvitaan hiukkasten energianvaihto, joka pitää sisäenergian vakiona. Yksinkertaisinta on ottaa satunnainen hiukkanen, siirtää sitä ylempään energiatilaan, ja kompensoida tehty energiamuutos siirtämällä jotain muuta hiukkasta saman verran alaspäin. Jos tämä ei onnistu, hylätään siirto. Tilojen miehitysten keskiarvo on eksponenttijakauma, muotoa $p_i = a \exp(-bE_i)$ (ks. kuva). Oleellista eksponenttijakauman synnyssä on se, että todennäköisyys kasautuu energiatilojen alareunalle. Ilman alarajaa hiukkaset leviäisivät tasaisesti koko energia-avaruuteen. Lämpötilaksi voi tulkita eksponentin vakion $b = 1/(k_B T)$.



Lisätietoa: Gravitoiva kaasu ja entropia

Ideaalikaasun entropia kasvaa kun kaasu levittäytyy suurempaan tilavuuteen. Mistä sitten johtuu, että avaruuden harvaan kaasupilveen voi syntyä materiaalikasaumia ja jopa tähtiä? Eikö silloin entropia pienene? Oleellista on se, että gravitoivan kaasun mennessä pienempään tilaan kaasun gravitaatioenergia pienenee, ja vapautunut energia nostaa kaasun lämpötilaa: kaasu tuottaa lämpösäteilyä. Kokonaisvaikutuksena gravitaatioluhistuvan kaasun entropia kasvaa, eli kaasu pyrkii kasautumaan.

Lisätietoa: Gibbsin entropia ja informaation entropia

Tutkittuaan Gibbsin entropian ja informaation puutteen välistä yhteyttä Claude Shannon julkaisi 1948 ajatuksen **informaation entropiasta**,⁵⁵ jonka kaava on tutun näköinen, paitsi yksikön osalta,

$$S_I = - \sum_i P_i \ln P_i \quad \text{Informaation entropia.} \quad (466)$$

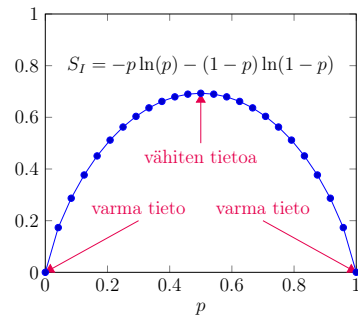
Vaihtoehtoisesti voi käyttää 2-kantaista logaritmia. Tämä kuvaa keskimääräistä informaation kertymistä, kun kohteessa havaitaan tapahtuma, jonka todennäköisyys on P_i . Toinen tulkinta on, että S_I kertoo viestin I sisältämän tiedon määrän, kun P_i on viestin i todennäköisyys. Jos tapahtuu varsin todennäköinen tapahtuma, P_i on suuri, niin se ei tuo paljonkaan lisäinformaatiota ($-0.99 \ln(0.99) = 0.00995$). Jos taas nähdään hyvin harvinaisen tapaus, niin se kertoo systeemistä paljon ($0.01 \ln(0.01) = 0.04605$). S_I on maksimissa, kun kaikki P_i :t ovat yhtä suuret.⁵⁶

Lisätietoa: Kirjoitettu teksti ja informaatio

Esim. suomen kielen aakkonen a on paljon todennäköisempi kuin w, joten tekstin informaation määrä merkkiä kohti ei ole optimaalinen. Pathria ja Beale ottavat esimerkin, että englanniksi kirjainta q seuraa aina u, joten merkki q sisältää yhtä paljon informaatiota kuin qu. Tosin englannin kieleen on tullut joukko enimmäkseen arabian ja kiinan sanoja, joissa ei ole qu yhdistelmää. Ei-optimaalinen informaation määrä voidaan korjata pakkausalgoritmeilla, mutta lähetys voi olla puutteellinen, jolloin redundanssi auttaa virheenkorjauksessa.

55. C. Shannon, *A Mathematical Theory of Communication*, Bell System Technical Journal. 27 (3): 379–423 (1948).

56. E. T. Jaynes varoittaa vetämästä hätiköityä johtopäätöstä asioiden yhteydestä vain sen perusteella, että matemaattinen kaava näyttää samalta. Silti kyse on informaatiosta, sekä termodynamiikan entropiassa että informaation entropiassa. Nimen “entropia” valintaa kritisoi A. Ben-Naim kirjassaan *A Farewell to Entropy: Statistical Thermodynamics Based on Information*, World Scientific (2008): “In my view, the suggestion of the term entropy, is not only a disservice, but a corruption of a well-defined, well-interpreted, intuitively appealing and extremely useful and general concept of information with a term that means *nothing*”.



Kuvassa on kahden mahdollisen tilan informaation entropia, $S_I = p \ln(p) - (1-p) \ln(1-p)$.⁵⁷ Jos vain toinen tapaus on mahdollinen, niin on heti varma tieto kumpi tapahtuu (päissä $S_I = 0$). Jos taas molemmat tapaukset ovat yhtä todennäköisiä, meillä on vähiten tietoa, koska emme voi olla varmoja siitä kumpi tapahtuu. Jos kaavan logaritmin muuttaa kantaan 2,

$$S_I = - \sum_i P_i \log_2 P_i \quad \text{Informaation entropia ,} \quad (467)$$

niin tapauksen $1/2$ puuttuvan informaation määrä on $-\frac{1}{2} \log_2(\frac{1}{2}) - (1-\frac{1}{2}) \ln(1-\frac{1}{2}) = 1$, eli tietoa puuttuu *yksi bitti*. Yksi bitti tietoa vastaa binäärikysymyksen “onko tulos tapaus 1” vastausta kyllä tai ei; se riittää varmaan tietoon.

57. Tilanne on sama kuin aiemmin käsitelty sekoitusentropian tapaus, siinä p oli mooliosuus x .

Lisätietoa: Tilatiheys

Monihiukkassysteemissä tiloja on hyvin tiheässä, eikä partitiofunktion laskeminen summana ole käytännöllistä. Summan yli mikrotilojen saa muutettua integraaliksi käyttäen Diracin deltaa, jolla on ominaisuus

$$\int_a^b dx \delta(x - x_0) f(x) = f(x_0) , \text{ jos } a \leq x_0 \leq b . \quad (468)$$

Käytetään tätä partitiofunktion, ja merkitään integrointimuuttujaa E :llä,

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i \int dE \delta(E - E_i) e^{-\beta E} = \int dE \left[\sum_i \delta(E - E_i) \right] e^{-\beta E} , \quad (469)$$

missä hakasuluissa on **tilatiheys** (*density of states*, DOS)

$$g(E) = \sum_i \delta(E - E_i) , \quad (470)$$

ja $g(E)dE$ on mikrotilojen lukumäärä energiavälillä $[E, E + dE]$. Jos tiloja on hyvin paljon, on $g(E)$ hyvin tarkasti jatkuva funktio.⁵⁸ Partitiofunktio on nyt

$$Z = \int dE g(E) e^{-\beta E} . \quad (471)$$

Tässä E on integrointimuuttuja ja tekijä $e^{-\beta E}$ on pelkkä painokerroin.⁵⁹ **Tilatiheydestä saa integroimalla partitiofunktion, joten tilatiheyskin sisältää kaiken termodynaamisen tiedon systeemistä.** Tilatiheyttä ei kurssin A-osassa käytetä mihinkään, mutta B-osassa sitäkin enemmän.

Partitiofunktio on yhtälön (471) mukaan tilatiheyden *Laplace-muunnos*. Jos partitiofunktio tunnetaan, niin tilatiheys voidaan laskea käänteisellä Laplace-muunnoksella, käyttäen kompleksista $\beta = \beta' + i\beta''$ ⁶⁰

$$g(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta'' e^{(\beta' + i\beta'')E} Z(\beta' + i\beta'') . \quad (472)$$

Tällä kurssilla riittää kun tietää, että tunnetusta partitiofunktiosta voi laskea tilatiheyden ja päinvastoin. Usein yksinkertaisinta on yrittää kirjoittaa Z muotoon (471), josta $g(E)$ voidaan lukea.

58. Energiatiloilla E_i on luonnollinen epätarkkuus johtuen energia-aika-epätarkkuusperiaatteesta. Eksitaatio-tilojen elinikä on rajallinen, minkä vuoksi spektriviivoilla on ns. luonnollinen leventymä.

59. Jotta E ei saisi liikaa merkitystä, voi kaavan (471) yhtä hyvin kirjoittaa muotoon $Z = \int dx g(x) e^{-\beta x}$.

60. R. K. Pathria ja P. D. Beale, *Statistical Mechanics*.

Lisätietoa: Kopiojoukon statistinen paino

Johdetaan kaava (449). Kukin kopio on identifioitavissa ruudukolla sijaintinsa perusteella. Valitaan n_1 laatikkoa, joissa on tila 1; tämä voidaan tehdä

$$\binom{M}{n_1} \quad (473)$$

tavalla. Jäljelle jääneistä $M - n_1$ laatikosta valitaan n_2 , joissa on tila 2; tämä voidaan tehdä

$$\binom{M - n_1}{n_2} \quad (474)$$

tavalla. Jatketaan, kunnes loput $M - n_1 - \dots - n_{N-1}$ laatikkoa valitaan tilaan N ; tämä voidaan tehdä

$$\binom{M - n_1 - \dots - n_{N-1}}{n_N} \quad (475)$$

tavalla. Kaiken kaikkiaan saadaan

$$\Omega = \binom{M}{n_1} \binom{M - n_1}{n_2} \dots \binom{M - n_1 - \dots - n_{N-1}}{n_N} \quad (476)$$

tapaa, eli kaiken kaikkiaan tapoja on

$$\Omega = \frac{M!}{n_1!(M - n_1)!} \frac{(M - n_1)!}{n_2!(M - n_1 - n_2)!} \dots = \frac{M!}{n_1!n_2!\dots n_N!} . \quad (477)$$

Lisätietoa: Ehrenfestin teoreema

Ehrenfestin teoreeman mukaan kvanttimekaniikan odotusarvot ovat klassisen mekaniikan suureita, eli esim. hiukkasen paikan odotusarvo noudattaa Newtonin mekaniikkaa. Energian aikaderivaatoille pätee kaava

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial E}{\partial t} \right\rangle . \quad (478)$$

Muutettaessa tilavuutta hitaasti nopeudella $\partial V/\partial t$ ei entropia muutu, joten kaikki energian muutos tulee tilavuuden muutoksesta. Saadaan

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial t} , \quad (479)$$

mikä Ehrenfestin teoreeman mukaan on sama kuin

$$\left\langle \frac{\partial E}{\partial t} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial t} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle \frac{\partial V}{\partial t} . \quad (480)$$

Tässä odotusarvo $\langle \dots \rangle$ on yli mikrotilojen, joilla kaikilla on sama makrotila, siis sama $\partial V/\partial t$; tämän vuoksi $\partial V/\partial t$:n sai ottaa ulos odotusarvosta. Toinen tapa on olettaa muutosnopeus vakioksi, jolloin sen voi ottaa tekijäksi. Makrotilan sisäenergia on sama kuin energian odotusarvo, $U := \langle E \rangle$, ja supistamalla $\partial V/\partial t$ pois saadaan haluttu kaava

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle . \quad (481)$$

Reversiibelissä paineen muutoksessa vain energiatilat siirtyvät, niiden todennäköisyydet eivät muutu.

Lisätietoa: Entropiasta lämpötilaksi

Oletetaan, että tunnetaan systeemin energiatilojen miehitykset termodynaamisessa tasapainossa ja halutaan selvittää systeemin lämpötila. Tuntuu suoraviivaiselta, vai mitä?

Oletetaan, että systeemin energia on E , tilavuus V ja Hamiltonin operaattori riippuu näiden lisäksi joukosta ulkoisia parametreja. Kirjallisuudesta löytyy kaksikin vartenotettavaa entropian määritelmää:

$$\begin{cases} S_B = k_B \ln \Omega(E) & \text{Boltzmannin entropia} \\ S_G = k_B \ln \sum_{E' < E} \Omega(E') & \text{"Gibbsin entropia", eri kuin luentojen Gibbsin entropia} \end{cases} \quad (482)$$

missä $\Omega(E)$ on niiden mikrotilojen lukumäärä, joiden energia on E . Näitä kahta entropiaa nimitetään joskus "pintaentropiaksi" ja "tilavuusentropiaksi". Kaksi eri entropian määritelmää tuottaa tietysti **kaksi eri lämpötilaa** - ero on merkittävä vain pienissä systeemeissä. Kumpi on oikein? Viime aikoina on kyetty valmistamaan spinsysteemejä ja ultrakylmiä kvanttikaasuja, joissa entropiasta S_B saatava "Boltzmannin lämpötila" on negatiivinen, $T_B < 0$, kun taas S_G antaa aina positiivisen lämpötilan, $T_G > 0$. Negatiivinen lämpötila tarkoittaa mm. sitä, että voisi olla mahdollista rakentaa Carnot'n kone, jonka hyötysuhde on $\eta > 1$. Dunkel ja Hilbert⁶¹ väittävät vain S_G :n olevan "termodynaamisesti konsistentti", joten negatiiviset lämpötilat ovat mahdottomia. Näin huomiota herättävästi julkaistu väite Boltzmannin entropian virheellisyydestä nostatti odotetusti todisteita puolesta ja vastaan. Campisi⁶² osoittaa, että S_B tuottaa väärän tuloksen esim. vuorovaikuttamattoman spin-1/2 systeemin magnetoitumalle, ja kehottaa oitis hylkäämään sen. Frenkel ja Warren⁶³ väittävät, että S_G muuttuu eksponentiaalisen nopeasti energiasta riippumattomaksi systeemin koon kasvaessa; seurauksena lämpö voi virrata kylmästä kuumaan ja kaksi kappaletta termodynaamisessa tasapainossa ovatkin eri lämpötilassa (ks. myös Vilar ja Ruby⁶⁴).

Ehkä Boltzmannin entropia S_B on "termodynaamisesti konsistentti" vain termodynaamisessa rajalla - samalla argumentoiden, että statistisen mekaniikan voidaankin olettaa olevan yhtäpitävä termodynamiikan kanssa vain tällä rajalla. Näyttää siltä, ettei Boltzmannin entropia ole ns. adiabaattinen invariantti, koska se muuttuu lukuun $1/N$ verrannollisen määrän, jos systeemi muuttuu äärettömän hitaasti. Tämäkin viittaisi siihen, että Boltzmannin entropia on oikein vain termodynaamisella rajalla.

Tässä debatissa kustakin artikkelista näkee usein heti kumpaa entropiaa se kannattaa: jos jotain entropiaa merkitään pelkästään kirjaimella S , on se kirjoittajien mielestä ainoa oikea entropia. Vielä yli sadan vuoden jälkeenkin entropian kaavoista ja niiden oikeasta käytöstä riittää keskustelua.

61. J. Dunkel ja S. Hilbert, *Nature Physics* **10**, 67 (2014). Google Scholarin mukaan artikkeliin on viitattu 13.1.2022 mennessä 174 kertaa, viimeisin 5 päivää aiemmin.

62. M. Campisi, *Phys. Rev. E* **91**, 052147 (2015).

63. D. Frenkel ja P. B. Warren, *Am. J. Phys.* **82**, 163 (2015).

64. J. M. G. Vilar ja J. M. Ruby, *J. Chem. Phys.* **140**, 201101 (2014).

4.4 Maxwell-Boltzmann Jakauma

Vuonna 1860, jo ennen Boltzmannin jakauman esittämistä, päätteli James Clerk Maxwell tähän tapaan: Koska kaasussa hiukkasten törmäilyn seurauksena nopeudet ja suunnat muuttuvat alituisesti, täytyy tietyssä lämpötilassa hiukkasilla olla jokin ajasta riippumaton nopeusjakauma $f(\mathbf{v})$. Tämä tarkoittaa sitä, että N :stä hiukkasesta niiden hiukkasten lukumäärä, joilla on nopeus välillä $[\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}]$, on $Nf(\mathbf{v})d^3v$. Hiukkasten nopeusjakauma ei saa vaihtella sen mukaan, miten mittausa sattuukin valitsemaan koordinaattiakselinsa. Maxwell teki kaksi oletusta:⁶⁵

1. Jakauma tuloutuu komponentteihin, eli $f(\mathbf{v}) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$. Toisin sanoen nopeuden x , y ja z -komponenttien välillä ei ole korrelaatiota.
2. Jakauma riippuu vain nopeuden normista, eli vauhdista v . Toisin sanoen nopeusjakauma on isotrooppinen.

Maxwell totesi, että *ainoa* oletuksien mukainen ratkaisu on

$$f(\mathbf{v}) = Ae^{-v^2/B} . \quad (483)$$

Tekijä A määräytyy jakauman normituksesta (kaikilla hiukkasilla on *jokin* nopeus), mistä seuraa $A = (B\pi)^{3/2}$. Lopulta B saadaan sisäenergian ehdosta

$$U = \frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle . \quad (484)$$

Maxwell täydensi myöhemmin laskelmiaan⁶⁶, ja 1872 Boltzmann yleistä tuloksen moniatomisiin kaasuihin, joihin vaikuttaa ulkoinen voima.⁶⁷

Maxwell-Boltzmann jakauma (Maxwell-Boltzmann distribution)

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} . \quad (486)$$

Jakaumaa nimitetään välillä Maxwellin nopeusjakaumaksi.

Maxwell-Boltzmann jakauma on keskeinen osa laajempaa kokonaisuutta, **kineettistä kaasuteoriaa**, joka on ensimmäinen kaasujen käyttäytymistä atomitasolla kuvaava teoria. Saatu nopeusjakauma on erikoistapaus Boltzmannin jakaumasta. Lämpökylvyssä olevan systeemin todennäköisyys riippuu energiasta E_i Boltzmannin jakauman mukaisesti,

$$p_i \propto e^{-\beta E_i} , \quad (487)$$

65. J. C. Maxwell, *Illustration of the Dynamical Theory of Gases* (1860).

66. J. C. Maxwell, *On the Dynamical Theory of Gases* (1867).

67. L. Boltzmann, *Further Studies on the Thermal Equilibrium of Gas Molecules* (1872).

joten kaasumolekyylien nopeusjakauman määrää liike-energia,

$$f(\mathbf{v}) \propto e^{-\beta \frac{1}{2} m v^2} = e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} . \quad (488)$$

Kolmiulotteisessa avaruudessa tilavuuselementti on $d\mathbf{v} := d^3v = 4\pi v^2 dv$, joten

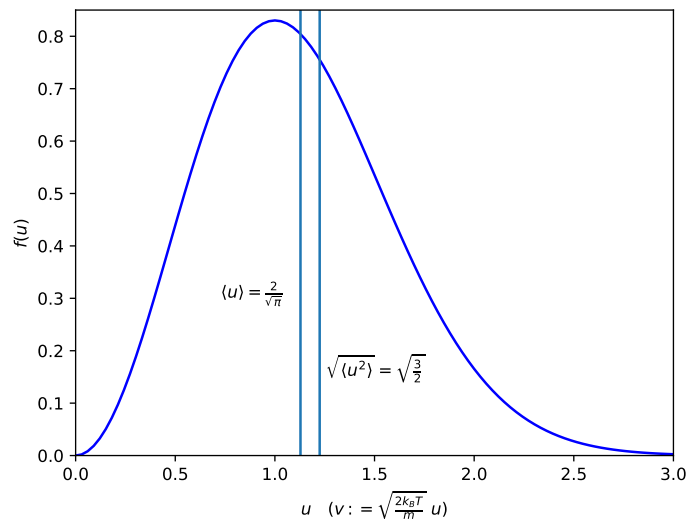
$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} \quad \text{vauhdin jakauma} . \quad (489)$$

Vauhtia v kannattaa mitata yksiköissä $\sqrt{2k_B T/m}$. Merkitään dimensiotonta vauhtia u :lla, eli $v = u\sqrt{2k_B T/m}$. Todennäköisyys sille, että molekyylin vauhti on välillä $[u, u + du]$ saadaan seuraavasti:

$$f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = f(\mathbf{v})d^3v = f(\mathbf{v})4\pi v^2 dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-u^2} 4\pi \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{3/2} u^2 du \quad (490)$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} du := f(u) du . \quad (491)$$

Kuvassa on vauhdin dimensioton jakauma $f(u)$. Sen maksimi on kohdassa $u = 1$, joten yleisin vauhti on $v_p = \sqrt{2k_B T/m}$. Vauhdin odotusarvo on $\langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{2k_B T/m}$. Koska $\langle v^2 \rangle = 3k_B T/m$, on liike-energian odotusarvo $\Leftrightarrow U = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$, kuten alussa oletettiin.



Nopeusjakaumasta seuraa mm. se, ettei kaasun viskositeetti riipu tiheydestä ;viskositeetti lasketaan kurssin B-osassa. Tämä seuraus yllätti Maxwellin, koska se oli vastoin nesteistä saatuja kokemuksia ja vastoin intuitiivista oletusta, että tiheimmän kaasun pitäisi olla viskoosimpaa.

Maxwell havaitsi muitakin ongelmia, hän sai energian ekvipartitioteoreeman avulla tuloksen, että lämpökapasiteettien suhteen pitäisi olla

$$\gamma := \frac{C_P}{C_V} = \frac{f+2}{f} \quad \text{adiabaattinen indeksi,} \quad (492)$$

missä f on yhden molekyylin vapausasteiden lukumäärä. Nimitys adiabaattinen indeksi tulee aiemmin johtamastamme ideaalikaasun adiabaattisesta tilayhtälöstä, $PV^\gamma = \text{vakio}$, yhtälö (69).

Ekvipartitioteoreema johdetaan luvussa 4.7: kutakin vapausastetta kohti on energia $\frac{1}{2}k_B T$. Aiemmin on johdettu kaava $C_P = C_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, josta ideaalikaasulle seuraa $C_P = C_V + Nk_B$. Ekvipartitioteoreeman mukaan $C_V = f \frac{1}{2} Nk_B$, joten $C_P = (\frac{1}{2}f + 1)Nk_B$, ja $\frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{1}{2}f+1}{\frac{1}{2}f} = \frac{f+2}{f}$.

Yksiatomisille kaasuille $f = 3$ (translaatiot), josta seuraisi $\gamma = 5/3 \approx 1,667$. Kaksiatomisille kaasuille $f = 3+2+2$ (translaatiot+2 rotaatiota+ 2 vibraatiota) ja vastaavasti $\gamma = 9/7 \approx 1,285$, mutta kokeellisesti huoneenlämmössä saatu “hyväksytty” arvo (Rankine 1853) oli $\gamma \approx 1,4$.

Vibraatiolle otettiin yllä kaksi vapausastetta, mikä tuntuu äkkiseltään väärältä, koska kaksiatomisen molekyylin atomit voivat värähdellä vain sidoksen suunnassa ja tähän on vain yksi vapausaste. Totta, mutta kuten luvussa 4.7 todetaan, ekvipartitioteoreema laskeekin vapausasteeksi kaikki neliölliset Hamiltonin termit. Värähtelyn liike-energiasta tulee yksi neliöllinen termi ja sidoksen harmonisesta potentiaalista toinen. Kyse on siis vain “vapausasteen” määrittelystä.

Maxwell päätteli, että epäuskottava viskositeetti ja väärä ominaislämpösuhde osoittavat ajattelun taustalla olevan kineettisen kaasuteorian vääräksi.

Maxwell (1860): This result of the dynamical theory, being at variance with the experiment, overturns the whole hypothesis, however satisfactory the other results may be.

Silti Maxwell päätti jatkaa. Hän teki vaimonsa avustamana viskositeettikokeita talonsa ullakolla; lämpötilaa sääteli takka. Yllättäen kaasun viskositeetti todella osoittautui tiheydestä riippumattomaksi, ja nykytiedon valossa tulos pitääkin yleensä hyvin paikkansa, ainakin kaukana faasimuutoksista.⁶⁸ Viskositeetti kuvaa liikemäärän vaihtoa molekyylien törmäyksissä, ja satumoisin tiheämmässä kaasussa liikemäärän vaihto per törmäys on pienempi, mutta törmäyksiä on samassa suhteessa enemmän, eikä viskositeetti muutu (tarkemmin kurssin B-osassa).

Yksiatomisia kaasuja tunnettiin 1800-luvulla vain kaksi, elohopeahöyry ja vasta vuonna 1894 nesteytetystä ilmasta eristetty argon.⁶⁹ Kundt ja Warburg saivat 1876 elohopeahöyrylle arvon

68. Huoneenlämpötilassa paineen vaikutus kaasun viskositeettiin on mitätön, mutta esim. kriittisessä pisteessä viskositeetti divergoi.

69. Ja mistä tietää, että argon on yksiatominen? Koska sen γ vastaa yksiatomista tulosta? Argonin olemuksesta käytiin tuolloin kovasti keskusteluja

“ $\gamma = 1,186$ kertaa ilman adiabaattinen indeksi”, ja koska ilmalle oli jo aiemmin mitattu arvo $\gamma = 1,405$, saatiin tulos $\gamma = 1,666$. Tämä on juuri kineettisen kaasuteorian ennuste yksiatomisille kaasuille! Ramsay mittasi äänen nopeuden argonissa, ja tunnetusta tiheyden arvosta hän laski, että $\gamma = 1,65$. Tämä puolestaan on melkein kineettisen kaasuteorian mukainen, mutta vain melkein.

Argoninille poimittuja nykyaikaisia arvoja:

$$\rho = 1,664 \text{ kg/m}^3 \quad (P = 1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad T = 20^\circ \text{C}) \quad (493)$$

$$c_s = 319 \text{ m/s} \quad (T = 20^\circ \text{C}), \quad (494)$$

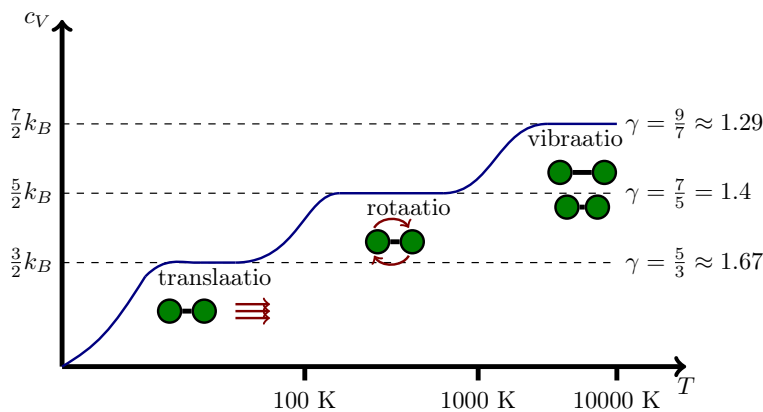
joten (ks. äänen nopeuden kaava (361))

$$c_s^2 = \gamma \frac{1}{\kappa_T} \frac{1}{\rho} = \gamma \frac{P}{\rho} \Leftrightarrow \gamma = \frac{c_s^2 \rho}{P} \approx 1.6712. \quad (495)$$

Kaksiatomisten kaasujen lämpökapasiteettisuhteen ongelma tunnettiin C_p/C_V -anomaliana. Boltzmann ja Bosanquet esittivät v. 1877 toisistaan riippumatta ratkaisuksi, etteivät molekyylien rotaatiot muutu törmäyksissä, ja jos yksi rotaatio jätetään pois laskuista, jää vapausasteita vain 5 ja saadaan “hyvä” arvo $\gamma = 7/5 = 1.4$. Maxwell ei uskonut selitykseen ja oli todella huolissaan: ^{70 71}

And here we are brought face to face with the greatest difficulty which the molecular theory has yet encountered...

Ongelma ratkesi vasta 50 vuotta myöhemmin. Rotaatio- ja vibraatiotilat ovat kvantittuneet, eikä huoneenlämmössä energia $k_B T$ riitä molekyylien virittämiseen ylemmälle vibraatiotilalle, ts. tapahtuu vapausasteiden “jäätymistä”. Esim. N_2 -molekyylin vibraatioiden alin eksitaatioenergia on n. $2330 \text{ cm}^{-1} = 3352 \text{ K}$, joten virittyminen huoneenlämmössä on hyvin epätodennäköistä.



Kaksiatomisen molekyylin, kuten H_2 , ominaislämpö

70. J. Uffink, *Compendium of the Foundations of Classical Statistical Physics* (2006).

71. J. Nyhof, *Philosophical Objections to the Kinetic Theory*, British J. for the Phil. of Science 39, No. 1 (1988).

skemaattisesti, logaritmisella lämpötila-asteikolla.

Substance		n''	Molar mass [g/mol]	Engineer's R [J/kg*K]	Engineer's C_p [kJ/mol*K]	Engineer's C_v [kJ/mol*K]	Accepted adiabatic index(γ)	Theoretical index (γ) Eqn. (14)
Helium	He	1	4.00	2079	5.196	3.117	1.67	1.67
Neon	Ne	1	20.18	412	1.030	0.618	1.67	1.67
Argon	Ar	1	39.94	208	0.521	0.312	1.67	1.67
Xenon	Xe	1	131.30	63	0.1568	0.095	1.67	1.67
Hydrogen	H ₂	2	2.02	4124	14.302	10.178	1.41	1.4
Nitrogen	N ₂	2	28.02	297	1.040	0.743	1.4	1.4
Oxygen	O ₂	2	32.00	260	0.917	0.657	1.4	1.4
Nitric oxide	NO	2	30.01	277	0.995	0.718	1.39	1.4
Water vapor	H ₂ O	3	18.02	462	1.864	1.402	1.33	1.29
Carbon dioxide	CO ₂	3	44.01	189	0.844	0.655	1.29	1.29
Sulfur dioxide	SO ₂	3	64.07	130	0.621	0.491	1.26	1.29
Ammonia	NH ₃	4	17.03	488	2.096	1.607	1.30	1.22
Methane	CH ₄	5	16.04	519	2.227	1.708	1.30	1.18
Ethylene	C ₂ H ₄	6	28.05	297	1.552	1.256	1.24	1.15
Ethane	C ₂ H ₆	8	30.07	277	1.751	1.475	1.19	1.12
Propylene	C ₃ H ₆	9	42.08	198	1.519	1.279	1.19	1.11
Propane	C ₃ H ₈	11	44.10	189	1.667	1.478	1.13	1.09
Benzene	C ₆ H ₆	12	78.11	106	1.045	0.939	1.11	1.08
Isobutene	C ₄ H ₈	12	56.11	148	1.527	1.374	1.11	1.08
n-Butane	C ₄ H ₁₀	14	58.12	143	1.676	1.533	1.09	1.07
Isobutane	C ₄ H ₁₀	14	58.12	143	1.666	1.523	1.09	1.07
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	17	72.15	115	1.666	1.551	1.07	1.06
Isopentane	C ₅ H ₁₂	17	72.15	115	1.663	1.548	1.07	1.06
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	20	86.18	96	1.660	1.564	1.06	1.05
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	23	100.20	83	1.656	1.573	1.05	1.04
Octane	C ₈ H ₁₈	26	114.23	73	1.653	1.581	1.05	1.04

Kuva 3: Adiabaattisten indeksien arvoja verrattuna kineettisen teorian ennusteeseen.⁷²

Boltzmann osoitti, että vaikka kaasua olisi preparoitu niin, että kaasumolekyylien nopeusjakauma on mielivaltainen, niin törmäysten ansiosta jakauma muuttuu lähes varmasti Maxwell-Boltzmann jakaumaksi. Tähän hän käytti ns. H -teoreemaa, joka on kurssin B-osan aiheita. Kysymys siitä miten *nopeasti* jakauma muovautuu Maxwell-Boltzmann jakaumaksi jäi selvittämättä, mutta nykyään esim. molekyyliidynamiikan simulaatioissa se tapahtuu niin nopeasti, ettei ole mitään tarvetta aloittaa tarkasta Maxwell-Boltzmann jakaumasta: annetaan hiukkasille jokin energia ja annetaan niiden törmäillä hetken aikaa.

Maxwell-Boltzmann jakauma pätee erittäin tarkasti kaasuille jos niiden käytökseen vaikuttavat vain molekyylien törmäykset ja jos kvantti-ilmiöiden vaikutus on mitätön, ts. kun lämpötila on muutamia kymmeniä kelvinejä tai korkeampi.

72. K. W. Mayhew, *A new perspective for kinetic theory and heat capacity*, Progr. in Phys. 13, issue 3 (2017).

4.5 Statistinen Mekaniikka Klassisessa Faasiavaruudessa

Tarkastellaan hyvin suurta määrää klassisilla liikeradoilla liikkuvia hiukkasia. Tämän käsittelyyn tarvitaan koneisto, jossa yksittäisiä hiukkasia ei tarvitse seurata, vain niiden yleistä käyttäytymistä. Kurssin A-osassa käsitellään perusteita, ja kurssin B-osassa näillä työkaluilla lasketaan mm. aineen viskositeettia, diffuusiota ja lämmönjohtavuutta.

Klassisessa mekaniikassa hiukkasten paikat ja liikemäärät ovat **faasiavaruuden pisteitä** (\mathbf{q}, \mathbf{p}) , missä \mathbf{q} on yleistetyt koordinaatit ja \mathbf{p} niihin liittyvät yleistetyt liikemäärät.

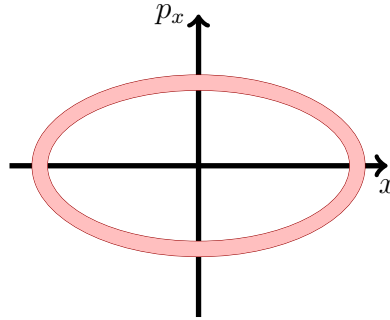
“Yleistetyt koordinaatit” on analyyttisen mekaniikan käyttämä nimitys joukalle parametreja, jotka riittävät kuvaamaan hiukkasten paikkaa. Usein ne ovat vain tutut karteesiset koordinaatit (x, y, z) , mutta esim. rotaatiosymmetrisissä tapauksissa on parempi käyttää yleistettyinä koordinaatteina kulmia. Yleistettyjen koordinaattien oikealla valinnalla saadaan liikeyhtälöt yksinkertaisempaan muotoon. Lagrangen funktio \mathcal{L} on liike-energian ja potentiaalienergian erotus, liikeyhtälöt ovat

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0 ,$$

joten jos jokin yleistetty koordinaatti q_i ei esiinny Lagrangen funktiossa, on sitä vastaava yleistetty liikemäärä $p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$ säilyvä suure (aikaderivaatta häviää), esim. liikemäärämomentti säilyy Keplerin radoilla. Hamiltonin funktio on

$$\mathcal{H} := \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L} ,$$

ja sitä käyttävät liikeyhtälöt tunnetaan Hamiltonin liikeyhtälöinä (ks. alempana). Analyyttisen mekaniikan liikeyhtälöt ovat ekvivalentteja Newtonin liikeyhtälöiden kanssa, mutta käyttökelpoisemmassa muodossa.



Yksiulotteinen harmoninen oskillaattori; faasiavaruuden radat energiavälillä $[E, E + \Delta E]$. Käytän N kappaleen yleistetyille koordinaateille ja liikemäärille lyhennysmerkintää

$$\mathbf{q} := (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \quad (496)$$

$$\mathbf{p} := (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) . \quad (497)$$

Nämä toteuttavat Hamiltonin liikeyhtälöt⁷³

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} \quad \frac{d\mathbf{q}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} , \quad (498)$$

73. Ns. *kanoniset liikeyhtälöt*, mutta koetan säästellä sanaa kanoninen.

missä $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ on Hamiltonin funktio.⁷⁴

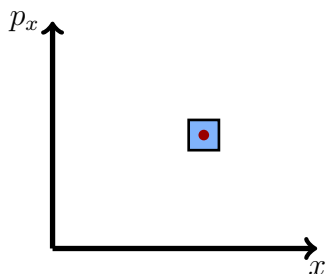
Tilojen laskeminen, eli montako tilaa on käytettävissä

Jos systeemissä on joukko erillisiä tiloja, on niiden laskeminen eli statistisen painon Ω selvittäminen välillä työlästä, mutta periaatteessa kuitenkin mahdollista. Boltzmann törmäsi uuteen ongelmaan yrittäessään soveltaa entropian määritelmäänsä klassisten likeyhtälöiden mukaan liikkuviin hiukkasiin: jos energiavälillä $[E, E + dE]$ olisi äärettömän monta tilaa, niin entropias-ta tulisi ääretön; jotenkin tilojen määrää on rajoitettava. Faasiavaruus on jatkuva avaruus ja jotenkin se on pilkottavat äärelliseen määrään pieniä paloja.

Tarkastellaan yhtä hiukkasta ja sen 6-ulotteisen faasiavaruuden tilavuuselementtiä $d^3q d^3p$, ja kysytään montako mikrotilaa tässä on? Boltzmann päätteli, että tilavuuselementissä täytyy on tiloja tietty vakio määrä - samalla hän melkein keksi Planckin vakion. Klassinen statisti-nen mekaniikka *määrittelee*, että faasiavaruuden tilavuuselementissä $d^3q d^3p$ on $h^3 = (2\pi\hbar)^3$ mikrotilaa,

$$\sum_{\text{yhden hiukkasen mikrotilat}} = \int \frac{d^3q d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \quad (499)$$

Tämän voi ymmärtää ajattelemalla, että yhden kappaleen mikrotilaa kuvaa ns. **edustava piste** (*representative point*) (\mathbf{q}, \mathbf{p}) , mutta epätarkkuusperiaatteen mukaan pistettä ei voi lokalisoida tarkasti. Edustava piste edustaa pientä faasiavaruuden tilavuutta.



Edustava piste ja sen epätarkkuusperiaatteen mukainen alue faasiavaruudesta (hahmotelma).

Klassinen monen kappaleen systeemin statistinen joukko (ensemble) on kokoelma edustavia pisteitä (\mathbf{q}, \mathbf{p}) , joita kuvataan **faasiavaruuden tiheydellä** $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$. Miksi käsitellään statis-tista joukkoa? Jollain hetkellä t yksittäinen systeemi on jossain mikrotilassa, jota kuvaa jokin faasiavaruuden piste tai pistejoukko. Tämä ei vielä riitä kuvaamaan *makrotilaa*, koska kus-sakin makrotilassa voi olla valtava joukko mikrotiloja. Siksi meidän pitää tarkastella kerralla hyvin monta samaan makrotilaan kuuluvaa mikrotilaa, ja lopulta koko identtisten systeemien statistista joukkoa.

Voit kuvitella, että valitsemme makrotilan, otamme jonkin sen mikrotiloista ja heitämme faa-siavaruuteen sitä kuvaavat edustavat pisteet. Sitten otamme *saman makrotilan* seuraavan mik-

74. Hamiltonin funktio voi myös riippua ajasta eksplisiittisesti, mutta jätän sen lyhyden vuoksi merkitsemät-tä. Tulokset ovat joka tapauksessa samat.

rotilan ja heitämme senkin pisteet samaan faasiavaruuteen kuin edellä. Tätä jatketaan, kunnes kaikki mahdolliset mikrotilat on käyty läpi. Ja jotta tämä ei tuntuisi liian helpolta, on otettava huomioon, että pisteet liikkuvat faasiavaruudessa. Tulos on vellova pistemassa, jota $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ kuvaa.

Statistisessa joukossa on

$$d^{3N}q d^{3N}p f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \quad (500)$$

systemiä, joilla on faasiavaruuskoordinaatit kyseisessä tilavuuselementissä; tämä on vain tiheyden $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ määritelmä, ei sen enempää. Integroimalla yli koko faasiavaruuden saadaan statistisen joukon kaikkien systemien lukumäärän,

$$\int d^{3N}q d^{3N}p f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) . \quad (501)$$

Kunhan saamme ratkaistua likeyhtälöiden kuvaaman systeemin tiheyden $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$, voimme laskea minkä hyvänsä fysikaalisen suureen joukkokeskiarvon:

Fysikaalisen suureen $X(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ joukkokeskiarvo (*ensemble average*) on

$$\langle X \rangle = \frac{\int d^{3N}q d^{3N}p f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) X(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\int d^{3N}q d^{3N}p f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)} . \quad (503)$$

Oletamma aina, että joukkokeskiarvo on sama kuin aikakeskiarvo eli käytännössä mittaus tulos.

4.5.1 Liouvilien Teoreema ja Klassisen Systeemin Termodynaaminen Tasapaino

Ohje: Aiheen käsittely jää hiukan matemaattiseksi. Tärkeintä on muistaa, että karkeasti ottaen Liouvilien teoreema todistaa, että faasiavaruustiheyttä ”vellova pistemassa”, voi käsitellä kokoonpuristumattomana nesteenä.

Tarkastellaan klassisen mekaniikan mukaan kehittyvää systemiä. Systeemin tiettyä mikrotilaa kuvaavat faasiavaruuden edustavat pisteet (\mathbf{q}, \mathbf{p}) , joilla on hetkellä t tiheys $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$.

Termodynaamisessa tasapainossa edustavien pisteiden määrä ei saa kasvaa ajan kuluessa. Muuten mikrotilojen määrä kasvaisi, entropia kasvaisi, ja systemi olisi vasta siirtymässä kohti tasapainoa.

Tasapainossa tiheys $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ on *stationaarinen*, toisin sanoen se ei riipu ajasta eksplisiittisesti,

$$\frac{\partial f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} = 0 \quad (\text{stationaarinen todennäköisyystiheys}) . \quad (505)$$

Tästä seuraa, ettei minkään fysikaalisen suureen joukkokeskiarvo riipu eksplisiittisesti ajasta. Toisaalta liikettä kuvaavat Hamiltonin liikeyhtälöt, ja pelkästään niiden avulla voidaan johtaa todennäköisyystiheyden muutokselle seuraava tulos:⁷⁵

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \right] = 0 \quad (\text{Liouvillen teoreema}) \quad (506)$$

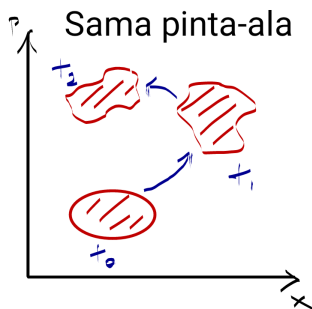
Hakasuluissa oleva lauseke on ns. Poissonin sulkua $\{f, \mathcal{H}\}$, joka on kvanttimekaniikan kommutaattorin klassinen vastine. Tasapainossa eksplisiittistä aikariippuvuutta ei ole, joten tasapainosysteemille Liouvillen teoreema on $\{f, \mathcal{H}\} = 0$.

Käyttämällä Hamiltonin liikeyhtälöitä Liouvillen teoreeman saa muotoon

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \left[\frac{d\mathbf{q}}{dt} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} + \frac{d\mathbf{p}}{dt} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \right] = \frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (f\mathbf{v}) = 0, \quad (507)$$

missä \mathbf{v} on faasiavaruuden pisteiden “nopeus”, eli $\mathbf{v} = (\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{p}})$ on nopeus, jolla piste (\mathbf{q}, \mathbf{p}) liikkuu ja gradientti on faasiavaruuden gradientti $\nabla := (\partial/\partial \mathbf{q}, \partial/\partial \mathbf{p})$.

Tulosta voi kuvata monella tavalla. Hamiltonin liikeyhtälöiden mukaan liikkuvien hiukkasten viemä faasiavaruuden tilavuus ei muutu ajan funktiona. Yhtälö (507) on *jatkuvuusyhtälö*, joka kertoo, ettei statistista joukkoa edustavien pisteiden määrä muutu, vaan pistejoukko käyttäytyy kuin kokoonpuristumaton neste. Gibbsin sanojen mukaan tulos on “periaate tiheyden säilymisestä faasiavaruudessa”. Pathria ja Bealen⁷⁶ sanoin, “edustavien pisteiden mukana liikkuvan havaitsijan näkemä edustavien pisteiden paikallinen tiheys ei muutu”.⁷⁷



Kaksiulotteinen tapaus: Jos klassisten hiukkasten paikka ja liikemäärä hetkellä t_0 on tasan jakautuneena kuvan soikealla alueella, niin vaikka hiukkasten liike vie niitä pitkin faasiavaruutta, on Liouvillen teoreeman mukaan hiukkasten todennäköisyystiheys - tässä esimerkissä pinta-ala - koko ajan vakio.

75. J. Liouville, Journ. de Math., 3, 349 (1838). Vektorimerkintä tarkoittaa summaa

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_i} \right] = 0.$$

76. R. K. Pathria ja P. D. Beale, *Statistical Mechanics*.

77. Klassisen liikkeen kaoottisuus on yksi seuraus Liouvillen teoreemasta: Alunperin pienessä faasiavaruuden tilavuudessa oleva hiukkasjoukko voi olla sellaisessa liikkeessä, että faasiavaruuden tiheys venyy ja kääntyy kuin vaivattava taikina. Taikinan tilavuus pysyy samana, mutta alunperin mielivaltaisen lähellä toisiaan olleet faasiavaruuden pisteet erkanevat toisistaan eksponentiaalisen nopeasti (jota kuvaa Liapunovin eksponentti). Tämä on kaaokselle tyypillinen alkuarvoherkkyys.

Liouville'n teoreeman mukaan klassisen statistisen mekaniikan faasiavaruustiheys $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ muuttuu muotoaan, mutta todennäköisyyttä ei synny eikä häviä. Tämän vuoksi faasiavaruuden tiheyttä on ylipäättään mahdollista ja järkevää käyttää statistisessa mekaniikassa.

Yksi suoraviivainen tapa saada aikaan tasapainosysteemi on valita $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \text{vakio}$, eli tasainen jakauma, joka kuvaisi "tasaista joukkoa", jonka kaikki systeemit ovat tasaisesti jakautuneet kaikkiin mikrotiloihin. Tasainen jakauma säilyisi loputtomiin muuttumattomana.

Mikrokanoninen jakauma puolestaan olisi

$$f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \begin{cases} \text{vakio} & , \text{ jos } \mathcal{H}(q, p) \in [E, E + dE] \\ 0 & , \text{ muulloin} \end{cases} . \quad (508)$$

Tolman ⁷⁸ kuvailee tätä tasaiseksi joukoksi, josta on karsittu pois kaikki väärässä energiassa olevat systeemit. Pathria ja Beale käyttävät hiukan laajempaa energiaväliä,

$$\mathcal{H}(q, p) \in [E - \frac{1}{2}\Delta, E + \frac{1}{2}\Delta] ,$$

koska kaikki todelliset systeemit ovat hiukan kytköksissä ympäristöönsä, eikä energiaa voi määrittellä ehdottoman tarkasti, vaan tarkkuudella $\Delta \ll E$.

4.6 Klassinen Kanoninen Joukko ja Gibbsin korjaus $1/N!$

Kappaleessa 4.2 johdettiin kanonisen joukon Boltzmannin jakauma: mikrotilan i , jonka energia on E_i , todennäköisyys on

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} . \quad (509)$$

Boltzmannin jakauman avulla voi johtaa faasiavaruuden todennäköisyystiheyden: Klassisesti energia on $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ ja summa yli mikrotilojen on faasiavaruusintegraali. Tulos on

Kanonisen joukon todennäköisyystiheys

$$f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \quad (511)$$

Koska $\frac{\partial f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} = 0$, on kyseessä tasapainojakauma.

78. R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics* (1938).

Partitiofunktio on todennäköisyystiheyden normitus, mutta se täytyy tehdä eri tavalla ei-identtisille ja identtisille hiukkasille.⁷⁹ Jos hiukkaset on eroteltavissa toisistaan (*distinguishable particles*), pitää partitiofunktio laskea näin:

$$Z = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{q},\mathbf{p})} \quad \text{ei-identtiset hiukkaset} . \quad (512)$$

Jos hiukkasia ei voi mitenkään erotella toisistaan (*indistinguishable particles*), pitää partitiofunktio laskea näin:

$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{q},\mathbf{p})} \quad \text{identtiset hiukkaset} . \quad (513)$$

Tekijä $1/N!$ on **Gibbsin korjaus**, joka korjaa identtisten hiukkasten mikrotilojen laskentaa riittävän tarkasti tapauksessa $N \gg 1$. Tämä todetaan kappaleessa 4.6.2.

4.6.1 Vuorovaikuttavan systeemin partitiofunktio

Hamiltonin funktio N :lle m -massaiselle hiukkaselle on

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \mathcal{U}(\mathbf{q}) , \quad (514)$$

missä ajasta riippumaton potentiaali $\mathcal{U}(\mathbf{q})$ sisältää kaikki hiukkasiiin vaikuttavat vuorovaikutukset; muista lyhennysmerkintä $\mathbf{p} := (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ ja $\mathbf{q} := (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$. Identtisten hiukkasten partitiofunktio hajooa kahdeksi osaksi,⁸⁰

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \underbrace{\left(\int d\mathbf{p} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \right)}_{\text{liike}} \underbrace{\left(\int d\mathbf{q} e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{q})} \right)}_{\text{potentiaali}} . \quad (515)$$

Integraali liikemäärien yli on helppo laskea,

$$\int d\mathbf{p} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} = \int d^{3N}p e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} = \int d^{3N}p \prod_{i=1}^N e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} = \left[\int d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right]^N \quad (516)$$

$$= \left[4\pi \int_0^\infty dp p^2 e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right]^N = \left[\sqrt{2} (\pi m k_B T)^{3/2} \right]^N , \quad (517)$$

79. Täysin identtisten hiukkasten olemassaolon, esim. miksi kaikki elektronit ovat täysin samanlaisia, ymmärtää ehkä parhaiten kvanttikenttäteorian kautta. Elektronikentän värähtelyt voivat kasautuvat energiapaketiksi, joka on elektroni. Sama pätee muillekin hiukkasille, kullakin on oma kenttänsä. On helppo kuvitella, miten samasta kentästä syntyvät värähtelypaketit voivat olla täysin identtisiä.

80. Liike- ja potentiaaliosan erottamista ei voi tehdä kvanttisysteemille näin suoraviivaisesti, koska niitä vastaavat operaattorit eivät kommutoi.

joten

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]^N \int d\mathbf{q} e^{-\beta U(\mathbf{q})} := \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda_T^{3N}} \int d\mathbf{q} e^{-\beta U(\mathbf{q})}, \quad (518)$$

missä

$$\lambda_T := \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2} \text{ deBroglie'n aallonpituus. } \quad (519)$$

deBroglie'n aallonpituus on kvanttimekaanisuuden mitta: jos hiukkasten λ_T on paljon lyhyempi kuin hiukkasten keskimääräinen etäisyys, niin edellä tehty klassinen käsittely on melko tarkka. Jos λ_T on samaa luokkaa kuin hiukkasten keskimääräinen etäisyys, se tarkoittaa, että hiukkasten aaltopaketit menevät päällekkäin, eikä kvantti-ilmiöitä voi unohtaa; kvanttistatistiikassa Z :n laskeminen on paljon hankalampi tehtävä.

4.6.2 Klassinen Ideaalikaasu ja Sackur-Tetrode -entropia

Juuri kun päästiin vuorovaikuttavaan systeemiin, niin palataan ideaalikaasun leikkikentälle. Yksiatomisen ideaalikaasu on täysin vuorovaikuttamaton, $\mathcal{U}(\mathbf{q}) = 0$, joten paikkaintegraali on

$$\int d\mathbf{q} = \int d^{3N}q = V^N, \quad (520)$$

missä V on systeemin tilavuus. Sijoittamalla tämä yhtälöön (518) saadaan yksiatomisen ideaalikaasun partitiofunktio ⁸¹,

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda_T^{3N}} \quad \text{yksiatomisen ideaalikaasu (identtiset hiukkaset)}. \quad (521)$$

Toisaalta tämä on yhden hiukkasen partitiofunktioiden Z_1 tulo,

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N = \frac{1}{N!} Z_1^N, \quad (522)$$

mikä oli odotettavissa, koska hiukkaset eivät vuorovaikuta. Kaikki ideaalikaasun ominaisuudet on nyt suoraviivaista laskea järjestyksessä

$$Z \Rightarrow F \Rightarrow P, S \Rightarrow U = F + TS \quad \text{laskujärjestys.} \quad (523)$$

Helmholtzin vapaa energia on

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right) + k_B T \ln N!, \quad (524)$$

ja olettaen että $N \gg 1$, voi kertomaan voi käyttää Stirlingin kaavaa,

$$F = N k_B T \ln \left(\frac{\lambda_T^3}{V} \right) + k_B T (N \ln N - N) = N k_B T \left[\ln \left(\frac{N \lambda_T^3}{V} \right) - 1 \right]. \quad (525)$$

Saatu Helmholtzin vapaa energia on ekstensiivinen. Nyt voi palata takaperin ja todeta, että F ei olisi ekstensiivinen, jos kertoimen $1/N!$ jättäisi partitiofunktioista pois. Jos Stirlingin kaavasta tulleet väritetyt tekijät jättää pois, ei tulos ole enää ekstensiivinen, joten Gibbsin korjaus $1/N!$ on riittävä tapauksessa $N \gg 1$.

Ideaalikaasun tilayhtälö seuraa helposti (λ_T ei riipu tilavuudesta),

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial (N k_B T \ln(\frac{1}{V}))}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{N k_B T}{V}, \quad (526)$$

81. Kaksiatomiselle ideaalikaasulle pitäisi ottaa mukaan molekyylit koossapitävä potentiaali.

samoin entropia, joka myös on ekstensiivinen,

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk_B \left[\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{N\lambda_T^3}{V} \right) \right] \quad (\text{Sackur-Tetrode}) . \quad (527)$$

Sisäenergia on

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = F + TS \quad (528)$$

$$= Nk_B T \left[\ln \left(\frac{N\lambda_T^3}{V} \right) - 1 \right] + Nk_B T \left[\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{N\lambda_T^3}{V} \right) \right] \quad (529)$$

ja saadaan tuttu, jo monta kertaa ilman johtoa käytetty tulos,

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (\text{yksiatominen ideaalikaasu}) . \quad (530)$$

Lisätietoa: Konfiguraatiointegraali ja Viriaalikehitelmä

Palataan hetkeksi vuorovaikuttavan systeemin partitiofunktioon (518) ja kirjoitetaan se muotoon

$$Z = \underbrace{\frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda_T^{3N}} V^N}_{\text{Ideaalikaasu}} \times \underbrace{\frac{1}{V^N} \int d^{3N} \mathbf{q} e^{-\beta U(\mathbf{q})}}_{\text{Konfiguraatiointegraali}} := Z_{\text{id}} Q . \quad (531)$$

Kaikki termodynaamiset suureet koostuvat nyt ideaalikaasuosasta ja vuorovaikutusosasta, esim.

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln(Z_{\text{id}} Q) = -k_B T \ln Z_{\text{id}} - k_B T \ln Q = F_{\text{id}} - k_B T \ln Q , \quad (532)$$

ja paine on

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = P_{\text{id}} + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{Nk_B T}{V} + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} , \quad (533)$$

missä jälkimmäinen termi on vuorovaikutuksista tuleva korjaus ideaalikaasupaineeseen.

Vuorovaikutukset riippuvat usein vain hiukkasten välisestä etäisyydestä. Tästä voi jatkaa ja laskea paineeseen korjauksia tiheyden potenssien sarjana; tulos on muotoa

$$P = k_B T \left[\frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right] \quad (\text{tilayhtälön viriaalikehitelmä}) , \quad (534)$$

ja tehtäväksi jää selvittää viriaalikertoimet B . Harvan kaasun rajalla palataan aina ideaalikaasuun.

4.6.3 Identtisten hiukkasten entropia ja Gibbsin paradoksin ratkaisu

Edellä johdettiin ideaalikaasun entropia (Sackur-Tetrode, yhtälö (527)) identtisille hiukkasille käyttäen Gibbsin korjausta $1/N!$. Kun T on vakio, on entropia

$$S = -Nk_B \ln \left(\frac{N}{V} \right) + \text{vakio}, \quad (535)$$

Identtisten hiukkasten kaasujen A ja B yhdistyessä entropia muuttuu määrän

$$\Delta S = \underbrace{-(N_A + N_B)k_B \ln \left(\frac{N_A + N_B}{V_A + V_B} \right)}_{A,B \text{ identtisiä}} + \underbrace{N_A k_B \ln \left(\frac{N_A}{V_A} \right)}_{A \text{ identtisiä}} + \underbrace{N_B k_B \ln \left(\frac{N_B}{V_B} \right)}_{B \text{ identtisiä}}. \quad (536)$$

Oleellista on käyttää identtisten hiukkasten entropiaa paitsi kaasuihin A ja B , myös sekoittuneeseen kaasuun $A + B$. Jos kaasujen tiheys on sama, $N_A/V_A = N_B/V_B$, niin

$$\Delta S = 0, \quad (537)$$

joten kerroin $1/N!$ ratkaisee Gibbsin paradoksin - juuri tämä sai Gibbsin esittämään kerrointa $1/N!$.

4.7 Klassinen Ekvipartitioteoreema

Ekvipartitioteoreema, silloin kun se on voimassa, on todella yksinkertainen ja hyödyllinen. Lyhyesti: sisäenergia per vapausaste on $\frac{1}{2}k_B T$.⁸²

Oletetaan, että klassisen systeemin energia on neliöllinen (yleistettyjen) koordinaattien \mathbf{q} ja liikemäärien \mathbf{p} funktio,

$$\mathcal{H}(q, p) = ap^2 + bq^2, \quad \text{vakiot } a > 0 \text{ ja } b \geq 0. \quad (538)$$

Esim. 1-ulotteisen harmonisen oskillaattorin energia on juuri tätä muotoa,

$$\mathcal{H}(x, p_x) = \underbrace{p_x^2/(2m)}_{ap^2} + \underbrace{kx^2/2}_{bq^2}. \quad (539)$$

Partitiofunktiossa integroidaan suuretta $e^{-\beta\mathcal{H}}$, ja neliöllisten \mathcal{H} :n termien ansiosta integroinneista tulee yksinkertaisia Gaussin integraaleja,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2}, \quad \alpha > 0. \quad (540)$$

82. Käytimme ekvipartitioteoremaa arvioidessamme kaasujen lämpökapasiteettia kappaleessa 4.4.

Jos kerroin $b > 0$ (tapaukseen $b = 0$ palataan kohta), on partitiofunktio

$$Z = \int \frac{dqdp}{2\pi\hbar} e^{-\beta\mathcal{H}(q,p)} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta ap^2} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\beta bq^2} = \frac{1}{2\pi\hbar} \left(\frac{\pi}{\beta a}\right)^{1/2} \left(\frac{\pi}{\beta b}\right)^{1/2} \quad (541)$$

$$= \frac{1}{2\hbar\beta\sqrt{ab}}. \quad (542)$$

Tästä on helppo laskea termodynaamisia suureita *kahdelle* neliölliselle termille $\mathcal{H}(q,p)$:ssa,

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{2\hbar\sqrt{ab}} \right) \quad (543)$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad (544)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k_B. \quad (545)$$

Partitiofunktio (542) on symmetrinen a :n ja b :n vaihdossa, joten kumpikin antaa lämpökapasiteettiin osan $\frac{1}{2}k_B$ ja sisäenergiaan osan $\frac{1}{2}k_B T$. Yleistetään tulos:

Ekvipartitiotioreema (equipartition theorem)

Jos Hamiltonin funktiossa $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ on f kappaletta neliöllisiä termejä, joita kutsutaan **vapausasteiksi**, niin

$$U = f \frac{1}{2} k_B T \quad (548)$$

$$C_V = f \frac{1}{2} k_B. \quad (549)$$

Ekvipartitiotioreemalle ei ole kvanttimekaanista vastinetta. Yksiatomisella ideaalikaasulla $\mathcal{H} = N(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m)$, joten kerroin $b = 0$; siksi ideaalikaasu usein pannaan laatikkoon joka pitelee sitä aloillaan. Edellä tehdyssä laskussa ei voi suoraan ottaa rajaa $b \rightarrow 0$, koska silloin $Z \rightarrow \infty$, mutta kuten aiempi ideaalikaasun lasku osoitti, on sisäenergia $U = \frac{3}{2} N k_B T$, joten yksiatomiselle ideaalikaasulle $f = 3N$. Lämpökapasiteetille vakioaineessa saadaan tulos

$$C_P = (f + 2) \frac{1}{2} k_B, \quad (550)$$

joten adiabaattinen indeksi on kaavan (492) mukainen $\gamma := C_P/C_V = (f + 2)/f$. Tulosta käytettiin Maxwell-Boltzmann nopeusjakauman yhteydessä.

Lisätietoa: Normaalimoodit

Jos Hamiltonin funktion on muotoa

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i,j=1}^N M_{ij}(q_i q_j + p_i p_j), \quad (551)$$

niin kappaleiden paikat kytkeytyvät ristiin, samoin liikemäärät. Tehdään koordinaattimuunnos, ns. *kanoninen muunnos*, ja diagonalisoidaan reaalin ja symmetrisen matriisi $M = (M_{ij})$. Diagonalisoinnin tekee ortogonaalimuunnos

$$M = QDQ^T \quad (552)$$

$$M_{ij} = \sum_{k=1}^N Q_{ik} d_k (Q^T)_{kj} = \sum_{k=1}^N Q_{ik} d_k Q_{jk}, \quad \text{komponenttimuodossa,} \quad (553)$$

missä $D = (d_k)$ on diagonaalimatriisi, Q on ortogonaalimatriisi ($Q^T Q = I$). Matriisi Q on matriisin M ominaisvektoreista koottu matriisi. Silloin

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i,j=1}^N \left[\sum_{k=1}^N Q_{ik} d_k Q_{jk} \right] (q_i q_j + p_i p_j) \quad (554)$$

$$= \sum_{k=1}^N d_k \left[\left(\sum_i Q_{ik} q_i \right) \left(\sum_j Q_{jk} q_j \right) + \left(\sum_i Q_{ik} p_i \right) \left(\sum_j Q_{jk} p_j \right) \right]. \quad (555)$$

Määrittelemällä uudet yleistetyt koordinaatit ja niitä vastaavat liikemäärät,

$$\tilde{q}_k \equiv \sum_i Q_{ik} q_i, \quad \tilde{p}_k \equiv \sum_i Q_{ik} p_i, \quad (556)$$

saadaan Hamiltonin funktio muotoon

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{k=1}^N d_k (\tilde{q}_k^2 + \tilde{p}_k^2), \quad (557)$$

missä kappaleiden paikat ja liikemäärät eivät enää kytkeydy ristiin. Tämä kuvaa N **riippumatonta harmo-**
nista oskillaattoria eli normaalimoodia. Niitä on helppo käsitellä yksi kerrallaan. Ekvivalenssiperiaate on statistisen mekaniikan tulos riippumattomille harmonisille oskillaattoreille.

4.8 Paramagnetismi

Magnetismin lajit pääpiirteissään:

- **Paramagnetismi:**

Aineeseen indusoituu magneettikenttä, joka on ulkoisen magneettikentän suuntaan. Atomeissa on pariutumattomia elektroneja, joiden magneettinen momentti kääntyy kentän suuntaan. Kenttä aiheuttaa vain pienen magnetoituman; magneetin ja aineen välillä on heikko vetovoima. Jos magneettikenttä poistetaan häviää magnetoitumakin, ja magneettiset momentit osoittavat satunnaisiin suuntiin. Esim. alumiini ja happi.

- **Diamagnetismi:**

Aineeseen indusoituu magneettikenttä, joka on vastaan ulkoisen magneettikentän suuntaa. Aineen elektronit liikkuvat ulkoisen kentän vaikutuksesta. Huomattavasti monimutkaisempi ilmiö kuin paramagnetismi. Esim. kaikki orgaaniset yhdisteet, grafiitti, vesi, lyijy.

- **Ferromagnetismi:**

Aineella voi olla magnetoituma ilman ulkoista magneettikenttää, tämä magnetoituma häviää Curie-lämpötilan yläpuolella. Esim. rauta, koboltti ja nikkeli.

Magnetismin kenttäsuureet:

- **Kenttävoimakkuus \mathcal{H}**

määräytyy pelkästään ulkoisista virroista. Käytännössä juuri \mathcal{H} määräytyy koejärjestelyssä, siksi suskeptiivisuus määritellään vasteena \mathcal{H} :n muutokselle.

- **Magneettivuon tiheys B**

aiheutuu sekä ulkoisesta magneettikentästä, että aineen magnetoitumasta: $B = \mu_0(\mathcal{H} + M) = \mu_r \mu_0 \mathcal{H}$, missä $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{N/A}^2$ ja suhteellinen permeabiliteetti $\mu_r = 1 + M/\mathcal{H}$ on aineesta riippuva suure; paramagneetille $\mu_r > 1$.

- **Magnetoituma M**

aineen sisäisten magneettisten momenttien synnyttämä kenttä.

Tyypillisille paramagneettisille aineille M on hyvin pieni ulkoiseen kenttään \mathcal{H} verrattuna ja $\mu_r \sim 1 + \mathcal{O}(10^{-5})$. Silloin $B \approx \mu_0 \mathcal{H}$, ja magnetoitumisesta huolimatta suurin osa vuontiheydestä B aineen sisällä johtuu pelkästään ulkoisesta kentästä \mathcal{H} .

4.8.1 Ideaalinen paramagneetti, kaksitilasysteemi

Aiemmin laskettiin oleellisesti kaikki ideaalikaasun termodynaamiset ominaisuudet lähtien partitiofunktioista. Myös ideaalisen paramagneetin termodynaamiset ominaisuudet on helppo laskea.

Ideaalinen paramagneetti on yksinkertainen paramagneettisen aineen malli, jossa hiukkasten magneettiset momentit eivät vuorovaikuta keskenään. Tarkastellaan spin-1/2 hiukkasia (elektroneja) ja niiden spinistä johtuvaa magneettista momenttia **kanonisessa joukossa**. Oletetaan

lisäksi, että hiukkaset on sidottu hilapisteisiin, joten **hiukkaset ovat eroteltavissa hilapisteiden mukaan**, vaikka hiukkaset ovatkin periaatteessa identtisiä, kvanttimekaanisia objekteja: Gibbsin korjausta $1/N!$ ei lisätä.

Magneettisella momentilla $\boldsymbol{\mu}$ on ulkoisessa magneettikentässä \mathbf{B} energia

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} . \quad (558)$$

Valitaan \mathbf{B} osoittamaan z -suuntaan, jolloin hiukkasten spineillä on kaksi mahdollista tilaa, joissa magneettinen momentti on joko $\mu_z = \mu$ tai $\mu_z = -\mu$, merkitään näitä $\mu_z = s\mu$, $s = \pm 1$. Hiukkasen i spin on s_i ja energia $E_{s_i} = -s_i\mu B$. Jos spinejä on N , niin systeemin kokonaisenergia on

$$E = \sum_{i=1}^N E_{s_i} = -\mu B \sum_{i=1}^N s_i , \quad (559)$$

ja partitiofunktio on (muista: ei Gibbsin korjausta)

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} e^{-\beta \sum_{i=1}^N E_{s_i}} = \left[\sum_{s_1=\pm 1} e^{-\beta E_{s_1}} \right] \dots \left[\sum_{s_N=\pm 1} e^{-\beta E_{s_N}} \right] = Z_1^N , \quad (560)$$

missä Z_1 on yhden hiukkasen partitiofunktio. Yhden hiukkasen mikrotilojen energioita on vain kaksi, $E_s = \pm\mu B$, joten Z_1 on helppo laskea. Koottuna,

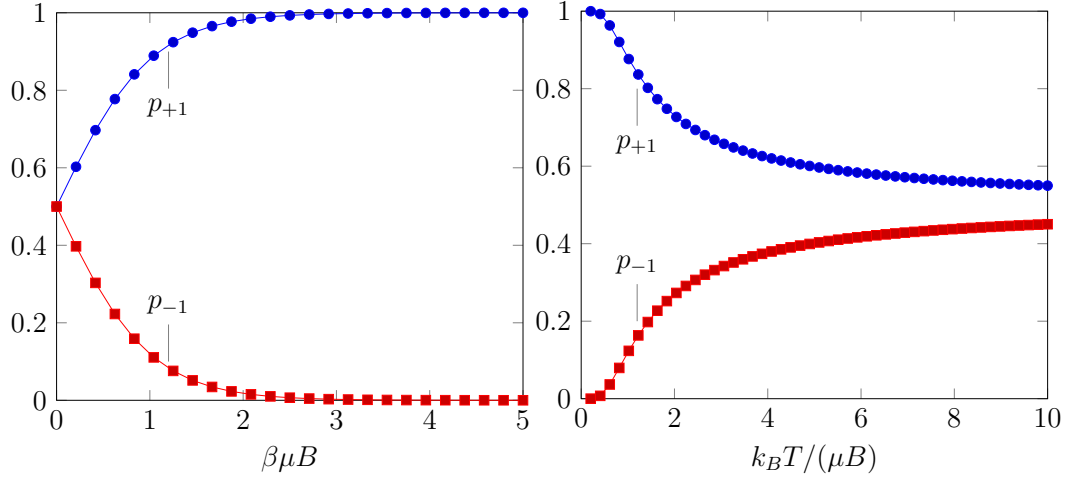
$$Z = Z_1^N \quad (561)$$

$$Z_1 = \sum_{s=\pm 1} e^{-\beta E_s} = e^{-\beta\mu B} + e^{\beta\mu B} = 2 \cosh(\beta\mu B) . \quad (562)$$

Yksihiukkastilojen todennäköisyydet p_s ovat

$$p_{+1} = \frac{1}{Z} e^{\beta\mu B} = \frac{e^{\beta\mu B}}{e^{-\beta\mu B} + e^{\beta\mu B}} \quad (563)$$

$$p_{-1} = \frac{1}{Z} e^{-\beta\mu B} = \frac{e^{-\beta\mu B}}{e^{-\beta\mu B} + e^{\beta\mu B}} . \quad (564)$$

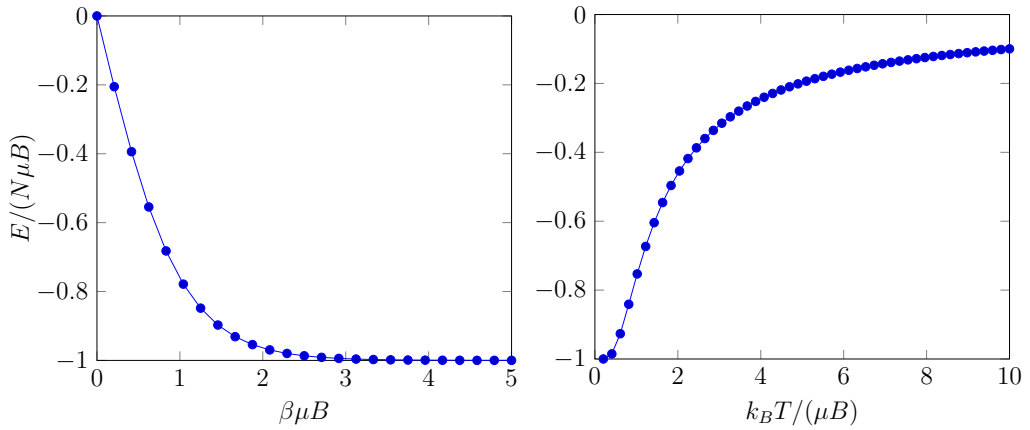


Helmholtzin vapaa energia on

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln(e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}) = -N k_B T \ln[2 \cosh(\beta\mu B)] = N F_1, \quad (565)$$

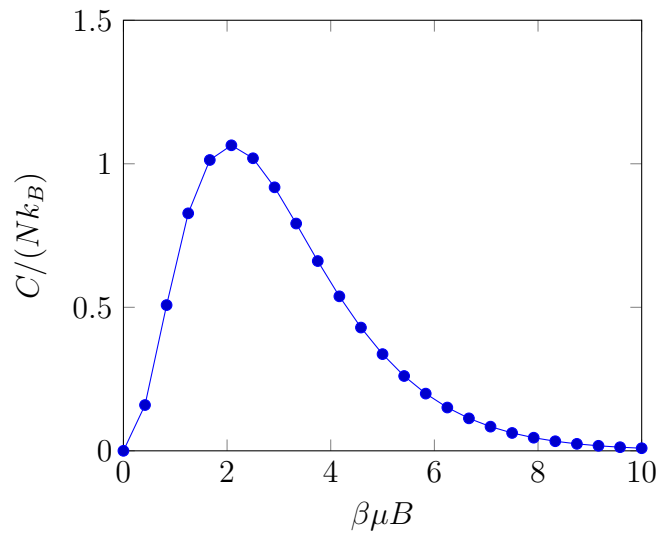
eli yksittäisten magneettisten momenttien vapaat energiat lasketaan yhteen. Energian odotusarvo, eli termodynamiikan sisäenergia, on

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} = -N \mu B \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} = -N \mu B \tanh(\beta\mu B). \quad (566)$$



Tästä saadaan lämpökapasiteetti vakiokentässä,

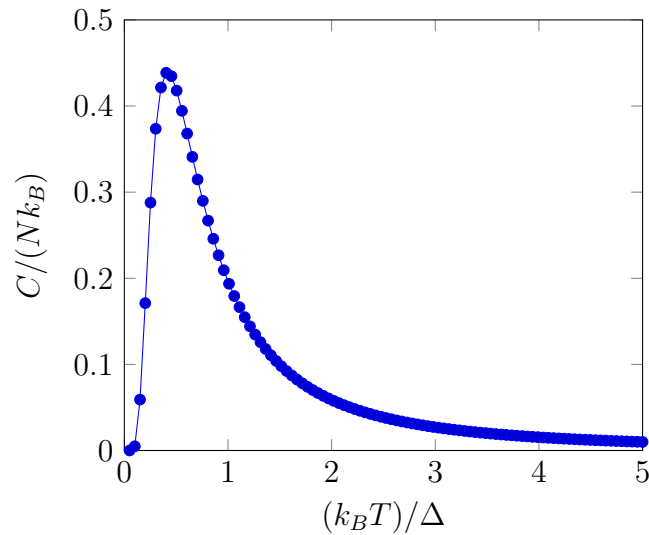
$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_B = -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_B = N k_B (\beta\mu B)^2 \frac{2}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \quad (567)$$



Jos tilojen energiaero on Δ , niin lämpökapasiteetti voidaan kirjoittaa muotoon⁸³

$$C = Nk_B \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Delta}{k_B T}}}{\left(1 + e^{\frac{\Delta}{k_B T}} \right)^2} \quad (\text{Schottky anomalia}), \quad (568)$$

Tämä lämpökapasiteetin muoto esiintyy, jos perustilan ja eksitaatiotilojen välissä on energia-aukko Δ . Näin on esim. paramagneettisissa suoloissa ja lasissa matalassa lämpötilassa.

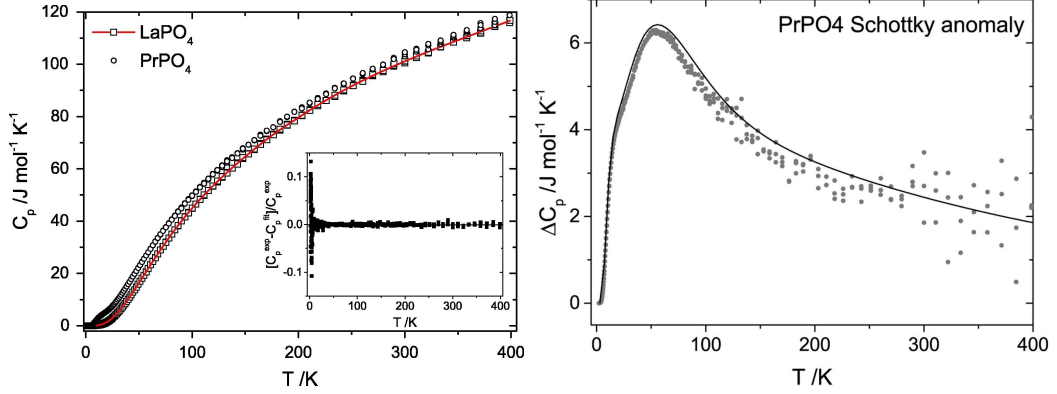


Alla olevassa kuvassa on mitattu (La,Pr)PO₄ yhdisteen ominaislämpö ja siitä eroteltu PrPO₄ Schottky anomalia.⁸⁴ Kiteiden ominaislämmöt supistuvat erotuksessa, koska ne ovat 0,6 %

83. R. K. Pathria ja P. D. Beale, *Statistical Mechanics*.

84. Bauer *et al.*, Chem. Phys. Lett. Vol. 654, 97-102, (2016).

tarkkuudella samat. Mitatun anomalian (pisteet) vertailu energiaspektristä laskettuun arvoon (käyrä) kertoo, miten tarkka oletettu spektri on.



Magnetoituma (*magnetization*)

on yhteenlaskettujen magneettisten momenttien odotusarvo,

$$M = \left\langle \sum_{i=1}^N s_i \mu \right\rangle = \mu \left\langle \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle . \quad (570)$$

Kokonaisenergia on (ks. (559))

$$E = -\mu B \sum_{i=1}^N s_i = -MB , \quad (571)$$

ja partitiofunktion voi kirjoittaa muotoon

$$Z = \sum_s e^{-\beta(-M_s B)} = \sum_s e^{\beta M_s B} , \quad (572)$$

missä M_s on mikrotilan s magnetoituma. Tästä saadaan magnetoitumaksi lämpötilassa T

$$M = \sum_s p_s M_s = \sum_s \frac{1}{Z} M_s e^{\beta M_s B} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial B} \right)_T = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T , \quad (573)$$

Tämän olisi myös voinut ottaa magnetoituman määritelmäksi yhtälön (570) sijaan ja määritellä, että magneettisissa systeemeissä Helmholtzin vapaan energian differentiaali on

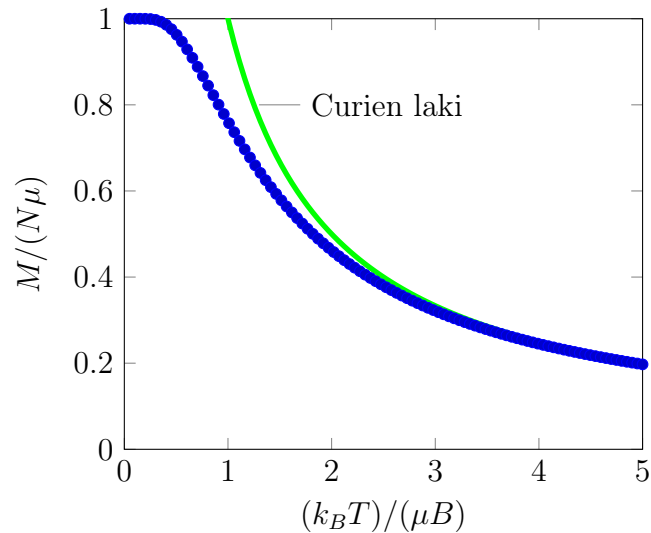
$$dF = -SdT - MdB . \quad (574)$$

Yleisemmässä tapauksessa magnetoituma ja kenttä ovat vektorisuureita, ja energiassa on pistetulo. Jos spinit ovat enemmän kentän suuntaan, niin M kasvaa ja F pienenee. Lämpötilan funktiona

$$M = Nk_B T \frac{-\beta \mu e^{-\beta \mu B} + \beta \mu e^{\beta \mu B}}{2 \cosh(\beta \mu B)} = N \mu \tanh(\beta \mu B) . \quad (575)$$

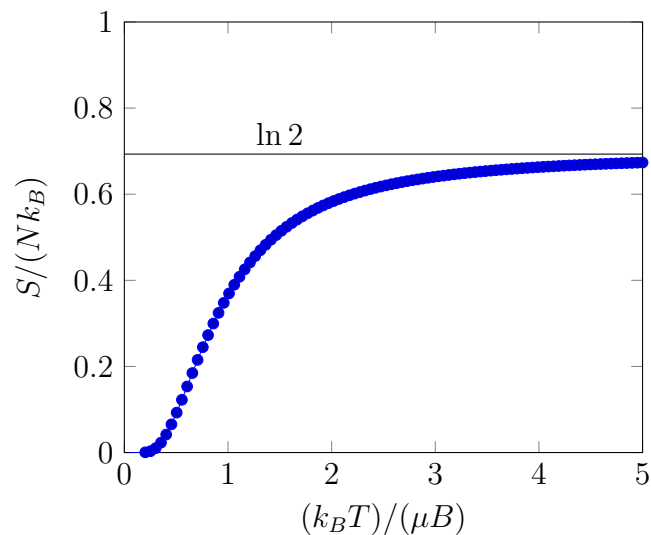
Tämä on ideaalisen paramagneetin tilayhtälö,

$$M = N\mu \tanh(\beta\mu B) \approx \begin{cases} Nk_B\mu^2 \frac{B}{T} \sim \frac{B}{T} & , \text{ kun } T \gg 0 \quad (\text{Curien laki}) \\ N\mu & , \text{ kun } T \approx 0 \end{cases} . \quad (576)$$



Entropia on

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_M = Nk_B \left[\ln[2 \cosh(\beta\mu B)] - \beta\mu B \tanh(\beta\mu B) \right] , \quad (577)$$



Korkeassa lämpötilassa entropia lähestyy arvoa $S = Nk_B \ln 2$, koska molemmat tilat ovat yhtä todennäköisiä; puuttuvan informaation määrä on maksimissa.

Magneettinen susceptiivisuus (*magnetic susceptibility*)

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_T \approx \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{B}} \right)_T, \quad (580)$$

on vastefunktio, joka kertoo, miten aineen magneetoituma muuttuu magneettikentän funktiona. Normitetaan usein tilavuudella, merkitään χ_V (dimensioton); myös merkintää χ_m käytetään.

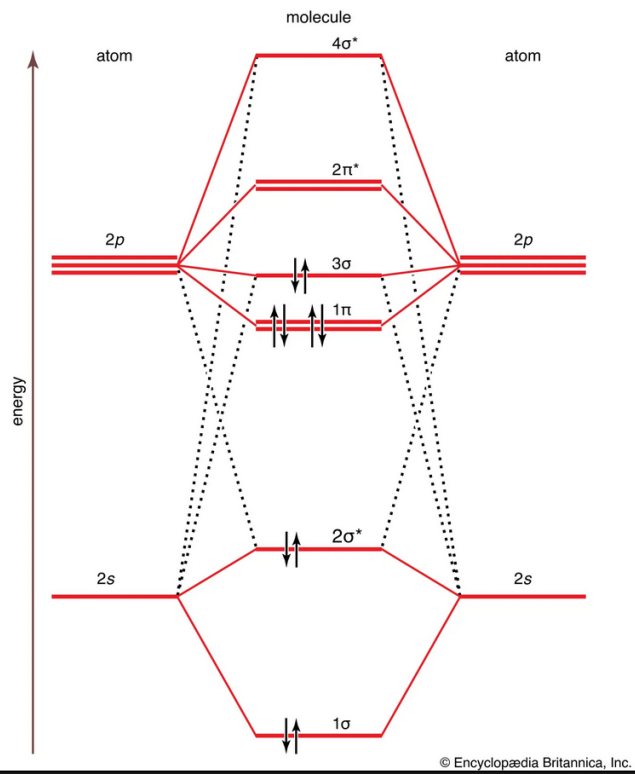
$$\begin{cases} \chi > 0 & \text{paramagneettinen aine} \\ \chi < 0 & \text{diamagneettinen aine.} \end{cases} \quad (581)$$

Ferromagneettisissa aineissa esiintyy hysteresis-ilmiötä, eikä magneettikentän ja magneetoituman välillä ole yksikäsitteistä relaatiota, ts. χ ei ole yksikäsitteinen.

Muutamia arvoja:

Aine	χ_V	
Al	$2,2 \times 10^{-5}$	
Cu	$-9,63 \times 10^{-6}$	
O ₂ (20 °C, 0.209 atm)	$3,73 \times 10^{-7}$	pariutumaton elektroni
N ₂ (20 °C, 0.781 atm)	$-5,06 \times 10^{-9}$	elektronit pariutuneet

Lisätietoa: Molekyyliorbitaalit



N_2 : 10 elektronia (N on $1s^2 2s^2 2p^3$, joista 2s ja 2p ovat valenssi orbitaaleja)

O_2 : 12 elektronia.

4.8.2 Magneettinen Jäähdytys

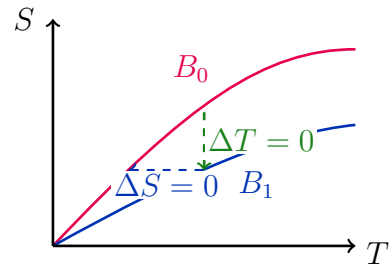
Jääkaapin koneisto toimii siten, että laajeneva kaasu ottaa lämpöä jääkaapin sisäpuolelta. Puristettaessa kaasu luovuttaa lämpöä jääkaapin ulkopuolelle. Pienentämällä kaasun painetta isotermissesti voidaan entropiaa kasvattaa ja päinvastoin.

Paramagneettisessa jäähdytyssysteemissä painetta vastaa ulkoinen magneettikenttä. Kenttää kasvattamalla voidaan spinejä järjestää eli entropiaa pienentää. Koska termodynamiikan 3. pääsäännön mukaan $\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$, voi magneettista systeemiä jäähdyttää pienentämällä sen entropiaa. Systeemi esijäähdytetään esim. ^3He -jäähdytyksellä n. 0,3 K lämpötilaan, ja siitä kylmemmäksi käyttäen ns. **adiabaattista demagnetointia** (fyysikkojen suosima nimitys, muille se on magnetokalorinen ilmiö (*magnetocaloric effect*)). Tässä esitetään vain perusidea, tarkempi selostus on mm. sivulla Wikipedia:Magnetic refrigeration.

Spinsysteemin entropia riippuu magneettikentästä ja lämpötilasta. Jäähdytyssyklissä toistetaan seuraavia vaiheita:

1. Pidetään spinsysteemi kylmässä ympäristössä, esim. nesteheliumissa. Kasvatetaan B :tä, jolloin entropia pienenee, mutta lämpötila ei muutu. Kuvassa nuoli alas, vaihdetaan entropiakäyrältä $S(T, B_0)$ käyrälle $S(T, B_1)$.
2. Eristetään systeemi ympäristöstä, ja pienennetään kenttä takaisin arvoon B_0 , jolloin entropia pysyy vakiona, mutta lämpötila laskee. Kuvassa nuoli vasemmalle, vaihdetaan jälleen entropiakäyrältä toiselle.

Lämpötilaan $T = 0$ pääsemiseksi vaadittaisiin ääretön määrä toistoja. Tämä on suora seuraus siitä, että entropiakäyrät päättyvät samaan pisteeseen. Päätely toimii myös päinvastoin, ja Nernstin mukaan on mahdotonta päästä lämpötilaan $T = 0$ äärellisellä määrällä syklisiä prosesseja.



Yhdisteellä PrNi_5 on päästy millikelvinalueen lämpötiloihin, ja kylmyysennätys 100 pK saavutettiin rodium -metallilla vuonna 2000 silloisessa Otaniemen Kylmälaboratoriossa.⁸⁵

Myös jääkaappi voidaan toteuttaa magneettisella jäähdytyksellä.⁸⁶ Se ei käytä kylmäainetta, mutta magnetokaloristen aineiden, kuten gadolinium ja holmium, nousut kysyntä nostaa hintaa ja vaikeuttaa saatavuutta. Vuonna 2002 löydettiin melko halpa huoneen lämpötilassa toimiva magnetokalorinen yhdiste $\text{MnFe}(\text{P,As})$. Lisätietoa aiheesta on julkaisuissa^{87 8889}.

85. Koetta on kuvattu arkistossa (linkki). Laitteiston kaavakuva:(linkki) .

86. Youtubesta löytyi jopa magnetokalorinen viininjäähdytin.

87. O. Tegus *et al.*, Nature. 415, 6868, 150–152 (2002).

88. *What's so attractive about magnetic refrigeration?* (linkki @cibsejournal.com) .

89. N. Terada ja H. Mamiya, *High-efficiency magnetic refrigeration using holmium*, Nature Comm. 12, 1212 (2021). (Open Access)(linkki @nature.com)

Skemaattinen esitys kaksitilasysteemin tiloista ja niiden miehityksistä

Lämpötilassa T tilan i Boltzmannin jakauma on $\sim e^{-E_i/(k_B T)}$, joten tilojen miehityssuhde magneettikentässä B on

$$\frac{n_{\text{ylempi}}}{n_{\text{alempi}}} = \frac{e^{-E_{\text{ylempi}}/(k_B T)}}{e^{-E_{\text{alempi}}/(k_B T)}} = e^{-(E_{\text{ylempi}} - E_{\text{alempi}})/(k_B T)} = e^{-\frac{2\mu B}{k_B T}}. \quad (582)$$

Esimerkki: Ks. kuvasarja alla. Systemi on kentässä B_0 ja lämpökylvyssä lämpötilassa T_0 . Oletetaan, että miehityssuhde on x ; ($x < 1$), ts.

$$\frac{n_{\text{ylempi}}}{n_{\text{alempi}}} = e^{-\frac{2\mu B_0}{k_B T_0}} = x. \quad (583)$$

Kasvatetaan kenttää arvoon $B_1 (> B_0)$. Lämpökylpy pitää lämpötilan edelleen arvossa T_0 , mutta miehityssuhde muuttuu,

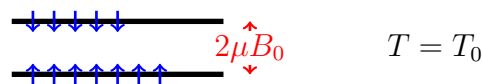
$$\frac{n_{\text{ylempi}}}{n_{\text{alempi}}} = e^{-\frac{2\mu B_1}{k_B T_0}} = e^{-\frac{2\mu B_0}{k_B T_0} \frac{B_1}{B_0}} = x^{\frac{B_1}{B_0}}. \quad (584)$$

Nyt $x^{\frac{B_1}{B_0}} < x$, koska $x < 1$ ja $B_1 > B_0$. Eristetään systemi lämpökylvystä ja pienennetään kenttää takaisin aiempaan arvoonsa, jolloin tilojen energiaero pienenee, mutta tilojen miehitys ei muutu. Silloin

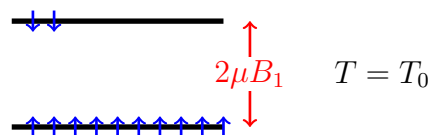
$$\frac{n_{\text{ylempi}}}{n_{\text{alempi}}} = e^{-\frac{2\mu B_0}{k_B T}} = x^{\frac{B_1}{B_0}} < x = e^{-\frac{2\mu B_0}{k_B T_0}} \Rightarrow T < T_0, \quad (585)$$

toisin sanoen systemi jäähtyi.

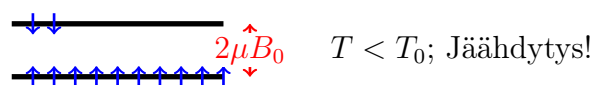
Systemi on lämpökylvyssä lämpötilassa T_0 magneettikentässä B_0 :



Kasvatetaan kenttää $B_0 \rightarrow B_1$, systemi on edelleen lämpökylvyssä lämpötilassa T_0 : entropia pienenee

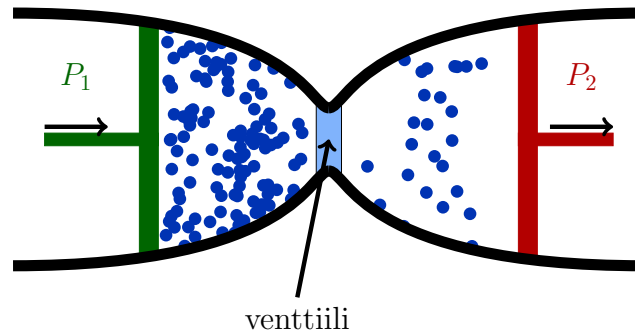


Eristetään systemi, pienennetään kenttää, $B_1 \rightarrow B_0$; entropia ei muutu, miehitys ei muutu:



4.9 Joule-Thomson ilmiö

Toiselta nimeltään Joule-Kelvin ilmiö; William Thomson oli ensimmäinen paroni Kelvin. Puristetaan kaasua venttiilin läpi ja tarkastellaan kaasun lämpötilan muutosta. Jäähtyykö kaasu vai lämpeneekö se? Osoittautuu, että **vastaus riippuu olosuhteista ja kaasumolekyylien välisestä vuorovaikutuksesta**.



Prosessi on kaasun puristuminen venttiilin läpi vasemmalta oikealle. Useimmiten prosessi on irreversiibeli, mutta se on melko tarkasti reversiibeli jos se tapahtuu kvasistaattisesti. Kummasakin tapauksessa voimme aina käyttää termodynamiikkaa termodynaamisten tasapainotilojen välillä, esim. sellaisten alku- ja lopputilan välillä, missä alkutilassa kaikki kaasu on venttiilin vasemmalla termodynaamisessa tasapainossa ja lopputilassa oikealla puolella termodynaamisessa tasapainossa.

Luetellaan aluksi tunnetut suureet ja vakiot, ja suureet joiden arvo halutaan selvittää. Tunnetut suureet ovat

- Ulkoiset paineet P_1 ja P_2 ovat vakioita.
- Kuvan systeemi on eristetty, eikä lämpöä siirry kaasun ja ympäristön välillä (ts. prosessi on adiabaattinen). Tarkastellaan prosessia idealisoituna kvasistaattisena prosessina, jolloin entropia ei kasva.

Olemme kiinnostuneita lämpötilan muutoksesta paineen muuttuessa, eli vastefunktiosta $\partial T/\partial P$, mutta se ei ole hyvin määritelty ennen kuin kerrotaan, mikä pysyy derivoitaessa vakiona.

Seuraavaksi etsitään systeemiä näissä olosuhteissa kuvaava termodynaaminen potentiaali. Haluamme sellaisen, jonka luonnolliset muuttujat ovat S ja P , ja koska $dH = TdS + VdP$, valinta osuu entalpiaan $H = H(S, P)$.

Jos tilavuus V_1 työnnetään vakiopaineella P_1 venttiilin läpi, niin kaasuun tehdään työ

$$W_1 = - \int_{V_1}^0 P_1 dV = P_1 V_1 . \quad (586)$$

Läpi työntyvä kaasu tekee toisella puolella työtä vakiopainetta P_2 (tämä voi olla esim. ilmanpaine) vastaan laajenemalla tilavuuteen V_2 ,

$$W_2 = - \int_0^{V_2} P_2 dV = -P_2 V_2 . \quad (587)$$

Mutta eikö työ ole $W = - \int P dV$ vain reversiibelin prosessin työlle, ja nythän prosessi voi olla irreversiibeli? Laskun yksinkertaistamiseksi työ lasketaan olettamalla prosessi kvasistaattiseksi, ja tulos yksinkertaistuu olettamalla, että integroitavat paineet P_1 ja P_2 ovat ulkoisia vakiopaineita. Näillä oletuksilla työ on melko tarkasti muotoa PV .

Kaasu on eristetty ($Q = 0$, $\Delta U = W$), joten sisäenergian muutos on sama kuin työ,

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \Leftrightarrow U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2 \Leftrightarrow H_1 = H_2 , \quad (588)$$

joten

Joule-Thomson prosessissa entalpia on vakio.

Tarkistuksen vuoksi kannattaa todeta, että tulos on symmetrinen indeksien 1 ja 2 suhteen: jos paine P_2 onkin suurempi kuin P_1 , niin kaasua työnnetäänkin oikealta vasemmalle ja sama yhtälö pätee edelleen.

Osittaisderivaatta on siis laskettava vakioentalpiassa,

Joule-Thomson kerroin

$$\alpha_{\text{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H . \quad (590)$$

Yleensä kaasun tilayhtälöä ei tunneta muodossa $f(T, P, H) = 0$, joten siirrytään mukavampiin muuttujiin (P, V, T) . Syklisestä ketjusäännöstä seuraa, että

$$\underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H}_{\alpha_{\text{JT}}} \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial H} \right)_T}_{C_P} \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P}_{C_P} = -1 , \quad (591)$$

joten

$$\alpha_{\text{JT}} = -C_P^{-1} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T . \quad (592)$$

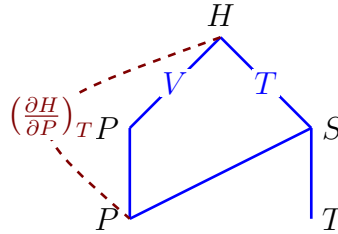
Entalpiian differentiaalista saadaan kirjoittamalla $S = S(P, T)$,

$$dH = VdP + TdS = VdP + T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT \right], \quad (593)$$

joten

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad (594)$$

Sama derivaattapuun avulla:



Entropiasta päästään eroon Maxwellin relaation avulla,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -V\alpha_P, \quad (595)$$

missä α_P on kaasun isobaarinen lämpölaajenemiskerroin. Lopputulos on

$$\alpha_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -C_P^{-1} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = \frac{V}{C_P} [T\alpha_P - 1]. \quad (596)$$

Ensimmäinen huomio on, että ideaalikaasulle

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial(Nk_B T/P)}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{Nk_B}{P} = \frac{1}{T}, \quad (597)$$

joten

$$\alpha_{JT} = 0 \quad (\text{ideaalikaasu}), \quad (598)$$

eikä ideaalikaasun lämpötila muutu Joule-Thomson ilmiössä lainkaan.

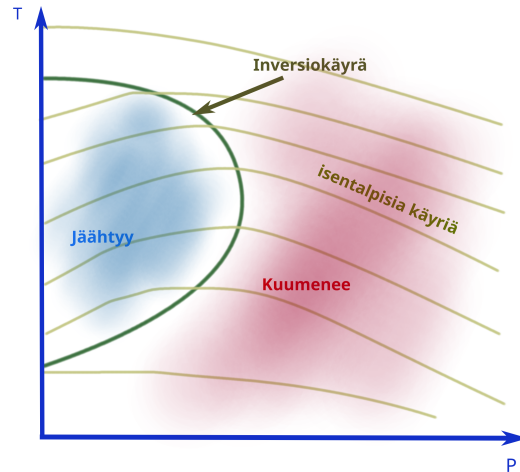
Todellisilla kaasuilla on kaksi (P, T) aluetta:

- $\alpha_{JT} < 0 \Rightarrow$ prosessissa kaasu lämpenee
- $\alpha_{JT} > 0 \Rightarrow$ prosessissa kaasu jäähtyy: **kaasu voidaan nesteyttää**

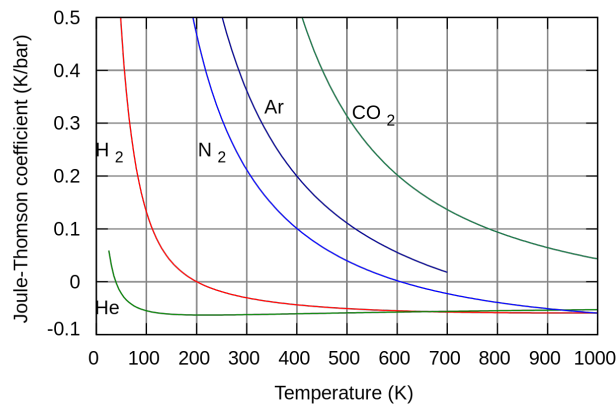
Nollakäyrä määrittelee **inversiolämpötilan** T_i ,

$$\alpha_{JT}(T_i) = 0 \quad (\text{inversioikäyrän yhtälö}), \quad (599)$$

jota kylmemmäksi kaasu on ensin saatava, jotta sitä voidaan jäähdyttää lisää Joule-Thomson ilmiön avulla.



Inversioikäyrä ja isentalpisia käyriä (skemaattinen esitys). Inversioikäyrän alahaara loppuu usein ennen pystyakselia aineessa tapahtuvan faasimuutoksen vuoksi.



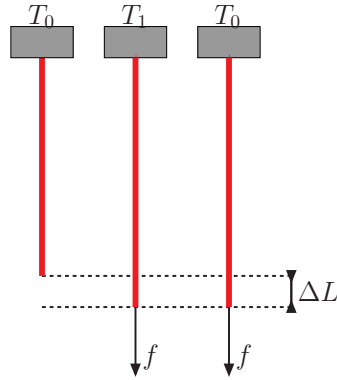
Muutamien kaasujen Joule-Thomson kertoimia ilmakehän paineessa. ⁹⁰

Esimerkiksi typpikaasun α_{JT} on positiivinen lämpötilan 621 K (348 °C) alapuolella, joten sitä voi alkaa jäähdyttää jo huoneenlämpötilasta. Sen sijaan heliumin Joule-Thomson jäähdytys onnistuu vasta noin 45 K (−228 °C) alapuolella.

90. By Hankwang - Own work, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10251180>

4.10 Langan Adiabaattinen Venytys

Tähän liittyy laboratoriotyö, jossa venytetään metallilankaa ja mitataan lämpötilan muutosta.
⁹¹ Venyttävän voiman muutos vastaa Joule-Thomson kokeessa paineen muutosta.



- 1) Venytetään lankaa *nopeasti*
 - Lämmön johtumista ei ehdi tapahtua, joten venytys on adiabaattinen prosessi
- 2) Annetaan lämpötilan tasoittua ympäristön kanssa
 - Lämpöä siirtyy, joten tämä prosessi ei ole adiabaattinen

Nopea venytys 1.

Adiabaattisuus ei vielä takaa, ettei entropia muutu. Aiemmin osoitettiin, että entropian muutos liittyy todennäköisyysjakauman muutokseen, ja että hidas tilavuuden muutos tapahtuu vakio-entropiassa: energiatilat siirtyvät, mutta todennäköisyydet p_i eivät muutu. Oletetaan, että langan venytys on hidas langan sisäisen dynamiikan kannalta, mutta niin nopea ettei lämpöä ehdi johtua - tämä on silti meidän mittapuullamme hyvin nopea venytys. Näillä ehdoilla entropia on vakio nopeassa venytyksessä.

Ulkoinen voima tekee työtä, joten langan sisäenergia kasvaa. Differentiaalinen muutos on

$$dU = TdS - PdV = -PdV > 0 . \quad (600)$$

Jos venyttävä voima on pieni, ei langan poikkipinta-ala A muutu merkittävästi. Tilavuuden muutos on silloin

$$dV = AdL > 0 , \quad (601)$$

joten

$$dU = -PdV = -PA dL = f dL , \quad (602)$$

91. Työohje (pdf).

missä f on venyttävä voima. Langan sisäinen paine $P < 0$, koska sen pitää vastustaa venytystä!
⁹² Lämpötilan vaste venyttävään voimaan on

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_S = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{A} \frac{1}{\underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T}_{\text{Maxwell: } -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{C_P/T}} = -\frac{1}{A} \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{V\alpha_P} \frac{T}{C_P} \quad (603)$$

$$= -\frac{LT\alpha_P}{C_P} < 0 \quad ! \quad (604)$$

Venytyksessä lanka jäähtyy, vaikka sen sisäenergia kasvaa

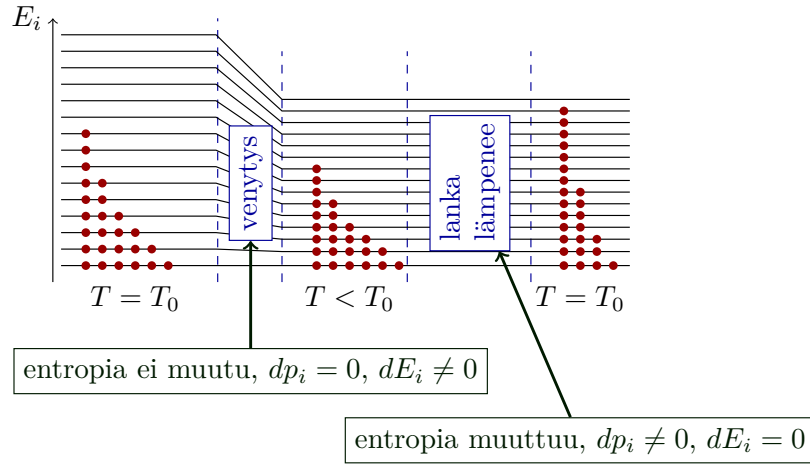
Mikroskooppinen tulkinta

Lanka on alunperin termodynaamisessa tasapainossa lämpötilassa T_0 , joten sen tilojen todennäköisyys on Boltzmannin jakauman $p_i \sim e^{-E_i/(k_B T_0)}$ mukainen.

Oletimme, että venytys on niin nopea, ettei lämpöä ehdi johtua langan ja ympäristön välillä, joten lanka ei ole termisessä tasapainossa ympäristön kanssa. Venytys on kuitenkin hidas langan atomien aikaskaalassa, siksi *energiatilojen miehitys ei muutu (joten $dS = 0$), mutta energiatilat siirtyvät (joten $dV \neq 0$)*. Lanka saavuttaa hyvin nopeasti sisäisen termodynaamisen tasapainon, jossa tilojen todennäköisyys on Boltzmannin jakauman $p_i \sim e^{-E_i/(k_B T_1)}$ mukainen. Tässä $T_1 < T_0$ koska lanka jäähtyi.

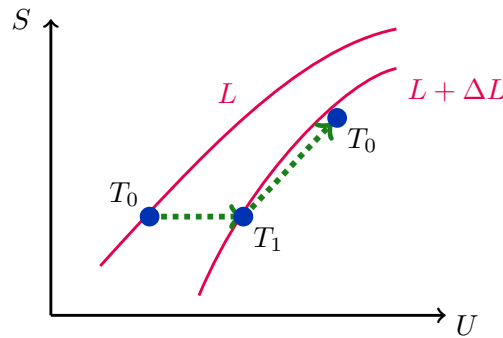
Hetki tämän jälkeen lanka saavuttaa termodynaamisen tasapainon ympäristön kanssa ja sen lämpötila nousee takaisin arvoon T_0 . Tämän loppulämpenemisen aikana lanka venyy hiukan lisää, koska langan lämpölaajenemiskerroin on $\alpha_P = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P > 0$.

92. Kiinteän aineen ja nesteen paine voi olla negatiivinen, mutta kaasun ei - miksei?



Skemaattinen kuva tilojen ja niiden todennäköisyyksien muutoksista. Tiloihin on piirretty palleroita kuvaamaan tilan todennäköisyyttä, mutta tilojen miehitykset ovat paljon vähäisemmät.

Langan venytys (S, U) tasossa



Kuvassa viimeinen piste lämpötilassa T_0 on hiukan käyrän $S_{L+\Delta L}(U)$ alapuolella, koska lanka on lopuksi hiukan pidempi kuin $L + \Delta L$. Käyrien $S_L(U)$ kulmakerroin on positiivinen, koska

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_L = \frac{1}{T} > 0. \quad (605)$$

Venytyksessä $L \rightarrow L + \Delta L$ ja T laskee, joten em. kulmakerroin kasvaa. Käyrä $S_{L+\Delta L}(U)$ on siis käyrän $S_L(U)$ oikealla puolella ja nousee jyrkemmin.

4.11 Kuminauha ja Entropia

Otetaan kuminauhan malliksi pitkien polymeerien spagetti. Yksinkertaisessa mallissa polymeerien välillä ei ole sidoksia, mutta ketjun monomeerien välinen sidospituus ei muutu.

Tarkastellaan kuminauhan venymistä vakiolämpötilassa ja vakiopaineessa (lämpö- ja painekylpy), joten sopiva termodynaaminen potentiaali on Gibbsin vapaa energia $G(P, T, N)$. Näissä olosuhteissa kokonaisentropian (kuminauha+kylpy) maksimointi tarkoittaa kuminauhan G :n minimointia.

Kuminauhan ollessa termodynaamisessa tasapainossa sen Gibbsin vapaa energia on minimissa. Jos kuminauhaa tästä venyttää, niin G kasvaa:

$$dG > 0 \quad \text{venytys tasapainoasemasta .} \quad (606)$$

Kuminauhan venyessä ei sen sisäenergia muutu, koska ketjussa ei ole mitään muuttuvaa sidosta, johon varastoida energiaa. Kuminauhan tilavuuskaan ei muutu, joten entalpia on vakio:

$$dU = 0 \quad (607)$$

$$dH = dU + PdV = 0 . \quad (608)$$

Gibbsin vapaan energian muutos on siten

$$dG := dH - TdS = -TdS > 0 \quad \Rightarrow \quad dS < 0 \quad \text{venytys tasapainoasemasta .} \quad (609)$$

Kuminauha pyrkii pienentämään Gibbsin vapaata energiaa ja samalla kuminauhan entropia kasvaa.

Tässä ei vielä vastattu oleelliseen kysymykseen: millainen on tällaisen yksinkertaisen kuminauhan mallin termodynaaminen tasapaino? Tulos on ehkä hiukan yllättävä: kuminauhan tasapainoasema, eli se jossa entropia on suurin, on mutkalla oleva kuminauha!

Tämä on helppo huomata eristetylle kuminauhalle, jolle voi käyttää mikrokanonisen joukon entropiaa $S = k_B \ln \Omega$. Jos yksittäinen polymeeri on vedetty suoraksi, sen monomeereillä on vain yksi paikka missä olla, joten sen muotoon liittyvä mikrokanoninen entropia on $S = k_B \ln 1 = 0$. Sen sijaan mutkittileva polymeeri voi olla hyvin monella tapaa mutkilla, joten silloin $S > 0$.

Koska yksinkertaisessa mallissa polymeerit eivät kykene varastoimaan sisäenergiaa, menee kaikki kuminauhan venytyksestä saama energialisä lämpötilan kasvuun, joka myöhemmin johtuu ulos. Kvalitatiivisesti tämä pätee myös oikeille kuminauhoille:

Venäytetty kuminauha tuntuu lämpimältä.
Löysättäessä kuminauha vetäytyy kasaan ja tuntuu viileältä.

Kuminauhan mallille pätee Hooke'n lakia vastaava relaatio, eli venyttävä voima on verrannollinen venymään. Verrannollisuuskerroin (kimmokerroin) on verrannollinen lämpötilaan: mitä kuumempi kuminauha on, sitä enemmän se vastustaa venytystä.

Voima, joka mallissamme vastustaa kuminauhan venymistä, on peräisin ainoastaan entropiasta - tämä on ns. **entropiavoima** (*entropic force*). Myös **osmoosia** voi kuvata joko pyrkimyksenä Gibbsin vapaan energian minimiin tai pyrkimyksenä maksimoida entropia.

Lisätietoa: Onko gravitaatio entropiavoima?

Erik Verlinde "johti" Newtonin gravitaatiolain lähtien *holografisesta periaatteesta*, jonka mukaan tilavuuden sisältämä informaatio on koodattuna sen pinnalle tasaisesti jakautuneena. Jos informaatiota on N bittiä, ja ala on A , niin

$$N = \frac{A}{l_p^2} = \frac{Ac^3}{\hbar G}, \quad (610)$$

missä l_p on Planckin mitta ja G on gravitaatiovakio. Ekvipartitiotoreeman mukaan N vapausastetta sisältää energian (ks. 4.7)

$$E = \frac{1}{2} N k_B T, \quad (611)$$

ja toisaalta pinnan sisällä on massa M ja energia $E = Mc^2$. Aiemmin mainittu Unruh-ilmiö liittyy kiihtyvyyden a ja lämpötilan,

$$k_B T = \frac{\hbar a}{2\pi c}. \quad (612)$$

Jos holografinen pinta on pallo, $A = 4\pi r^2$, niin voima on

$$F = ma = m \frac{2\pi c}{\hbar} k_B T = m \frac{2\pi c}{\hbar} \frac{2E}{N} = m \frac{2\pi c}{\hbar} \frac{2Mc^2}{\frac{Ac^3}{\hbar G}} \quad (613)$$

$$= m \frac{2\pi c}{\hbar} \frac{2Mc^2}{\frac{4\pi r^2 c^3}{\hbar G}} = \frac{GMm}{r^2}. \quad (614)$$

Myös pimeä aine ja Einsteinin yhtälö saa huomiota.⁹³ Hossenfelder esitti 2017 kovariantin version Verlinden gravitaatiosta.⁹⁴ Tämänkaltaiset ideat kulkevat nimellä *emergent gravity*, jossa gravitaatiota ei nähdä yhtenä perusvoimista, vaan muiden periaatteiden ja lakien seurauksena.

Toinen näkökulma termodynamiikkaan ja gravitaatioon

Koska valon nopeus on vakio, niin tasaisessa kiihtyvässä liikkeessä olevaan havaitsijaan ei osa aika-avaruuden tapahtumista voi lainkaan vaikuttaa; tämän avaruuden reuna on ns. kausaali horisontti. Jos lämpö δQ_{rev} on kausaalien horisontin läpi reversiibelisti siirtyvä energia, niin siihen liittyvä entropian muutos saadaan yhtälöstä $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$. Ted Jacobson osoitti, että kaikki kiihtyvässä liikkeessä olevat havaitsijat saavat saman yhtälön

93. E. P. Verlinde, *On the Origin of Gravity and the Laws of Newton*, JHEP. 2011 (4): 29. arXiv:1001.0785.; *Emergent Gravity and the Dark Universe*. arXiv:1611.02269 (2016).

94. Sabine Hossenfelder, Phys. Rev. D 95, 124018 (2017).

$dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ vain jos Einsteinin (tila)yhtälö on voimassa.⁹⁵ Toisin sanoen, yleinen suhteellisuusteoria seuraa termodynamiikan periaatteista.

Emergent gravity ja holografinen periaate jakavat mielipiteitä. Joka tapauksessa tutkijat soveltavat termodynamiikkaa muuallakin kuin perinteisen termodynamiikan alueella, esim. J. Bekenstein ja S. Hawking sovelsivat termodynamiikkaa mustiin aukkoihin.⁹⁶ On toki esitetty myös epäilyjä siitä onko mustan aukon entropia sama entropia kuin termodynamiikassa. Aina kun kahdessa teoriassa on samankaltaisia kaavoja voidaan epäillä josko ne sittenkään kuvaavat samoja suureita. Vanhana koodaajana käytän Pythonista tuttua duck-typing menetelmää, jonka mukaan ei ole oleellista tietää onko kyseessä anka, riittää kunhan se kääkättää kuin anka.⁹⁷

95. T. Jacobson, *Thermodynamics of Spacetime: The Einstein Equation of State*, Phys. Rev. Lett. 75, 1260 (1995). Myös T. Padmanabhan (1957-2021) kannattaa mainita tässä yhteydessä.

96. J. Bekenstein, Physical Review D. 7 (8), 2333 (1973); S. Hawking, Nature. 248 (5443), 30 (1974).

97. Alunperin sanonnasta “*if it look like a duck, swims like a duck, and quacks like a duck, it probably is a duck*”.

5 Faasimuutokset

Faasimuutos (eli faasitransitio eli olomuodon muutos) on kvalitatiivinen muutos aineen makroskooppisissa ominaisuuksissa. Siihen liittyy jompikumpi seuraavista:

- Termodynaamisen suureen epäjatkuvuus
Esim. tilavuus muuttuu epäjatkovasti faasirajan ylityksessä
- Termodynaamisen suureen derivaatan epäjatkuvuus
Esim. Gibbsin vapaan energian derivaatta on epäjatkuva.

Faasin sisällä termodynaamiset suureet ovat analyyttisiä funktioita, mutta tämä ei päde faasimuutoksessa.

Esimerkkejä faasimuutoksista:

- $2,5 \times 10^{-3}$ K ^3He supranesteeksi
- 2,17 K ^4He supranesteeksi
- 7 K lyijy suprajohteeksi
- 90 K happi nesteytyy
- 273 K jää sulaa
- 373 K vesi höyrystyy
- 1043 K raudan ferromagnetismi katoaa: Curie-piste
- 1808 K rauta sulaa
- 3023 K rauta höyrystyy
- 1×10^4 K vety ionisoituu
- 2×10^{12} K QCD-faasimuutos
- 2×10^{15} K sähköheikko transitio

5.0.1 Latentti lämpö 1. kertaluvun faasimuutoksessa, ja jatkuva faasimuutos

Tarkastellaan jään sulamista. Jään sulamislämpö on $Q = 6,04 \times 10^3 \text{ J/mol} = 334 \text{ J/g}$, ja sulamislämpötila on tietysti $T_0 = 273,15 \text{ K}$, eikä jää-vesi seoksen lämpötila muutu sulamisen aikana. Jään sulaessa entropia muuttuu määrän

$$S_{\text{vesi}} - S_{\text{jää}} = \frac{Q}{T_0} = \frac{334 \text{ J/g}}{273,15 \text{ K}} = 1,22 \text{ J/(gK)} . \quad (615)$$

Moolia kohti $S_{\text{vesi}} - S_{\text{jää}} = 22,1 \text{ J/(mol K)}$. Sulamislämpö 334 J/g on yleisemmältä nimeltään **latentti lämpö**, ja se menee pelkkään entropian kasvattamiseen.

Latentti lämpö (*latent heat*)

$$L = (S_2 - S_1)T_0 , \quad (617)$$

kun faasien entropioiden ero on $S_2 - S_1$ lämpötilassa T_0 .

1. kertaluvun faasimuutos (*1st order phase transition*)

on faasimuutos, johon liittyy latentti lämpö ja entropia on epäjatkuva.

Entropia on Gibbsin vapaan energian G ensimmäinen derivaatta, siksi nimitys 1. kertaluvun faasimuutos.

Esim. jään sulaminen ja veden kiehuminen.

Jatkuva faasimuutos (*continuous phase transition*)

on faasimuutos, johon ei liity latenttia lämpöä ja entropia on jatkuva.

Siksi G :n ensimmäinen derivaatta on jatkuva, mutta joku sen korkeammista derivaatoista ei.

Esim. jokin vastefunktio voi divergoida tai korrelaatiopituus voi mennä äärettömiin.

Myös nimitystä **2. kertaluvun faasimuutos** käytetään.

Esim. ferromagneettinen faasimuutos, suprajohtavuus- ja supranestefaasimuutokset.

Korrelaatiopituus kuvaa sitä, kuinka kauas paikallinen muutos vaikuttaa. Korrelaatiopituus voi divergoida faasimuutoksessa, mikä tarkoittaa sitä, että jos yksi kohta ainetta siirtyy toiseen faasiin, niin vaikutus leviää koko aineeseen hyvin nopeasti, ja aine siirtyy tähän toiseen faasiin kokonaisuudessaan.⁹⁸

Kriittinen opalesenssi (*critical opalescence*) on muutos valon sironnassa niin, että aine muuttuu läpinäkymättömäksi. Esimerkiksi metanolin ja sykloheksaanin kaasuseos muuttuu maitomaiseksi kriittisen pisteen lähellä. Osa kriittisen pisteen lähellä tapahtuvista kaasun tiheyden fluktuaatioista tapahtuu mittakaavassa, joka on lähellä näkyvän valon aallonpituuksia. Tällaiset fluktuaatiot aiheuttavat valon elastista Rayleighin sirontaa ja aineen ulkonäkö muuttuu silmännähtävästi.⁹⁹

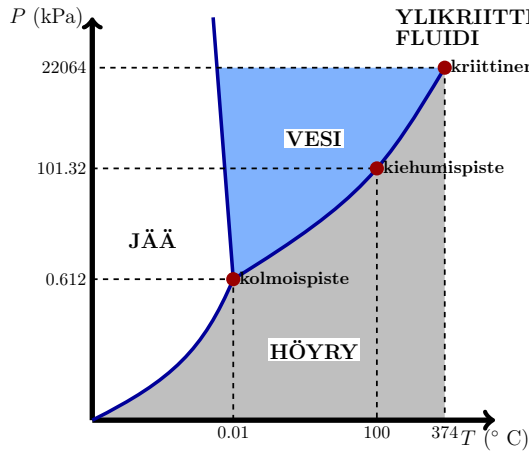
5.0.2 Veden faasidiagrammi

Alla on veden faasidiagrammi; mittakaavaa on muokattu, jotta eri osat erottuisivat. Vedellä on jopa 15 eri faasia, mm. jään eri kiderakenteita. Yhdessä suhteessa vesi poikkeaa useimmista muista aineista: jää on harvempaa kuin vesi. Siksi jää-vesi rajakäyrä on kallistunut vasemmalle (P, T)-tasossa.

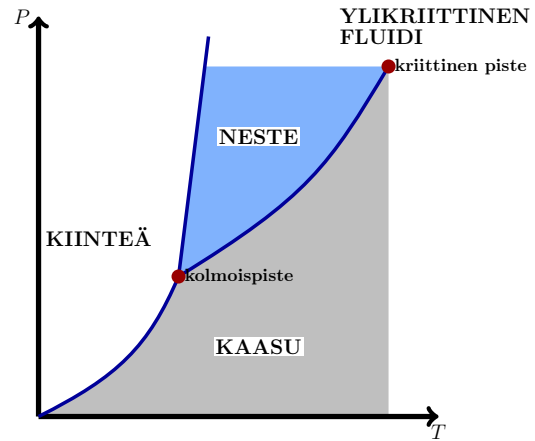
98. Divergoiva korrelaatiopituus tekee numeerisesta simuloinnista vaikeaa, koska sekä pienen että suuren mittakaavan tapahtumia pitäisi seurata yhtäaikaan.

99. Kriittisen opalesenssin teoriaa käsittelivät mm. A. Einstein ja M. Smoluchovski (1910), L. S. Ornstein ja F. Zernike (1918). Tuloksia kokosi P. Debye (1959).

Veden faasit:



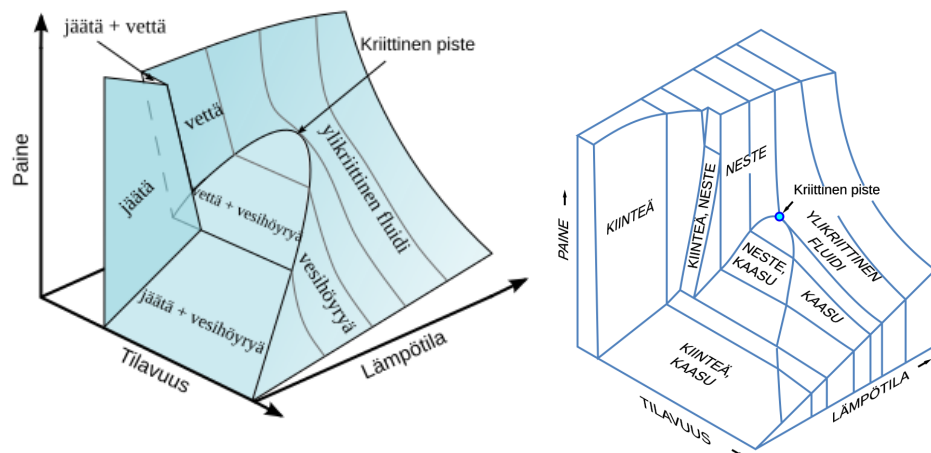
“Tyypillisen” aineen faasit:



P, T -tason faasidiagrammissa on seuraavia osia:

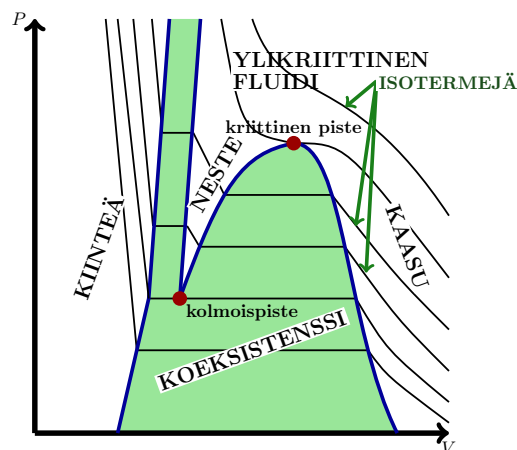
- **Koeksistenssikäyrä** (cx) (*coexistence curve*) on faasien rajakäyrä, jolla molemmat faasit ovat termodynaamisessa tasapainossa.
- **Kolmoispiste** (*triple point*): kolme faasia on termodynaamisessa tasapainossa.
- **Kriittinen piste** (*critical point*) on koeksistenssikäyrän loppu.
- **Ylikriittinen fluidi** (*supercritical fluid*) ei ole nestettä eikä kaasua, vaan virtaavaa ainetta, jossa molekyylien liike on kaasumaista ja vapaampaa kuin nesteessä, mutta tiheys on suurempi kuin kaasun. Kiertämällä koeksistenssikäyrä ylikriittisen fluidin kautta vastapäivään muuttuu aine kaasusta nesteeksi ilman epäjatkuvuutta.

Käytän myöhemmissä laskuissa koeksistenssikäyrän suureissa alaindeksiä cx , esim. P_{cx} .



Kuva 4: Vasemmalla P, V, T faasidiagrammi vedelle, oikealla muille “tyypillisille” aineille. ¹⁰⁰

Faasidiagrammi (P, T)-tasossa näyttää faasirajat käyrinä, mutta (P, V) tasossa laajempina alueina.



Kolmoispisteen yläpuolella oikeanpuoleisella **koeksistenssialueella** ovat neste ja kaasu seoksena; tämä koeksistenssialue loppuu kriittisessä pisteessä. Koeksistenssialueelle tullessa aine ei ole enää homogeenista, vaan aineessa on eri faasi eri paikoissa, esim. kaasukuplia nesteen seassa. Toisin sanoen aineessa tapahtuu **faasiseparaatio** (*phase separation*).

Kolmoispiste on matalin paine, jossa aine voi olla nesteenä. P, V -tasossa kolmoispisteen alapuolella näkyvä koeksistenssialue on seos kiinteää ainetta ja kaasua, ja sen yläpuolella pystyalueena näkyvä koeksistenssialue on neste-kiinteä seosta.

Seurataan aineen faasin muutosta pienennettäessä tilavuutta pitkin isotermiä kolmoispisteen yläpuolella:

- Suuri V : aine on kaasua, paine kasvaa tilavuuden pienetessä.
- Kaasu-neste-koeksistenssialueen oikeassa reunassa: kaasun sekaan alkaa syntyä neste-pisaroita.
- Kaasu-neste-koeksistenssialueella: paine ei muutu, tilavuuden pienetessä neste-kaasu seos sisältää yhä enemmän nestettä.
- Kaasu-neste-koeksistenssialueen vasemmassa reunassa: kaikki aine on muuttunut nesteeksi.
- Nesteen paine kasvaa, kunnes tullaan neste-kiinteä-koeksistenssialueen oikeaan reunaan.
- Neste-kiinteä-koeksistenssialueen oikeassa reunassa: nesteeseen alkaa syntyä kiinteän aineen alueita.
- Neste-kiinteä-koeksistenssialueella: paine ei muutu, tilavuuden pienetessä neste-kiinteä seos sisältää yhä enemmän kiinteää ainetta.
- Neste-kiinteä-koeksistenssialueen vasemmassa reunassa: kaikki aine on muuttunut kiinteäksi.

- Pieni V : aine on kiinteää ja paine kasvaa jyrkästi tilavuuden pienetessä. Eri kiinteän aineen faaseja voi esiintyä (eri kiderakenteita); näitä ei ole kuvassa.

Pienennettäessä tilavuutta pitkin isotermiä kolmoispisteen alapuolella tapahtuu seuraavaa:

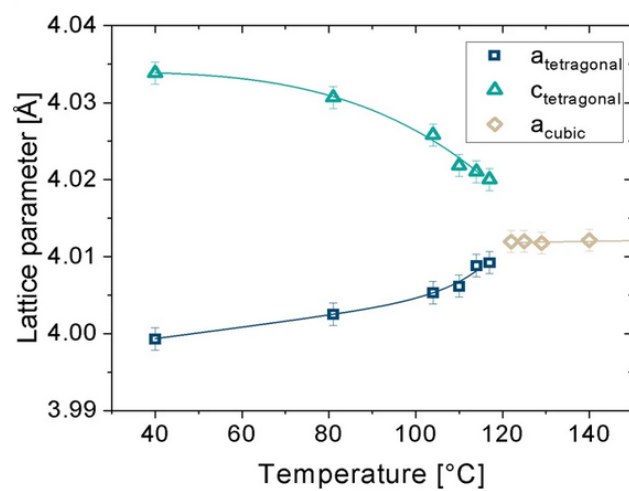
- Suuri V : aine on kaasua ja paine kasvaa tilavuuden pienetessä.
- Kaasu-kiinteä-koeksistenssialueen oikeassa reunassa: kaasun sekaan alkaa muodostua kiinteää ainetta.
- Kaasu-kiinteä-koeksistenssialueella: paine ei muutu, tilavuuden pienetessä kiinteän aineen määrä kasvaa.
- Kaasu-kiinteä-koeksistenssialueen vasemmassa reunassa: kaikki aine on muuttunut kiinteäksi.
- Pieni V : aine on kiinteää ja paine kasvaa jyrkästi tilavuuden pienetessä. Eri kiinteän aineen faaseja (eri kiderakenteita) voi esiintyä, mutta näitä ei ole kuvassa eroteltu.

5.0.3 Järjestysparametri

Faasimuutoksen vuoksi aineen kuvaamiseen tarvitaan yksi tai useampi uusi muuttuja, **järjestysparametri** (*order parameter*), jonka arvo muuttuu faasimuutoksessa. Se kuvaa faasien järjestyksen tai järjestyneisyyden eroa.

- Ferromagneettien järjestysparametri on magnetoituma M tai $|M|$: ferromagneettisessa faasissa $|M| > 0$. Faasimuutos rikkoo suuntien välisen symmetrian, koska huomattava osa magneettisista momenteista osoittaa samaan suuntaan. Moniin faasimuutoksiin liittyy tällainen **spontaani symmetriarikko**. Faasimuutoksissa supranesteeksi tai suprajohtavaksi rikkoutuu mutkikkaampi hiukkaslukuun liittyvä symmetria.
- Neste-kaasu faasimuutoksessa järjestysparametri on tiheyksien erotus: $|\rho - \rho_{\text{neste}}|$ kasvaa nolasta äärelliseen arvoon.
 - nesteessä $\rho = \rho_{\text{neste}}$, joten järjestysparametri $|\rho_{\text{neste}} - \rho_{\text{neste}}| = 0$
 - kaasussa $\rho = \rho_{\text{kaasu}}$, joten järjestysparametri $|\rho_{\text{kaasu}} - \rho_{\text{neste}}| > 0$
- Jatkuvässä faasimuutoksessa järjestysparametri muuttuu jatkuvana alkaen arvosta 0 faasimuutospisteessä.

Järjestysparametrin arvo voi olla reaalityyppinen, vektori, kompleksiluku tai tensori. Mitä monimutkaisempi järjestyksen muutos faasimuutoksessa tapahtuu, sitä monikomponenttisempi järjestysparametri tarvitaan.



Yhdisteen $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.983}\text{Zr}_{0.017})\text{O}_3$ hilaparametrit lämpötilan funktiona. Faasimuutoksessa kidesymmetria muuttuu tetragonaalisesta kuutiolliseksi.¹⁰¹

101. Wegner, M., Gu, H., James, R.D. *et al.* *Correlation between phase compatibility and efficient energy conversion in Zr-doped Barium Titanate*, Sci Rep 10, 3496 (2020).

Lisätietoa: Faasimuutokset äärellisissä systeemeissä

Jos faasimuutoksen matemaattinen kuvaus otetaan kirjaimellisesti, tullaan aika erikoiseen johtopäätökseen: äärellisessä systeemissä ei voi tapahdua faasimuutosta. Päätelmään tullaan näin: jos partitiofunktiossa on summa äärellisestä määrästä konfiguraatioita, on se muuttujiensa (T, V, N tai magneettisysteemille T, B) *analyttinen funktio*. Tällöin sekä Z että kaikki sen derivaattoina saatavat termodynaamiset suureet ovat jatkuvia. Faasimuutoksessa termodynaaminen suure on epäjatkuva, joten sellainen voidaan saada aikaan ainoastaan termodynaamisella rajalla $N \rightarrow \infty$, eli äärettömässä systeemissä. Vuonna 1937 järjestettiin Amsterdamissa van der Waalsin 100-vuotiskokous, jossa äänestettiin, voiko statistinen mekaniikka kuvata nesteitä: tulos oli 50-50 ! Termodynamiikka on ongelmaton faasimuutosten suhteen, vain faasimuutosten statistinen mekaniikka vaatii pohdintaa.

Silti Jyväsjärvi jäätyy. Fysiikko Leo Kadanoffin (1937-2015) mukaan kaikki faasimuutosten fysiikka on fluktuaatioissa, joiden kantama kasvaa mielivaltaisen suureksi lähestyttäessä transitiopistettä. Yksi oleellinen kysymys on, voiko lähellä faasimuutosta olevan systeemin osa tietää onko se osa ääretöntä vai äärellistä systeemiä? Kadanoff esitti, että jotkut äärellisen systeemin ominaisuudet voi skaalata suurempaan systeemiin.

Myös informaatioteoriassa kehitellään äärellisten systeemien faasimuutosten kuvauksia. Statistiselle mekaniikalle on toisinaan vaadittu vapautta määritellä faasimuutos niin kuin se parhaaksi näkee, eikä vain yrittää olla termodynamiikan jatke. Voisimme esimerkiksi *määritellä*, että faasimuutos tapahtuu äärellisessä systeemissä tietyssä tilassa, jos äärettömällä systeemillä olisi tässä tilassa singulariteetti vapaassa energiassa. Jos systeemiä karkeistamalla (keskiarvoistamalla yksityiskohtia) se näyttäytyy edelleen samanlaisena, on kyse renormalisatioryhmän kiinteästä pisteestä, joka on faasimuutospiste.

5.1 Faasitasapainon ehto

Johdetaan ehto faasitasapainolle, eli sille, että kaksi faasia on samaan aikaan samassa paikassa termodynaamisessa tasapainossa. Faasitasapainossa faasien paine on sama, koska muuten faasien rajapinta liikkuisi aineesta paikasta toiseen (kuten väliseinä kahden kaasun tapauksessa). Faasien lämpötila on sama, muuten faasit eivät olisi termisessä tasapainossa, vaan lämpöä virtaisi faasista toiseen. Koska paine ja lämpötila ovat faasitasapainossa samat, on tilanne samanlainen kuin jos systeemi olisi paine- ja lämpökylvyssä.

Paine- ja lämpökylvyssä termodynaamisessa tasapainossa on Gibbsin vapaa energia G minimissä.

Merkitään faaseja numeroilla 1 ja 2. Faasitasapainossa faasit ovat paineessa P lämpötilassa T .

Faasitasapainossa, paineessa P ja lämpötilassa T , faasien 1 ja 2 kemiallisten potentiaalit ovat samat,

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) . \quad (619)$$

Todistus. Todistus perustuu Gibbsin vapaan energian ekstensiivisyyteen, ekstensiivisyys pätee kummallekin faasille erikseen ja niiden yhdistelmälle. Kahden faasin muodostaman systeemin Gibbsin vapaa energia on faasien Gibbsin vapaiden energioiden summa,

$$G(P, T, N_1 + N_2) = G_1(P, T, N_1) + G_2(P, T, N_2) \quad (620)$$

$$= \mu_1(T, P)N_1 + \mu_2(T, P)N_2 , \quad (621)$$

missä hiukkasista N_1 on faasissa 1 ja N_2 faasissa 2. Viimeisin yhtäsuuruus johtuu G :n ekstensiivisyydestä molemmissa faaseissa erikseen. Jos hiukkasia on $N_1 + N_2 = N$, niin

$$G(P, T, N) = \mu_1(T, P)N_1 + \mu_2(T, P)(N - N_1) \quad (622)$$

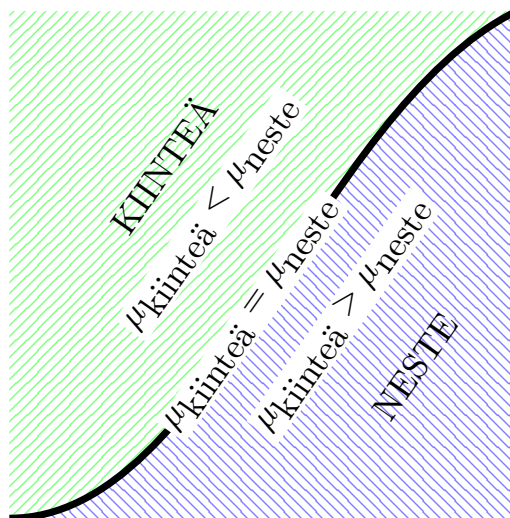
$$= [\mu_1(T, P) - \mu_2(T, P)]N_1 + \mu_1(T, P)N \quad (623)$$

$$= g(P, T)N , \quad (624)$$

sillä myös kokonaisuuden Gibbsin vapaan energian pitää olla ekstensiivinen. Tässä $g(P, T)$ on Gibbsin vapaa energia hiukkasista kohti. Saadun yhtälön pitää olla voimassa kaikilla N_1 ja N , ja asettamalla N_1 :n ja N :n kertoimet samoiksi saadaan haluttu tulos. \square

Jos kemialliset potentiaalit eivät olisi samat, voisi systeemin Gibbsin vapaata energiaa pienentää siirtämällä hiukkasia faasista toiseen, korkeammasta kemiallisesta potentiaalista matalampaan, eikä systeemi olisi termodynaamisessa tasapainossa. ¹⁰²

102. Analogia: vesi virtaa kunnes vedenpinnan taso on kaikkialla sama.



Esimerkki kemiallisista potentiaaleista kiinteän ja nestefaasin rajapinnan lähellä. Nestefaasi on tasapainofaasi käyrän oikealla puolella, koska siellä $\mu_{\text{neste}} < \mu_{\text{kiinteä}}$: G :n minimi saavutetaan kun kaikki aine on nesteenä. Rajapinnalla G on sama, olipa aine kummassa faasissa hyvänsä.

5.1.1 (P, T) -Tason Koeksistenttikäyrä: Clausius-Clapeyron -Yhtälö

Käytetään edellä johdettua faasitasapainon ehtoa ja selvitetään mikä oikeastaan on koeksistenssikäyrän yhtälö, tai ainakin sen kulmakerroin. Apuna käytetään Gibbs-Duhem yhtälöä.

Koeksistenssikäyrän yhtälö on $P = P(T)$, joten faasitasapainoehto on

$$\mu_1(T, P(T)) = \mu_2(T, P(T)) . \quad (625)$$

Derivoidaan yhtälö puolittain lämpötilan suhteen pitkin käyrää $P(T)$,

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} . \quad (626)$$

Osittaisderivaattojen arvot voi lukea Gibbs-Duhem yhtälöstä (301) $Nd\mu = -SdT - VdP$,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{N} \quad (627)$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -\frac{S}{N} . \quad (628)$$

Sijoitetaan aiempaan,

$$-\frac{S_1}{N_1} - \frac{V_1}{N_1} \frac{dP}{dT} = -\frac{S_2}{N_2} - \frac{V_2}{N_2} \frac{dP}{dT} \Leftrightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} . \quad (629)$$

Faasien entropiaeron $S_2 - S_1$ voi kirjoittaa **latentin lämmön** L avulla, ks. yhtälö (617). Merkitään koeksistenssikäyrän derivaattaa $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{cx}}$; alaviite cx on muistuttamassa, että derivaatta on laskettu faasien rajalla.

Clausius-Clapeyron -yhtälö (*Clausius-Clapeyron equation*)

Koeksistenssikäyrällä (cx)

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{cx}} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L}{T\Delta V} . \quad (631)$$

Eentropiat ja tilavuudet voi halutessaan jakaa ainemäärällä, jolloin saadaan muoto

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{cx}} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{l}{T\Delta v} \quad (632)$$

missä s , v ja l ovat entropia, tilavuus ja latentti lämpö *samassa määrässä ainetta*.

Muista pitää faasimuutoksen suunta samana latentissa lämmössä ja tilavuuserossa!

Esim. jos faasimuutos on neste→kiinteä, niin derivaatta on

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{cx}} = \frac{S_{\text{kiinteä}} - S_{\text{neste}}}{V_{\text{kiinteä}} - V_{\text{neste}}} = \frac{L_{\text{neste} \rightarrow \text{kiinteä}}}{T \Delta V_{\text{neste} \rightarrow \text{kiinteä}}} . \quad (633)$$

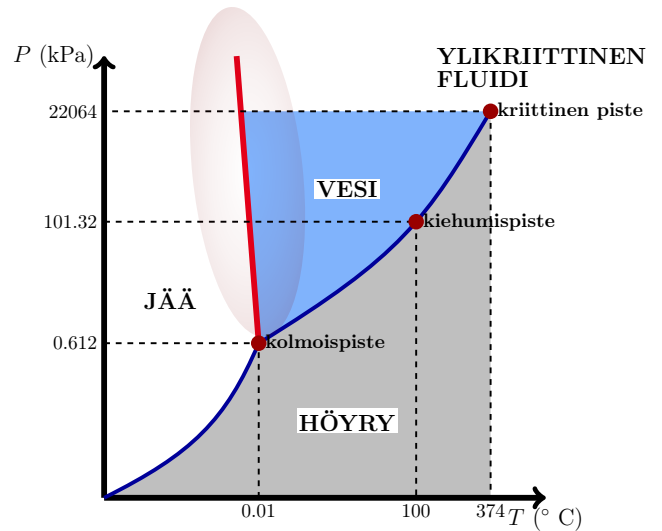
Saman tuloksen saa tietenkin myös toiseen suuntaan, faasimuutokselle kiinteä→neste, koska sekä osoittajan että nimittäjän merkki vaihtuu.

5.1.2 Jää-Vesi Koekstenssikäyrän Poikkeuksellisuus

Palataan kysymykseen, miten jää-vesi koekstenssikäyrä poikkeaa tavallisesta. Koska jään tilavuus on *suurempi* kuin veden,

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{cx}} = \frac{\overbrace{L_{\text{jää} \rightarrow \text{vesi}}^{>0}}}{T \underbrace{\Delta V_{\text{jää} \rightarrow \text{vesi}}^{<0}}} < 0 , \quad (634)$$

joten käyrä on laskeva (P, T)-tasossa, ks. viereisen kuvan punainen käyrä. Usein kiinteän olomuodon tilavuus on pienempi kuin nesteen, jolloin käyrä on nouseva.

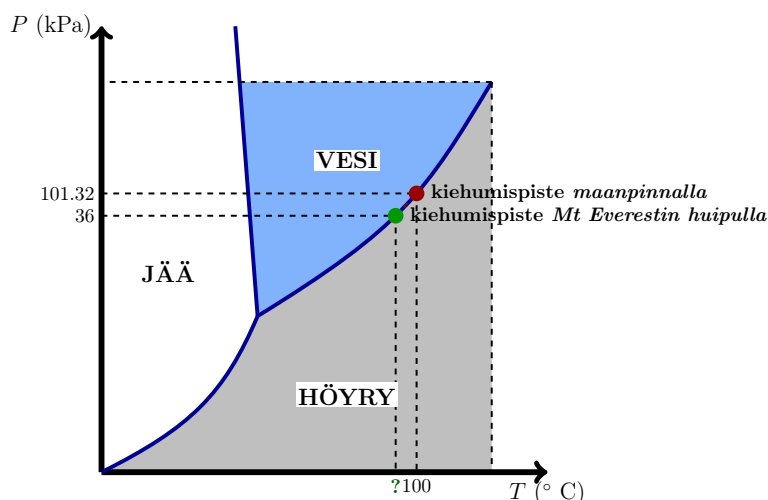


5.1.3 Kiehumislämpötilan Paineriippuvuus Clausius-Clapeyron -Yhtälöstä

Faasirajan $P(T)$ derivaatta määräytyy Clausius-Clapeyron yhtälöstä. Jos derivaatta tunnetaan, niin yhdestä tunnetusta faasirajan pisteestä (P_1, T_1) voi integroida kaikki muut pisteet. Usein derivaatta muuttuu pitkin käyrää ja sen selvittäminen on usein töisevää. Jos pysytään lähellä tunnettua pistettä, niin derivaatta ei oletettavasti muutu paljoa ja saamme ainakin karkean arvion lähipisteissä.

Verrataan seuraavia olosuhteita:

- Meren pinnan tasolla paine on 101,32 kPa ja vesi kiehuu lämpötilassa 100°C .
- Mount Everestin huipulla paine on n. 36 kPa. Missä lämpötilassa vesi kiehuu?



Haluamme siirtyä cx-käyrällä pisteestä toiseen, käyrän derivaatta on

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{cx}} = \frac{L}{T\Delta V}. \quad (635)$$

Latentti lämpö muuttuu cx-käyrällä, mutta oletetaan tarkemman tiedon puutteessa, että käyrän kulmakerroin on vakio. Tuntemme pari arvoa kun $T = 100^\circ\text{C}$ (Wikipedia tms.),

$$l = \frac{L}{m} \approx 2,3 \text{ J/kg} \quad (636)$$

$$\Delta v = \frac{V_{\text{kaasu}} - V_{\text{vesi}}}{m} \approx \frac{V_{\text{kaasu}}}{m} = \left(0,598 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)^{-1} = 1,672 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}, \quad (637)$$

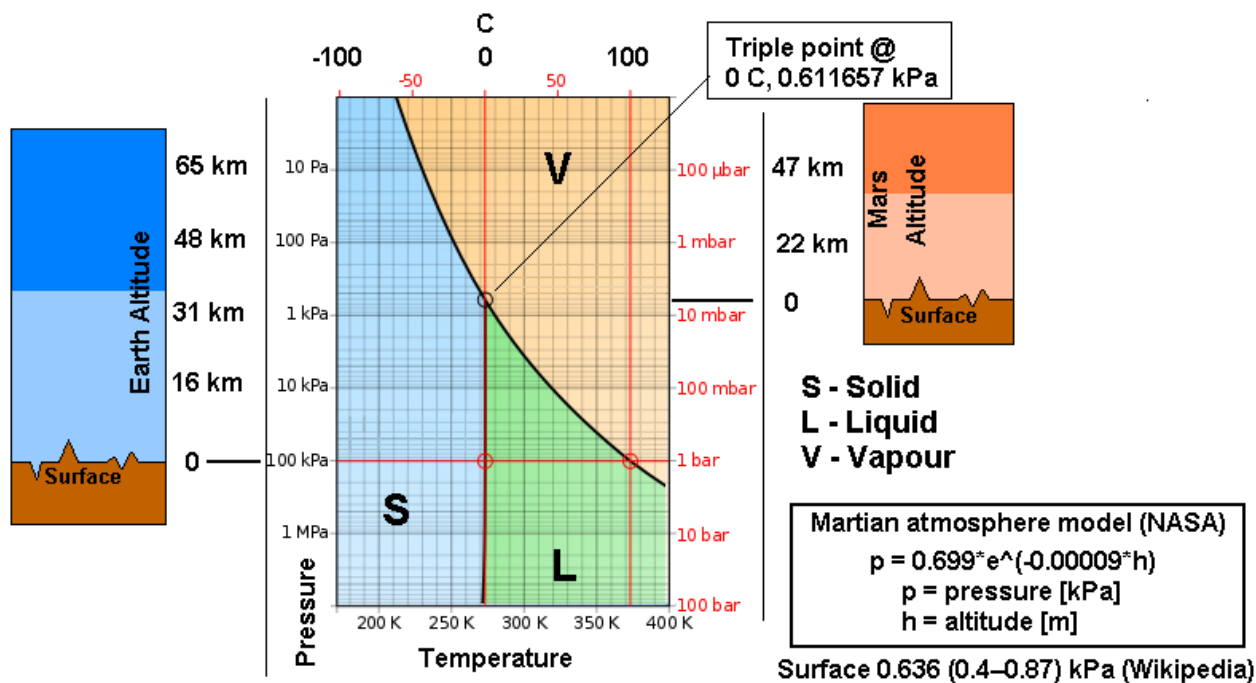
mistä saadaan arvio kulmakertoimelle,

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{cx}} \approx \frac{2,3 \text{ J/kg}}{373,15 \text{ K} \times 1,672 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}} = 0,003686 \frac{\text{J}}{\text{Km}^3} \approx 3,7 \frac{\text{kPa}}{\text{K}}. \quad (638)$$

Paine-ero merenpinnan ja Mount Everestin huipun välillä on noin 65 kPa, joten kiehumislämpötilojen ero on noin $65/3,7 \text{ K} = 18 \text{ K}$. Veden kiehumispiste on siis noin $355,25 \text{ K} \approx 82^\circ\text{C}$.¹⁰³ Mitattu tulos on 71°C , ero johtuu lähinnä käytetyn cx-käyrän epätarkkuudesta.

103. Asteen suuruus on sama kelvin- ja celsius-asteikoilla, joten 18 K lämpötilaero on myös 18°C lämpötilaero.

Water Phase Diagram (Earth and Mars)



Lähde: @dodlithr.blogspot.com

5.1.4 Höyrystymislämpö

Aihe liittyy laboratoriotyöhön, työohje (pdf).

- mitataan latentti lämpö L normaalipaineessa
- mitataan $T(P)$ monessa kohtaa cx-käyrää, joista saadaan derivaatan $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{cx}}$ arvot.

Työssä oletetaan, että ¹⁰⁴

$$L = Nk_B(a + bT) , \quad (639)$$

missä a ja b ovat vakioita. Oletetaan lisäksi, että kaasu on harvaa, joten se käyttäytyy kuten ideaalikaasu. Kaasun tilavuus on paljon suurempi kuin nesteen, joten

$$\Delta V \approx V_{\text{kaasu}} = \frac{Nk_B T}{P} . \quad (640)$$

Yhdistämällä edellä olleet saadaan kulmakertoimeksi

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{cx}} = \frac{L}{T\Delta V} \approx \frac{Nk_B(a + bT)}{T\frac{Nk_B T}{P}} , \quad (641)$$

josta seuraa differentiaaliyhtälö,

$$\frac{dP}{P} = \left(\frac{a}{T^2} + \frac{b}{T}\right) dT . \quad (642)$$

Integroimalla selviää cx-käyrän yhtälö,

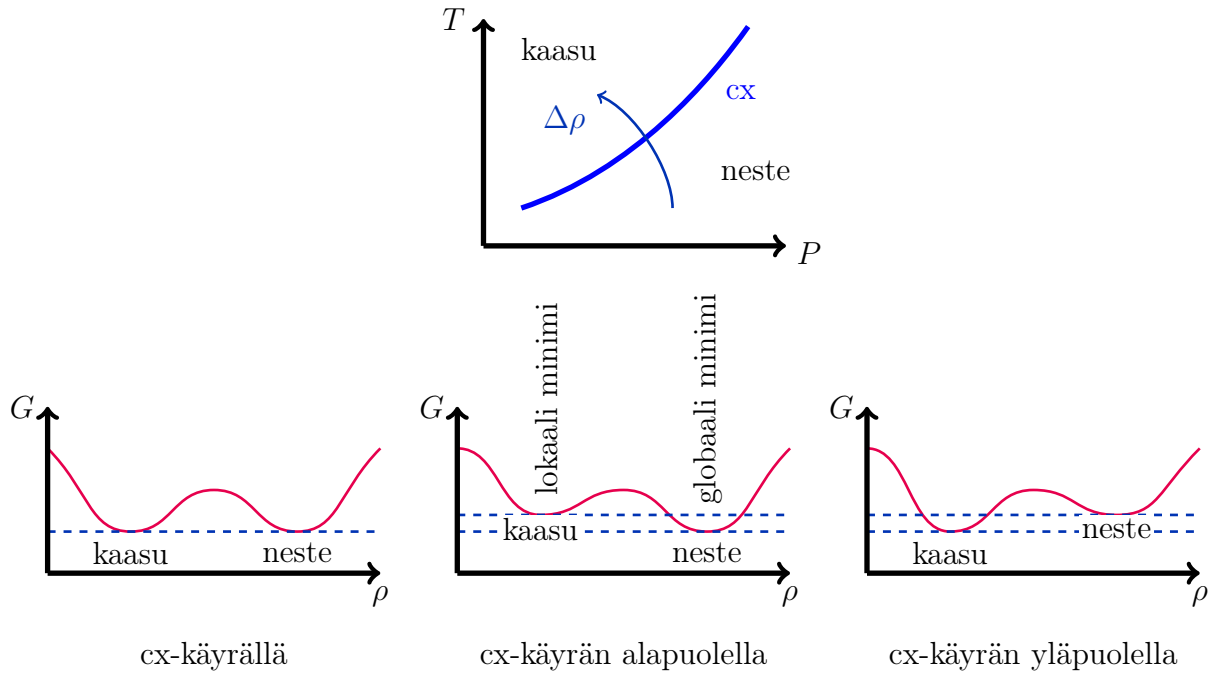
$$P(T) = P_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^b \exp \left[a \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \right] , \quad (643)$$

missä (P_0, T_0) on jokin tunnettu piste. Saatu yhtälö voidaan kääntää muotoon $T(P)$. Mittaus antaa käyrältä muutamia pisteitä, joten vakiot a ja b voidaan sovittaa dataan.

104. Latentti lämpö on määritelty vain cx-käyrällä, joten muuttujaksi voi valita yhtä hyvin joko paineen tai lämpötilan, $L(P)$ tai $L(T)$.

5.1.5 Gibbsin Vapaan Energian Minimit

Tarkastellaan nesteen muuttumista kaasuksi. Järjestysparametri on nyt tiheys ρ , joten on luontevaa kuvata Gibbsin vapaata energiaa tiheyden funktiona.



Jos aineen Gibbsin vapaa energia on *globaalissa minimissä*, on aine **stabiilissa faasissa**, ts. termodynaamisessa tasapainofaasissa. Samoissa olosuhteissa G :llä voi olla myös *lokaali minimi*, joka vastaa **metastabiilia faasia** (*metastable phase*).

Jos ulkoisia tekijöitä, nyt P ja T , muutetaan niin että globaali minimi vaihtuu eri kohtaan tiheysakselilla, siirtyy aine faasista toiseen. Aineen faasi *ei* vaihdu toiseksi sillä hetkellä, kun nykyistä faasia vastaava G :n minimi katoaa. Tämä vastaisi jonkinlaista pallo potentiaalipinnalla -ajattelua, jossa pallo lähtee liikkeelle kun nykyinen minimi katoaa kokonaan. Tämä päättely ei ole oikein, vaan

Faasimuutos uuteen faasiin tapahtuu *jo ennen* kuin nykyisen faasin minimi katoaa.

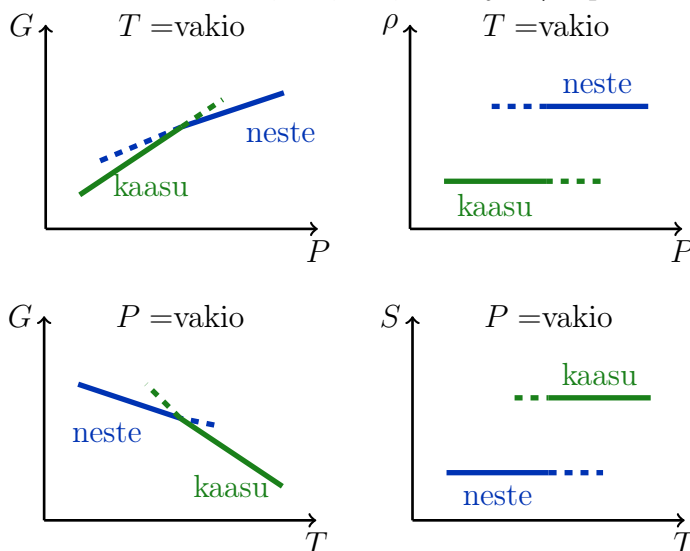
Tämä todistetaan seuraavassa kappaleessa, jossa etsimme säännön, ns. **Maxwellin konstruktion**, joka kertoo missä olosuhteissa faasimuutos alkaa.

Tarkastellaan neste-kaasu faasimuutoksessa suureita G , S , T , P ja ρ pareittain.

Käyrien kulmakertoimet saa termodynamiikasta,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V \sim \frac{1}{\rho} > 0 \quad (644)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S < 0. \quad (645)$$



Kuvassa yhtenäinen viiva on tasapainotila ja katkoviivat esittävät metastabiileja tiloja. Tiheyden lisäksi myös entropia muuttuu neste-kaasu faasimuutoksessa epäjatkovasti. Sulamisen yhteydessä tämä on helppo ymmärtää intuitiivisesti; kiinteän aineen molekyylit pysyvät hilassa paikallaan, kun taas nesteessä ne voivat liikkua jolloin saavutettavissa olevien mikrotilojen määrä on suurempi.

Gibbsin vapaa energia on

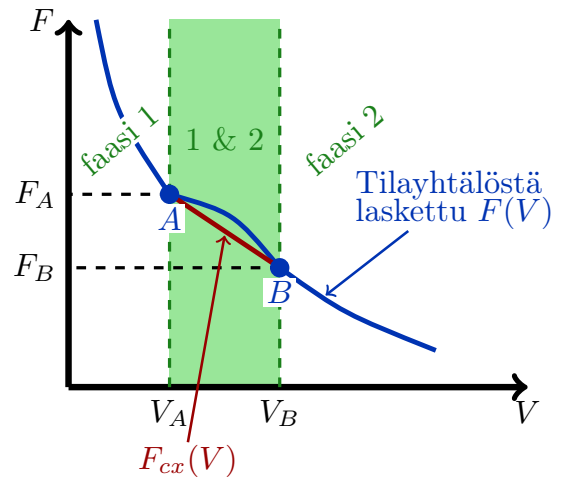
$$G = U - TS + PV, \quad (646)$$

joten lämpötilan laskiessa entropian vaikutus G :n minimoinnissa vähenee ja lopulta U :n minimointi - eli kide - vie voiton. Siksi nesteet kiteytyvät lämpötilaa laskettaessa; poikkeuksena ${}^4\text{He}$, joka on ns. *kvanttineste*, eli se säilyy aina nesteenä kvantti-ilmion, ns. nollapiste-energian, vuoksi.

5.2 Koeksistenssi P, V -Tasossa ja Maxwellin Konstruktio

Tarkastellaan P, V -tason isotermejä. Toisin sanoen aine on lämpökylvyssä, jolloin tasapainossa minimoitava suure on Helmholtzin vapaa energia.

Kuvassa on tyypillinen vapaan energian käyrä $F(V)$. Tilayhtälöstä laskettu $F(V)$ on sininen käyrä, mutta vihreällä merkityllä tilavuusalueella se ei olekaan vapaan energian minimi. Vapaan energian minimi on pisteiden A ja B välinen punainen suora ja aineen todellinen olomuoto seuraa sitä.



Kuvassa faasi 1 voisi olla neste ja faasi 2 kaasu, jolloin van der Waalsin tilayhtälö olisi melko hyvä kuvaus. Pisteiden A ja B välissä vapaan energian minimi saavutetaan muodostamalla **seos kahdesta faasista**. Aivan pisteen A oikealla puolella on aine lähes kokonaan faasissa 1, mutta siinä on seassa hiukan faasin 2 ainetta. Oikealle mentäessä faasin 2 osuus kasvaa, kunnes pisteessä B kaikki aine on muuttunut faasiin 2.

Miksei tilayhtälöstä laskettu $F(V)$ anna oikeaa tulosta pisteiden A ja B välissä? Syynä on tilayhtälöissä usein tehty oletus, että aine on kaikissa olosuhteissa homogeenista. Tämä yksinkertaistaa teoriaa, koska silloin ainetta voi tarkastella kussakin tiheydessä erikseen. Tämä ei pidä paikkaansa koeksistenssissa pisteiden A ja B välissä, jossa kaksi eri faasia on termodynaamisessa tasapainossa, mutta faaseilla onkin eri tiheys, esim. nesteen tiheys on suurempi kuin kaasun.

Pisteiden A ja B välissä vapaa energia on faasien 1 ja 2 vapaiden energioiden F_A ja F_B lineaarikombinaatio, ts. koeksistenssissä vapaa energia $F_{cx}(V)$ on suora¹⁰⁵

$$F_{cx}(V) = \left(\frac{V_B - V}{V_B - V_A} \right) F_A + \left(\frac{V - V_A}{V_B - V_A} \right) F_B \quad , \quad V \in [V_A, V_B] . \quad (647)$$

Mitä suorapätkä $F_{cx}(V)$ tarkoittaa (P, V) -koordinaatistossa? **Koeksistenssissa paine on**

105. Kahden tunnetun pisteen väliin piirretyn suoran yhtälö.

vakio, koska se on miinus *suoran* $F_{cx}(V)$ kulmakerroin,

$$P_{cx} = - \left(\frac{\partial F_{cx}}{\partial V} \right)_{T,N} = - \frac{F_B - F_A}{V_B - V_A} , \quad V \in [V_A, V_B] . \quad (648)$$

Toisaalta $P(V)$ on jatkuva funktio, joten koeksistenssin päätepisteissä A ja B pätee

$$P_{cx} = P(V_A) = P(V_B) , \text{ missä } P(V) \text{ on isotermi} . \quad (649)$$

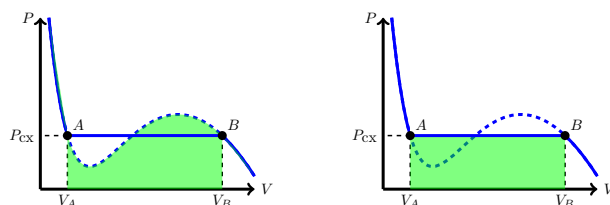
Lasketaan hiukan (P, V) tason pinta-aloja pisteiden A ja B välillä. Tilayhtälöstä saadun $P(V)$ -isotermin alle jää pinta-ala on¹⁰⁶

$$\int_{V_A}^{V_B} P(V) dV = \int_{V_A}^{V_B} \left[- \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \right] dV = -(F_B - F_A) . \quad (650)$$

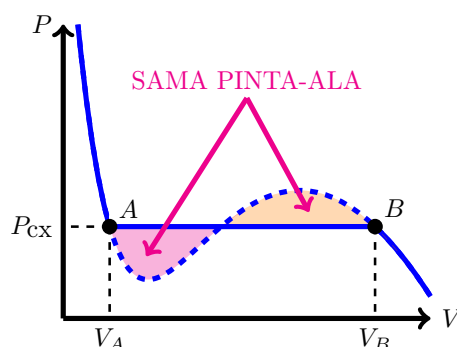
Erotus $F_B - F_A$ laskettiin aiemmin, joten

$$\int_{V_A}^{V_B} P(V) dV = P_{cx}(V_B - V_A) . \quad (651)$$

Kuvissa vihreät pinta-alat ovat siis samat:



joten alla olevan kuvan väritettyjen alueiden pinta-ala täytyy olla samat,



106. Integrointi ja derivointi ovat toistensa käänteisoperaatioita, $\int_{x_1}^{x_2} \frac{df}{dx} dx = f(x_2) - f(x_1)$.

Tämä on **Maxwellin konstruktio** (*Maxwell construction*), jonka avulla voi määrittää faasimuutospisteet isotermiltä $P(V)$.

Faasimuutos ei tapahdu pisteessä, jossa nykyinen faasi muuttuu epästabiiliksi, vaan ennen sitä. Vapaan energian käyriä tarkastellessa faasimuutos tapahtuu, kun toinen faasi menee alempaan energiaan kuin nykyinen faasi. Nykyinen faasi muuttuu kuitenkin epästabiiliksi vasta, kun sen vapaan energian minimi katoaa kokonaan. Tämä jättää (P, V) -kuvassa pienen kaistaleen, joka jää faasimuutoksen ja epästabiilisuuden väliin; tällä välillä aine voi olla **metastabiilissa faasissa**, ts. aine voi olla faasissa, joka ei ole enää tasapainofaasi, muttei vielä kuitenkaan epästabiili.

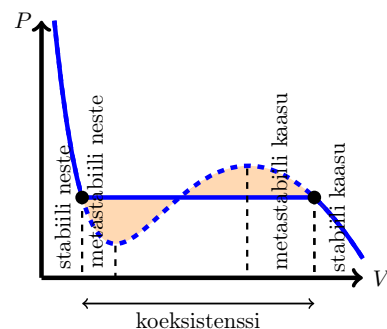
Kerrataan termodynaamiset stabiilisuusehdot. Aineen termodynaaminen tasapaino vaatii, että entropialla on maksimiarvo, ja tasapaino on stabiili sisäenergian fluktuaatioissa vakio-tilavuudessa *joss* $C_V > 0$. Samoin voidaan osoittaa, että stabiilisuus pienissä tilavuuden fluktuaatioissa vakio-lämpötilassa vaatii, että $\kappa_T > 0$, eli aineen kokoonpuristuvuus on positiivinen. Jälkimmäinen ehto tarkoittaa, että

$$\kappa_T > 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \quad \text{stabiilisuusehto} . \quad (652)$$

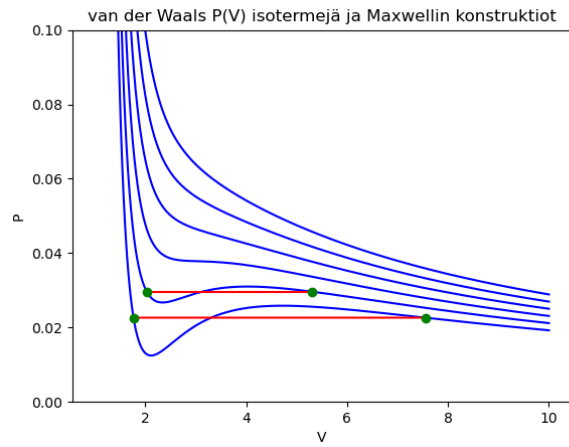
Sellaiset $P(V)$ -isotermien osat, joissa $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$, eivät kuvaa mekaanisesti stabiilia ainetta. Kuten muistat, tilayhtälö olettaa aineen olevan homogeenista, joten ettei homogeeninen aine ole stabiilia kaikilla $P(V)$ -isotermien osilla. Tulos lyhyesti:

Metastabiilin faasin alue on (P, V) -tasossa Maxwellin konstruktioilla saadun faasimuutospisteen ja sitä lähinnä olevan käyrän $P(V)$ derivaatan nollakohdan välinen alue.

Kuvassa reunimmaisten pystykatkoviivojen kohdalla on faasimuutos. Sisemmät pystykatkoviivat ovat käyrän $P(V)$ derivaattojen nollakohdissa, ja ne ovat metastabiilien faasien rajat.



Kokoonpuristuvuus on $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, joten $P(V)$ -isotermin paikallisessa minimissä ja maksimissa systeemi olisi äärettömän kokoonpuristuva ja epästabiili. Näin käy myös esim. van der Waalsin tilayhtälöstä lasketuille isotermeille. Isotermin ongelmakohta ohitetaan Maxwellin konstruktiolla, joka vetää ongelmalueen halki vakio- P isotermin.

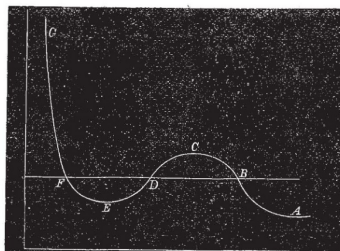


Esimerkki metastabiilista faasista

Faasimuutoksen alkamiseen tarvitaan jokin pieni häiriö, joka saa pienen osan aineesta siirtymään uuteen faasiin. Yleensä tämä riittää laukaisemaan koko aineen siirtymisen uuteen faasiin, mutta joskus häiriötä ei ilmaannu. Tällainen aine saattaa sinnitellä vanhassa metastabiiliksi muuttuneessa faasissa, eikä heti siirrykään uuteen termodynaamiseen tasapainofaasiin. Esimerkki tästä on **alijäähtynyt vesi** (*supercooled water*), jonka lämpötila $T < 0^\circ\text{C}$. Melkein mikä hyvänsä häiriö, kuten alijäähtyneen pisaran osuminen katuun, saa pisaran jäätymään hyvin nopeasti.¹⁰⁷

Lisätietoa: Maxwellin konstruktion alkuperäinen julkaisu

Maxwellin konstruktion takana on James Clerk Maxwell, alla kuva alkuperäisestä artikkelista.¹⁰⁸



Hence the relation between pressure and volume may be represented by the curve $A B C D E F G$, where the horizontal ordinate represents the volume, and the vertical ordinate represents the pressure.

Maxwell ajatteli tähän tapaan. Tilayhtälöstä saadulla $P(V)$ isotermillä aine on homogeenista, ts. faasit ovat aineessa tasaisesti sekoittuneena. Tehdään syklinen prosessi, jossa mennään pienemmästä tilavuudesta suurempaan tätä $P(V)$ isotermiä pitkin, ja palataan vakiopainekäyrää pitkin, jolla faasit ovat erillään. Suoran ja $P(V)$ käyrän väliin jäävien pinta-alojen erotus on verrannollinen syklin aikana lämmöstä työksi muuttuneen energian määrään, mutta koska aineen lämpötila ei muuttunut, ei lämpöä voinut muuttua työksi, joten pinta-alojen pitää olla samat.

Faasimuutosten teoriaa kaivattiin, koska van der Waals oli julkaissut tilayhtälön väitöskirjassaan pari vuotta aiemmin, ja se näytti kuvaavan ainetta monessa faasissa. Tilayhtälö perustui ajatukseen vuorovaikuttavista molekyyleistä, mikä oli rohkeaa aikana, jolloin edes atomien olemassaoloon ei laajalti uskottu. Maxwell ylistää em. julkaisussaan van der Waalsia vuolaasti (puhe Chemical Societyn kokouksessa, otsikolla *On the dynamical evidence of the molecular constitution of bodies*):

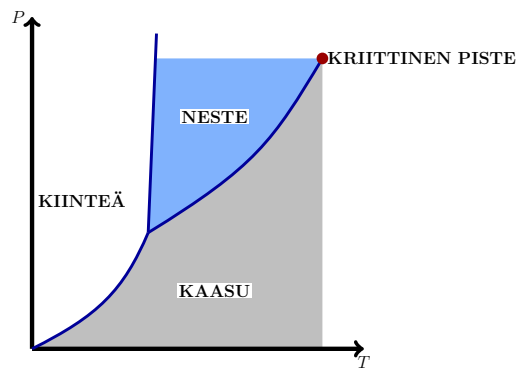
The molecular theory of the continuity of the liquid and gaseous states forms the subject of an exceedingly ingenious thesis by Mr. Johannes Diderik van der Waals, a graduate of Leyden. There are certain points in which I think he has fallen into mathematical errors, and his final result is certainly not a complete expression for the interaction of real molecules, but his attack on this difficult question is so able and so brave, that it cannot fail to give a notable impulse to molecular science. It has certainly directed the attention of more than one inquirer to the study of the Low-Dutch language in which it is written.

107. Wikipedia: Supercooling.

108. J. Clerk Maxwell, *Nature* Vol 11, pages 357–359 (1875).

5.2.1 Kokoonpuristuvuus 1. Kertaluvun Faasimuutoksen Kriittisessä Pisteessä

(P, T) -tasossa kriittinen piste on se kohta, jossa faasitasapainon raja päättyy. Kuvan esimerkissä nesteen ja kaasun välinen raja loppuu kriittisessä pisteessä.

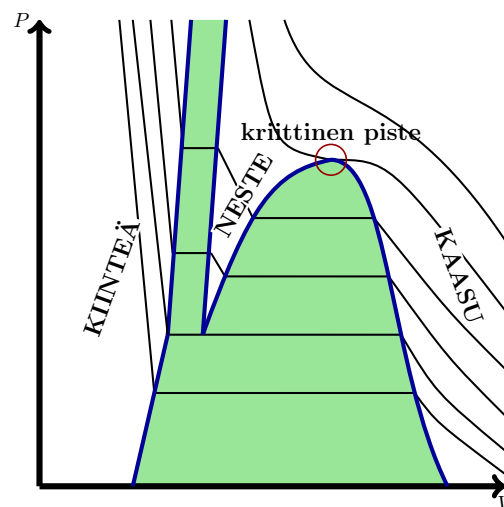


$P(V)$ -isotermeillä kriittinen piste on derivaattojen nollakohta:

Kriittinen piste: Kriittisessä pisteessä (P_c, V_c, T_c) on $P(V)$ -isotermin derivaatta on nolla, samoin sen toinen derivaatta on nolla:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (655)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (656)$$



Isoterminen kokoonpuristuvuus määriteltiin yhtälössä (43),

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \kappa_T^{-1} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T . \quad (657)$$

Kriittisessä pisteessä $\kappa_T \rightarrow \infty$:

Isoterminen kokoonpuristuvuus divergoi 1. kertaluvun faasimuutoksen kriittisessä pisteessä

Kriittisessä pisteessä aine on äärimmäisen herkkä ulkoisille häiriöille. Koska toisaalta

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T \rightarrow \infty , \quad (658)$$

joten Gibbsin vapaan energian *toinen derivaatta divergoi*. Tämä on jatkuvan faasimuutoksen tunnusmerkki, joten kriittisessä pisteessä 1. kertaluvun faasimuutos vaihtuu jatkuvaksi faasimuutokseksi. Luonnollisesti myös latentti lämpö menee kriittisessä pisteessä nolnaan.

5.3 Landaun Faasimuutosten Teoria

Lev Landau päätteli vuonna 1936, että faasimuutosta kuvaava Helmholtzin vapaa energia toteuttaa joukon ehtoja.

- Ulkoisen kentän vaikutus on $-\mu BM$
- Jos $B = 0$, ei suunnilla ylös ja alas voi olla mitään eroa, joten F sisältää vain magnetoituman M :n parillisia potensseja
- Vapaan energian minimien lukumäärän pitää muuttua $1 \leftrightarrow 2$ lämpötilassa $T = T_c$, joten neliöllisen termin kerroin on $\sim (T - T_c)$
- Vapaa energia tietyllä magnetoituman M arvolla on analyyttinen funktio.

Faasimuutoksen järjestysparametri on nyt magnetoituma M .

Jos vapaa energia on analyyttinen funktio, se tarkoittaa että sillä on Taylorin sarja pisteen $M = 0$ ympärillä. Yksinkertaisin edellä luetellut ehdot täyttävä funktio on sarjakehitelmän alku,

$$F(B, T, M) = a_0 + a_2(T - T_c)M^2 + a_4M^4 - \mu BM . \quad (659)$$

Tämä on Landaun fenomenologisen faasimuutosten teorian lähtökohta. Landau kirjoitti vapaan energian yleisemmin käyttäen järjestysparametria η , mutta keskityn tässä vain faasimuutoksiin magneettisissa systeemeissä, joissa järjestysparametri on magnetoituma. ^{109 110}

109. Vakio a_0 voidaan valita nollaksi, ja renormalisaatioryhmän avulla voidaan osoittaa, että korkeammat termit ovat ns. irrelevantteja operaattoreita, jotka eivät vaikuta makroskooppiseen käytökseen, josta tässä ollaan kiinnostuneita.

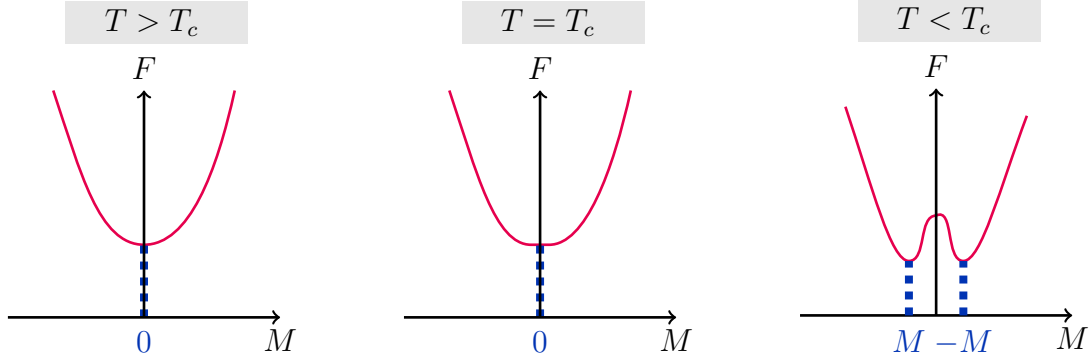
110. Landaun teoria inspiroi Ginzburg-Landau teoriaa, joka puolestaan on suprajohtavuuden teoria.

Kuten kohta havaitaan, pystyy tällainen vapaa energian lauseke kuvaamaan jatkuvia faasimuutoksia, eli sellaisia joissa F :n ensimmäinen tai korkeampi derivaatta on epäjatkuva. Tilanne on melko absurdi: kirjoitimme *analyttisen* lausekkeen F :lle kuvataksemme faasimuutoksia, joissa F nimenomaan *ei ole analyttinen* funktio! Landau oli varsin hyvin perillä siitä, että jo pelkkä ajatus kirjoittaa vapaa energia Taylorin sarjana faasimuutospisteen ympärillä on lähtökohtaisesti väärin, mutta tällä kurssilla en kuvaa ongelman ajatuskulkua tarkemmin, vain hiukan lisätiedoissa.

Koska malli käsittelee vain keskimääräistä magnetoitumaa, on se **keskimääräisen kentän (MF) malli** (*mean field model*).¹¹¹ **Kaikki paikalliset magnetoituman fluktuaatiot unohtetaan** ja ainoa suure on koko systeemin magnetoituma M . Tämä kuulostaa aika radikaalilta oletukselta, mutta täytyy muistaa, että olemme kiinnostuneita vain lämpötiloista kriittisen lämpötilan välittömässä läheisyydessä, missä puolestaan on havaittu **universaalisuutta**, johon palataan luvussa 5.5.3. On siis syytä olettaa, että kriittisen lämpötilan välittömässä läheisyydessä voimme unohtaa yksityiskohdat ja käyttää Landaun mallin kaltaista **efektiivistä mallia** kuvaamaan faasimuutosta.

111. Samaa ideaa käytetään seuraavassa kappaleessa Isingin mallin ratkaisemiseksi, mutta Ising malli itse *ei ole* keskimääräisen kentän malli, vaan paljon yleisempi.

Landaun mallin vapaa energia on melko yksinkertainen M :n polynomi. Tarkastellaan aluksi tapausta $B = 0$ kolmessa eri lämpötilassa.



Kuvassa sininen katkoviivan kohta osoittaa termodynaamisen tasapainon magnetoitumaa.

Termodynaamisessa tasapainossa vapaa energia on minimissä.

Kehystin tämän, koska tenttivastauksissa kovin usein käytetään annettua Landaun vapaan energian kaavaa $F = a_0 + a_2(T - T_c)M^2 + a_4M^4 - \mu BM$ ja unohdetaan hakea F :n minimi.

Välttämätön muttei riittävä ehto tasapainolle on, että tasapainomagnetoituma M on F :n paikallinen ääriarvo,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T = 0. \quad (660)$$

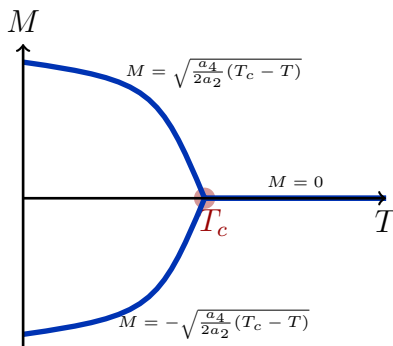
Tarkastellaan edelleen tilannetta $B = 0$. Ääriarvon ehto on

$$\left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T = 2a_2(T - T_c)M + 4a_4M^3 = 0. \quad (661)$$

Yksi ääriarvo on aina $M = 0$, ja se on vapaan energian minimi lämpötiloissa $T > T_c$, eli kriittisen lämpötilan yläpuolella magnetoituma on nolla termodynaamisessa tasapainossa. Kriittisen lämpötilan alapuolella, $T < T_c$, on $M = 0$ paikallinen maksimi, eikä enää kuvaa termodynaamista tasapainoa. Sen sijaan vapaan energian käyrällä on kaksi paikallista minimiä arvoilla $M \neq 0$, joiden yhtälöksi saadaan

$$2a_2(T - T_c) + 4a_4M^2 = 0 \Leftrightarrow M = \pm \sqrt{\frac{a_4}{2a_2}(T_c - T)}, \quad T < T_c. \quad (662)$$

Alla oleva kuva esittää tasapainomagnetoituman M muutoksen lämpötilan funktiona.



Kriittiset eksponentit, universaalisuus ja kriittinen dimensio

Landau mallin ei odoteta olevan kovin tarkka kaukana faasimuutoksesta, joten tarkastellaan tilannetta aivan T_c :n lähistöllä, eli kohdassa jossa $M = 0$ -ratkaisusta erkanee kaksi haaraa, $M = \pm \sqrt{\frac{a_4}{2a_2}(T_c - T)}$. Tästä voidaan lukea, miten magnetoituma käyttäytyy kriittisen pisteen lähellä, eli ns. **kriittinen eksponentti**, jota merkitään sovitusti β :lla,

$$M(T) \sim (T_c - T)^\beta \text{ (määritelmä) , ja Landaun teorian ennuste on } \beta = 1/2 . \quad (663)$$

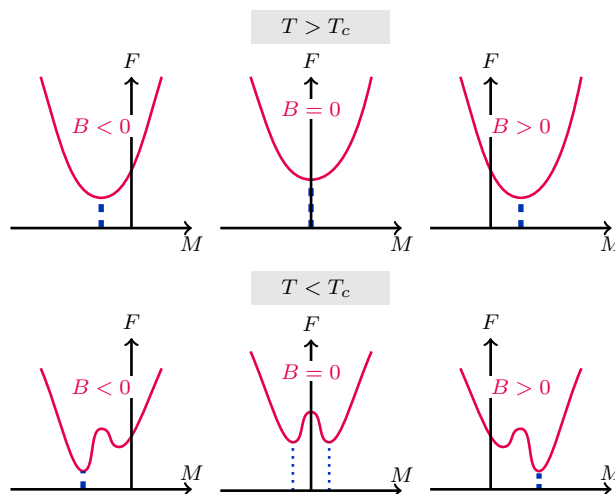
Kiinnitä huomiota siihen, ettemme antaneet mitään tietoa aineesta (kertoimet a_2 ja a_4 ovat täysin tuntemattomia, samoin kriittinen lämpötila T_c), silti saimme yksikäsitteisen ennusteen, että tasapainomagnetoituma käyttäytyy aina kuten $M(T) \sim (T_c - T)^{1/2}$, eli että kriittinen eksponentti $\beta = 1/2$! Tämä on universaalisuus, jota Landau ajoi takaa esittäessään teorian. Pian kuitenkin havaittiin, etteivät kaikki aineet käyttäydy kuten Landaun teoria ennustaa, ja että on muutamia muitakin tapoja tulla faasimuutokseen. Ajatus universaalisuudesta on kuitenkin edelleen voimassa, mutta aineet jakautuvat ns. **universaalisuusluokkiin**, joissa kriittinen käyttäytyminen on samanlaista.

Landaun teorian magnetoituma $M(T) \sim (T_c - T)^{1/2}$ ei ole analyyttinen lämpötilassa T_c ,¹¹² lisäksi sen ennustama kriittinen eksponentti $\beta = 1/2$ on väärä, jos sitä vertaa seuraavaksi käsiteltävän Isingin mallin tarkkaan tulokseen $\beta = 1/8$ (2D) tai $\beta = 0.315$ (3D). Kuitenkin neljässä tai useammassa ulottuvuudessa Landaun mallin ennustama kriittinen eksponentti $\beta = 1/2$ on myös Isingin mallin tarkka tulos. Tämä havainto pätee yleisesti:

Yksinkertainen faasimuutosteoria saattaa olla tarkka ns. **kriittistä dimensiota** suuremmissa dimensioissa.

112. M :llä ei ole Taylorin sarjaa pisteen $T = T_c$ ympärillä, sillä $\frac{\partial}{\partial T} M \sim \frac{1}{\sqrt{T_c - T}} \rightarrow \infty$, kun $T \rightarrow T_c$.

Magneettikenttä laskee kentän suuntaisen magnetoituman energiaa.



Curien laki

Korkeassa lämpötilassa ($T \gg T_c$) voidaan M^4 -termi unohtaa ja M termodynaamisessa tasapainossa on helppo ratkaista,

$$F \approx a_2 T M^2 - \mu B M \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_T \approx 2a_2 T M - \mu B = 0 \quad (664)$$

$$\Rightarrow M \approx \frac{\mu}{2a_2} \frac{B}{T}, \quad (665)$$

eli Landaun teoriasta seuraa vanha tuttu

$$M \sim \frac{B}{T}, \quad \text{kun } T \gg T_c \quad \text{Curien laki.} \quad (666)$$

Magnetoituman $M(B)$ kriittinen eksponentti

Lämpötilassa $T = T_c$ on helppo osoittaa, että tasapainomagnetoituma on

$$M(B)_{T=T_c} \sim B^{1/\delta} \text{ (määritelmä) , ja Landaun teorian ennuste on } \delta = 3 . \quad (667)$$

Funktio $M(B)$ on jatkuva faasimuutospisteessä, samoin aiemmin saatu $M(T)$. Sen sijaan derivaatat $(\partial M/\partial B)_{T=T_c}$ ja $(\partial M/\partial T)_{B=0}$ ovat epäjatkuvia: **Landaun teorian kuvaama faasimuutos on jatkuva faasimuutos.**

Tässä on laskettu vain osa Landaun teorian ennusteista, aika monta muuta tulosta saa laskettua. Esim. vapaa energia $F(T)$, josta saataisiin lämpökapasiteetti ja sen kriittinen eksponentti jne.

Lisätietoa: Landaun teoria ja ei-analyttinen F

Faasimuutospisteessä vapaa energia ei ole analyttinen funktio, koska faasimuutoksen *määritelmän* mukaan jokin vapaan energian derivaatoista on epäjatkuva. Jos esim. magneettisessa systeemissä $F = F(T, M, N)$, on 1. kertaluvun faasimuutoksessa entropia epäjatkuva, eli

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{M,N} \quad (668)$$

on epäjatkuva. Jatkuvassa faasimuutoksessa jokin korkeampi F :n derivaatta on epäjatkuva. Epäjatkuvien derivaattojen vuoksi vapaalla energialla ei ole Taylorin sarjaa faasimuutospisteessä, eli se ei ole analyttinen funktio pisteessä $T = T_c$.

Kuitenkin Landaun teorian $F(B, T, M)$ on *aina analyttinen funktio* (ks. yhtälö 659). Miten Landaun teoria ylipäänsä voi tuottaa faasimuutoksen? Patria ja Beale huomauttavat, että vaikka Landaun $F(B, T, M)$ on analyttinen, sitä ei lopulta käytetäkään kaikissa tilanteissa, vaan vapaan energian käyrälle tehdään Maxwellin konstruktion tapainen oikaisu, joka lisätään Landaun teorian $F(B, T, M)$:n päälle.

Lisää aiheesta: Alexander Shnirman, Karlsruhe (2018), Peter D. Olmsted, Georgetown (2015).

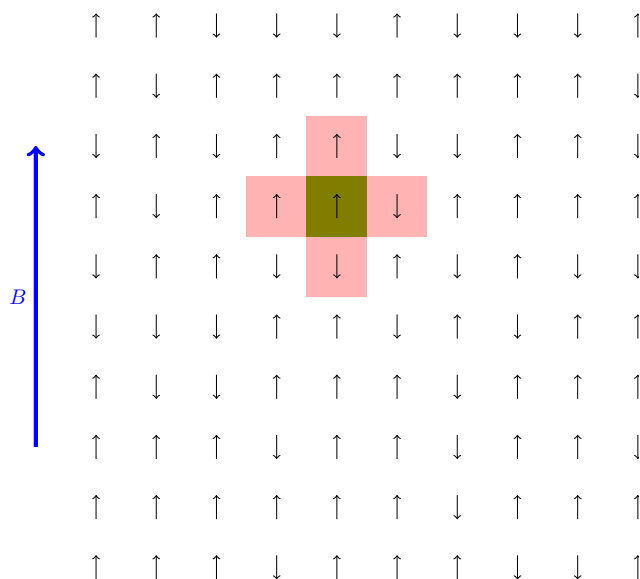
5.4 Isingin malli

Isingin malliin liittyy kurssin lapputyö.¹¹³

Wilhelm Lenz antoi 1920 väitöskirja-aiheen opiskelijalleen Ernst Isingille, väitös valmistui 1924 ja tulos julkaistiin seuraavana vuonna.¹¹⁴ Tarkoitus oli etsiä selitys ferromagnetismille, josta jo tuolloin tiedettiin sen verran, ettei se voi johtua aineessa kulkevista sähkövirroista. Eri puolilla ainetta olevien elektronien spinit eivät ilmeisesti voi vuorovaikuttaa toisiinsa suoraan, mutta jollain tavalla spinien pitää korreloitua (tehdä yhteistyötä) synnyttääkseen ferromagnetismin.

Isingin malli kuvaa lähinaapuriensa kanssa vuorovaikuttavia spinejä, jotka ovat säännöllisessä hilassa. Ising todisti väitöskirjassaan, ettei 1D mallissa ole faasimuutosta, eikä siis myöskään ferromagnetismia, ja todettuaan mallin hyödyttömäksi luopui fysiikasta - ja sai 20 vuotta myöhemmin huomata olevansa kuuluisa.¹¹⁵

Kuuluisuus johtui paljolti Lars Onsagerin vuonna 1944 löytämästä eksaktista ratkaisusta 2D Isingin malliin.¹¹⁶ Yhtäkkiä magneettisten systeemien faasimuutoksia alettiin ymmärtää paljon paremmin. Onsagerin eksakti ratkaisu on matemaattisesti vaativa, mutta tulemme melko hyvin toimeen vähemmälläkin.



Kuvassa on yksi mahdollinen 10x10 hilan spin-konfiguraatio. Vihreä spin vuorovaikuttaa vain sen punertavalla merkittyjen lähinaapuriensa kanssa. Tämä on selvä ero aiempaan ideaalisen paramagneetin malliin, jossa spinit eivät vuorovaikuttaneet keskenään. Nyt partitiofunktio ei

113. Ising-mallin simulaatio.

114. E. Ising, Z. Physik 31, 253 (1925).

115. S. G. Brush, *history of the Lenz-Ising model*, Rev. Mod. Phys. vol. 39, nr 4, 883 (1967). Jostain syystä malli tunnetaan useimmiten Isingin mallina, eikä Lenzin-Isingin mallina.

116. Phys. Rev. 65, 117–149 (1944). Onsager sai *kemian* Nobel-palkinnon 1968, ei tosin Isingin mallista.

ole yhden spinin partitiofunktioiden tulo, vaan sisältää spin-spin vuorovaikutuksen ja paljon värikkäämmän fysiikan.

5.4.1 Isingin Mallin Energiasuureet

Systeemissä ei ole tilavuutta eikä painetta, mutta spinit ovat lämpötilassa T . Kyseessä on lämpökylpy eli kanoninen joukko, ja sitä kuvaava termodynaaminen potentiaali on Helmholtzin vapaa energia $F = F(T, B)$.

Spin-spin vuorovaikutus tuottaa kaksi tapausta:

1. Vuorovaikutus pyrkii kääntämään naapurispinit samaan suuntaan:
ferromagneetti
2. Vuorovaikutus pyrkii kääntämään naapurispinit vastakkaiseen suuntaan:
antiferromagneetti

Isingin mallissa kukin spin voi olla vain ylös, $s = 1$, tai alas, $s = -1$. Spin-spin-vuorovaikutuksen suuruutta kuvaa vakio J . Asetetaan spinit lisäksi magneetikenttään B , joka vaikuttaa kuhunkin spiniin erikseen. Luettelemalla kaikkien spinien suunta saadaan yksi mikrotila $\mathbf{s} := \{s_1, s_2, \dots, s_N\}$, jonka energia on

$$E_{\mathbf{s}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \sum_{i=1}^N s_i \mu B, \quad (669)$$

missä $\langle i, j \rangle$ -summa tarkoittaa summaa yli kaikkien lähinaapurien, μ on yhden spinin magneettinen momentti ja spinejä on N kappaletta. Tapaus $J > 0$ on ferromagneetti, koska silloin samaan suuntaan olevilla spineillä on matalampi energia kuin eri suuntaan olevilla.

Ferromagneetin ja antiferromagneetin energiasta

Jos naapurispinit hilapisteissä i ja j ovat samaan suuntaan, on näiden kahden spinin osuus mikrotilan energiasta

$$-J s_i s_j = \begin{cases} -J(1)(1) = -J \\ -J(-1)(-1) = -J \end{cases}. \quad (670)$$

Jos $J > 0$, niin spinien samansuuntaisuus laskee energiaa, ja kyseessä on ferromagneetti.

Tilanteessa $B = 0$ ferromagneetin perustilassa kaikki spinit ovat samaan suuntaan, joko kaikki ylös tai kaikki alas.

Jos $J < 0$, niin spinien samansuuntaisuus kasvattaa energiaa, ja kyseessä on antiferromagneetti.

Tilanteessa $B = 0$ antiferromagneetin perustilassa kaikki spinit pyrkivät naapuriensa kanssa eri suuntaan, ja tuloksena voi olla 2D:ssä shakkilautamainen ylös-alas ruudukko.

5.4.2 Isingin Malli Keskimääräisen Kentän (MF) Approksimaatiossa

Isingin malli on hankala ratkaista 2D tapauksessa, ja 3D tapausta ei kynällä ja paperilla vielä osata ratkaista. Mallin tutkijat halusivat kuitenkin laskea *jotain*, joten he päättivät hiukan yksinkertaistaa spin-spin vuorovaikutusta: approksimoidaan kunkin spinin tuntemaa kenttää muiden spinien synnyttämällä **keskimääräisellä kentällä**, MF (*mean field*).

Muokataan kaavoja, jotta nähdään mitä kannattaa approksimoida. Alussa kaikki on vielä eksaktia. Yksi mikrotila on spinkonfiguraatio $\mathbf{s} := \{s_1, s_2, \dots, s_N\}$. Mikrotilan \mathbf{s} magnetoituma on spinien summa,

$$M_{\mathbf{s}} = \sum_{i=1}^N s_i . \quad (671)$$

Kanonisessa joukossa

$$p_{\mathbf{s}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\mathbf{s}}} \quad \text{spinkonfiguraation } \mathbf{s} \text{ todennäköisyys ,} \quad (672)$$

missä $E_{\mathbf{s}}$ on tilan \mathbf{s} energia, joka lasketaan kohta. Määritellään aluksi magnetoituman odotusarvo spiniä kohti $m = m(T)$,

$$m := \sum_{\mathbf{s}} p_{\mathbf{s}} \frac{M_{\mathbf{s}}}{N} = \sum_{\mathbf{s}} p_{\mathbf{s}} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle . \quad (673)$$

Spinin arvojen $s = \pm 1$ sijaan voimme pitää kirjaa siitä, paljonko spinin arvo poikkeaa odotusarvosta m ,

$$s_i = m + (s_i - m) := m + \delta s_i \quad , \quad \text{poikkeaman } \delta s_i \text{ määritelmä .} \quad (674)$$

Mikrotilan \mathbf{s} energia on

$$E_{\mathbf{s}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \sum_{i=1}^N s_i \mu B \quad (675)$$

$$= -J \sum_{\langle i,j \rangle} (m + \delta s_i)(m + \delta s_j) - \sum_{i=1}^N s_i \mu B \quad (676)$$

$$= -J \sum_{\langle i,j \rangle} [m^2 + m(\delta s_i + \delta s_j)] - J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta s_i \delta s_j - \sum_{i=1}^N s_i \mu B \quad (677)$$

Sievennetään tätä käyttämällä *koordinaatiolukua* z , joka kertoo kunkin spinin lähinaapurien lukumäärän; kuvan 2D mallissa $z = 4$.¹¹⁷ Esim.

$$\sum_{\langle i,j \rangle} m \delta s_i = \frac{1}{2} \sum_i z m \delta s_i , \quad (678)$$

117. 1D mallissa $z = 2$, 3D mallissa $z = 6$.

missä kerroin $1/2$ tarvitaan, koska spinpari i ja j tulee muuten kahteen kertaan, (i, j) ja (j, i) . Mikrotilan energia saadaan muotoon

$$E_s = -J \sum_i \left[\frac{1}{2} z m^2 + z m \delta s_i \right] - J \sum_{\langle i, j \rangle} \delta s_i \delta s_j - \sum_i s_i \mu B . \quad (679)$$

Sijoitetaan $\delta s_i := s_i - m$ takaisin toiseen termiin (se ei ole ongelmatermi),

$$E_s = JN \frac{1}{2} z m^2 - (\mu B + J z m) \sum_i s_i - J \sum_{\langle i, j \rangle} \delta s_i \delta s_j , \quad (680)$$

koska $\sum_i = N$. Tämä on vielä eksakti mikrotilan s energia. Termi $-J \sum_{\langle i, j \rangle} \delta s_i \delta s_j$ tekee ratkaisun vaikeaksi. Jospa se onkin niin pieni, että sen voi jättää pois?

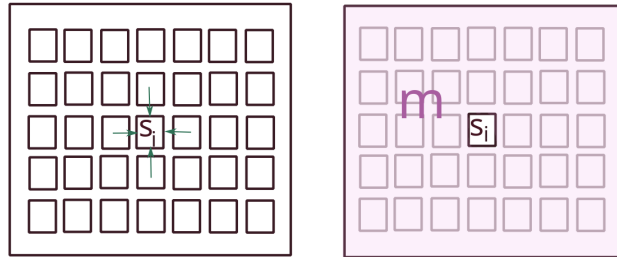
Keskimääräisen kentän approksimaatio (MF approksimaatio)

(*mean field (MF) approximation*)

Oletetaan, että

$$\delta s_i \delta s_j \approx 0 \quad , \quad \text{lähinaapurispinit } i, j . \quad (682)$$

Tässä oletetaan, etteivät lähinaapureiden spinien flukтуаatiot, eli poikkeamat odotusarvosta m , vaikuta toisiinsa. Toisin sanoen oletetaan, että spin s_i kokee ympäristössään vain spinin arvon m .



Spin-spin vuorovaikutus Keskimääräinen kenttä

Kukin spin tuntee ulkoisen kentän B ja muiden spinien *keskimäärin* aiheuttaman kentän; yhdessä nämä muodostavat ns. efektiivinen kentän,

$$B_{\text{ef}} := \mu B + J z m . \quad (684)$$

Tämä antaa perustelun nimelle “keskimääräisen kentän approksimaatio”.

Magnetoituman odotusarvo spiniä kohti m ratkaistaan **itsekonsistentisti** (*self-consistently*), eli “ratkaistaan m , joka tuottaa sellaisen efektiivisen kentän, joka tuottaa $m:n$ ”.

MF approksimaatiossa mikrotilojen energiat ovat

$$E_s^{\text{MF}} = \frac{Jzm^2N}{2} - B_{\text{ef}} \sum_i s_i , \quad (685)$$

ja partitiofunktion voi laskea suljetussa muodossa,

$$Z_{\text{MF}} = \sum_{\mathbf{s}} e^{-\beta E_s^{\text{MF}}} = e^{\beta \frac{Jzm^2N}{2}} \sum_{\mathbf{s}} e^{\beta B_{\text{ef}} \sum_i s_i} \quad (686)$$

$$= e^{\beta \frac{Jzm^2N}{2}} \sum_{s_1=-1}^1 e^{\beta B_{\text{ef}} s_1} \times \sum_{s_2=-1}^1 e^{\beta B_{\text{ef}} s_2} \dots \times \sum_{s_N=-1}^1 e^{\beta B_{\text{ef}} s_N} \quad (687)$$

$$= \left[e^{\beta \frac{Jzm^2}{2}} \sum_{s=-1}^1 e^{\beta B_{\text{ef}} s} \right]^N = \left[e^{\beta \frac{Jzm^2}{2}} [e^{\beta B_{\text{ef}}} + e^{-\beta B_{\text{ef}}}] \right]^N , \quad (688)$$

joten

$$Z_{\text{MF}} = \left[e^{\beta \frac{Jzm^2}{2}} 2 \cosh(\beta B_{\text{ef}}) \right]^N . \quad (689)$$

Spinit ovat riippumattomia, koska missään ei ole $s_i s_j$ termiä - tästä termistä eroonpääseminen on koko keskimääräisen kentän idea. Lasku on melkein sama kuin ideaalisella paramagneetilla, mutta kenttä on efektiivinen kenttä.

Helmholtzin vapaa energia on

$$F_{\text{MF}} = -k_B T \ln Z_{\text{MF}} = N \left[\frac{Jzm^2}{2} - k_B T [\ln(\cosh(\beta B_{\text{ef}})) + \ln 2] \right] . \quad (690)$$

Seuraavaksi on selvitettävä mikä m on. Termodynaamisessa tasapainossa Helmholtzin vapaa energia on minimissä (kanoninen joukko!),

$$\frac{\partial F_{\text{MF}}}{\partial m} \approx N \left[Jzm - \tanh(\beta B_{\text{ef}}) \frac{\partial B_{\text{ef}}}{\partial m} \right] = 0 , \quad (691)$$

ja koska $\frac{\partial B_{\text{ef}}}{\partial m} = Jz$, saadaan implisiittinen yhtälö

$$m = \tanh(\beta B_{\text{ef}}) = \tanh(\beta(Jzm + \mu B)) \quad (\text{MF approksimaatiossa}) . \quad (692)$$

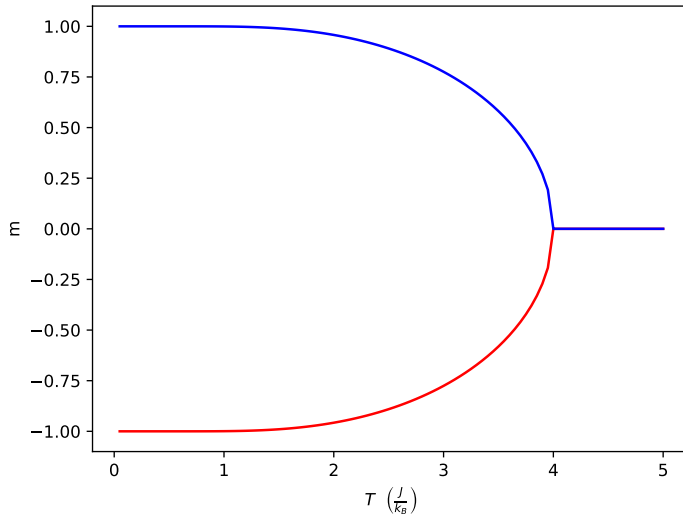
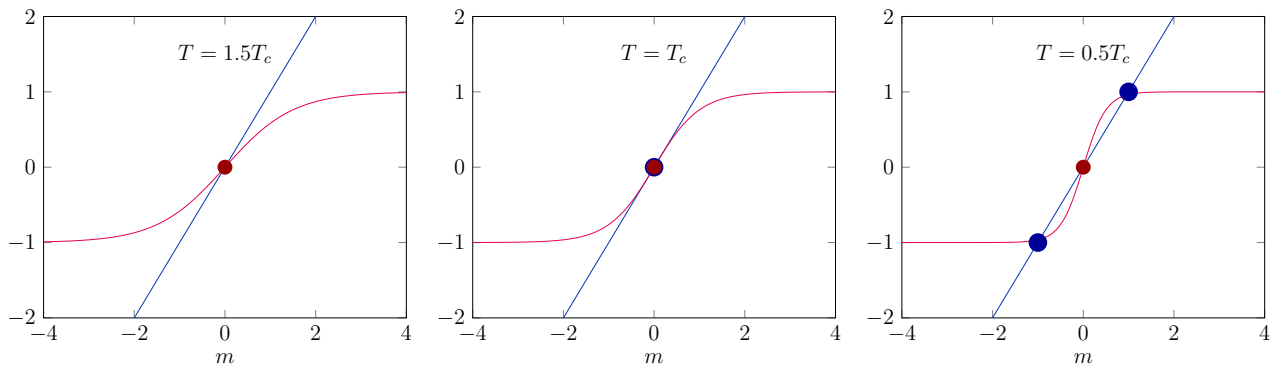
Haetaan kriittinen lämpötila T_c ilman ulkoista magneettikenttää ($B = 0$). Yhtälön

$$m = \tanh(\beta J z m) \quad (693)$$

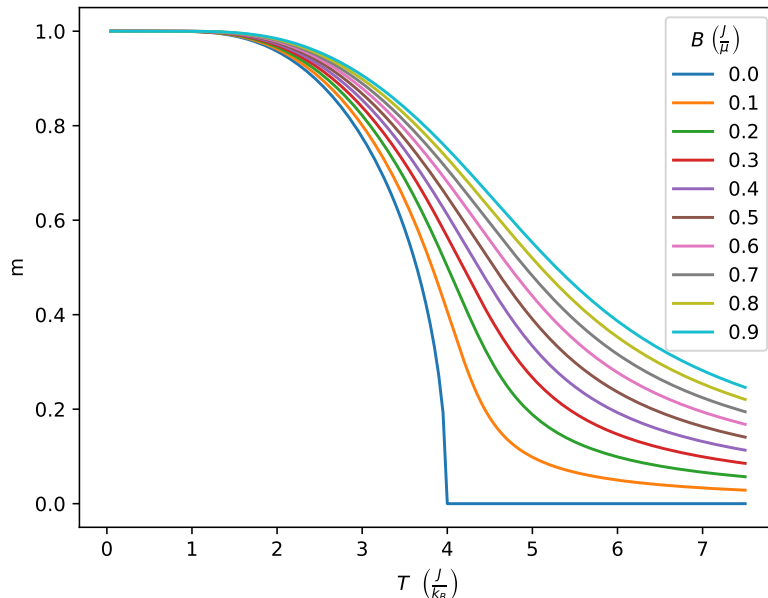
ratkaisujen määrä riippuu lämpötilasta:

- $T > T_c$: systeemi ei ole magnetoitunut, yksi ratkaisu $m = 0$ (F :n minimi).
- $T < T_c$: systeemi on magnetoitunut, kolme ratkaisua $m = 0$ (F :n paikallinen maksimi) ja $m = \pm m_o$ (F :n minimit).

Geometrisesti ratkaisut ovat kuvan käyrien $y = m$ ja $y = \tanh(\beta J z m)$ leikkauspisteet.



Hyvin matalassa lämpötilassa kaikki spinit asettuvat samaan suuntaan, mutta **ilman magneettikenttää ei kumpikaan suunta ole toista parempi**. Hiukan T_c :n alapuolella spinien enemmistö on sattumalta jompaankumpaan suunnan, ja tämä suunta pääsee voitolle lämpötilan edelleen laskiessa. Siksi vasemmassa kuvassa on kaksi ratkaisua kun $T < T_c$.

Magneitoituma B :n funktiona.

Kriittisessä lämpötilassa T_c ratkaisujen määrä muuttuu. Tämä tapahtuu, jos käyrien $y = m$ ja $y = \tanh(\beta J z m)$ tangentit ovat samat kohdassa $m = 0$, eli kun

$$1 = \left. \frac{\partial \tanh(\beta J z m)}{\partial m} \right|_{m=0} = \left. \frac{\beta J z}{\cosh(\beta J z m)} \right|_{m=0} = \frac{J z}{k_B T}, \text{ kun } T = T_c, \quad (694)$$

ja saadaan tulos (Huom: J ei ole Joule (J), vaan mallin parametri)

$$T_c = z \frac{J}{k_B} = 4 \frac{J}{k_B} \quad (2D \text{ malli, MF approksimaatio}). \quad (695)$$

Eksakti tulos on¹¹⁸

$$T_c = z \frac{J}{k_B} = \frac{2}{\ln(1 + \sqrt{2})} \approx 2,26912 \frac{J}{k_B} \quad (2D \text{ malli, eksakti tulos}). \quad (696)$$

Vaikka MF approksimaatio tuottaakin faasimuutoksen, se ei ennusta kriittistä lämpötilaa oikein. Syynä on se, että MF approksimaatio vähättelee fluktuaatioiden merkitystä ja yliarvioi systeemin kykyä järjestäytyä: MF approksimaatiossa laskettu faasimuutoslämpötila on liian korkea. Tilanne on sama 3D Isingin mallissa: MF approksimaatiossa $T_c = 6 \frac{J}{k_B}$, tarkka arvo on $T_c = 4,511 \frac{J}{k_B}$. Kaikesta huolimatta *MF approksimaatio on kvalitatiivisesti oikein 2D ja 3D Isingin mallille*. Yksiulotteiselle mallille MF approksimaatio meneekin sitten pahasti pieleen.

118. Hendrik Kramers ja Gregory Wannier ratkaisivat 2D Isingin mallin kriittisen lämpötilan v. 1941 (ks. Kramers-Wannier duality), jo ennen vuoden 1944 Lars Onsagerin täydellisempää ratkaisua.

5.4.3 1D Isingin Malli: Tarkka Ratkaisu (Vapaaehtoista lisäluettavaa)

MF approksimaatio ennustaa faasimuutoksen tapahtuvan lämpötilassa $T_c = 2\frac{J}{k_B}$, mutta Ernst Isingin löytämä eksakti ratkaisu ei sisällä faasimuutosta: *MF approksimaatio on kvalitatiivisesti väärin 1D Isingin mallille*. 1D Isingin malli on helppo ratkaista eksaktisti, kun spinejä käsittelee parittain.

Jos ulkoista kenttää ei ole, on N -mittaisen spinketjun partitiofunktio

$$Z = \sum_{s_1=-1}^1 \sum_{s_2=-1}^1 \dots \sum_{s_N=-1}^1 e^{\beta J \sum_{(i,j)} s_i s_j} = 2^N [\cosh(\beta J)]^{N-1} . \quad (697)$$

Merkitään N mittaisen ketjun partitiofunktioita Z_N ,

$$\begin{aligned} Z := Z_N &= \sum_{s_1=-1}^1 \sum_{s_2=-1}^1 \dots \sum_{s_N=-1}^1 e^{\beta J (s_1 s_2 + s_2 s_3 + \dots + s_{N-1} s_N)} \\ &= \sum_{s_1=-1}^1 \sum_{s_2=-1}^1 \dots \sum_{s_{N-1}=-1}^1 e^{\beta J s_1 s_2} e^{\beta J s_2 s_3} \dots e^{-\beta J s_{N-3}} e^{\beta J s_{N-2} s_{N-1}} [e^{\beta J s_{N-1}} + e^{-\beta J s_{N-1}}] \\ &= \sum_{s_1=-1}^1 \sum_{s_2=-1}^1 \dots \sum_{s_{N-2}=-1}^1 e^{\beta J s_1 s_2} e^{\beta J s_2 s_3} \dots e^{-\beta J s_{N-3}} [e^{\beta J s_{N-2}} [e^{\beta J} + e^{-\beta J}] + e^{-\beta J s_{N-2}} [e^{-\beta J} + e^{\beta J}]] \\ &= \underbrace{\sum_{s_1=-1}^1 \sum_{s_2=-1}^1 \dots \sum_{s_{N-2}=-1}^1 e^{\beta J s_1 s_2} e^{\beta J s_2 s_3} \dots e^{-\beta J s_{N-3}} [e^{\beta J s_{N-2}} + e^{-\beta J s_{N-2}}]}_{Z_{N-1}} [e^{\beta J} + e^{-\beta J}] \\ &= \sum_{s_1=-1}^1 [e^{\beta J} + e^{-\beta J}]^{N-1} = 2 [e^{\beta J} + e^{-\beta J}]^{N-1} = 2^N [\cosh(\beta J)]^{N-1} . \end{aligned}$$

Tyylikkäämmin summan saa laskettua ns. dualiteettimuunnoksen avulla. Määritellään

$$\tau_1 = s_1, \tau_2 = s_1 s_2, \dots, \tau_N = s_1 s_2 \dots s_N , \quad (698)$$

jonka käänteismuunnos on ($1/s_i = s_i$, koska $1/1 = 1$ ja $1/(-1) = -1$)

$$s_1 = \tau_1, s_2 = \tau_2/s_1 = \tau_1 \tau_2, \dots, s_N = \tau_1 \tau_2 \dots \tau_N . \quad (699)$$

Lisäksi $\tau_i = \pm 1$, joten

$$Z = \sum_{\tau_1 \dots \tau_N} e^{\beta J (\tau_2 + \dots + \tau_N)} = \left(\sum_{\tau_1} \right) \left(\sum_{\tau_2} e^{\beta J \tau_2} \right) \dots \left(\sum_{\tau_N} e^{\beta J \tau_N} \right) = 2 [e^{\beta J} + e^{-\beta J}]^{N-1} .$$

Vapaa energia on

$$F = -k_B T \left[N \ln 2 + (N-1) \ln \cosh(\beta J) \right] = -N k_B T \ln 2 \cosh(\beta J) + k_B T \ln \cosh(\beta J) \quad (700)$$

$$= -N k_B T \ln[2 \cosh(\beta J)] , \quad (701)$$

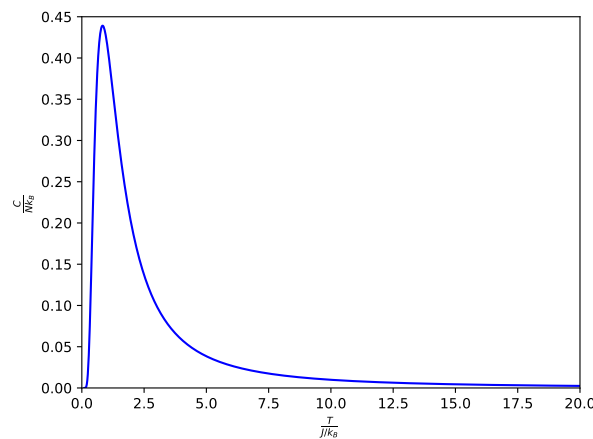
termodynaamisella rajalla $N \gg 1$. Sisäenergia termodynaamisella rajalla on

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(2 [e^{\beta J} + e^{-\beta J}]^{N-1} \right) = -(N-1) J \frac{e^{\beta J} - e^{-\beta J}}{e^{\beta J} + e^{-\beta J}} = -N J \tanh(\beta J) , \quad (702)$$

ja lämpökapasiteetti on

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B \left(\frac{\beta J}{\cosh(\beta J)} \right)^2 . \quad (703)$$

Lämpökapasiteetti on jatkuva funktio ja sen kaikki derivaatta ovat jatkuvia kaikissa lämpötiloissa (ks. kuva), joten 1D Isingin mallissa ei ole faasimuutosta.



Faasimuutoksen olemassaoloa voi tarkastella myös laskemalla spin-spin korrelaatio etäisyyden funktiona. Annan tässä vain tuloksen,¹¹⁹

$$\langle s_i s_{i+k} \rangle := \frac{1}{Z} \sum_{s_1 \dots s_N} s_i s_{i+k} e^{\beta J (s_1 s_2 + \dots + s_{N-1} s_N)} = \tanh^k(\beta J) = \left[\frac{e^{\beta J} - e^{-\beta J}}{e^{\beta J} + e^{-\beta J}} \right]^k , \quad (704)$$

joten spin-spin korrelaatio katoaa aina eksponentiaalisesti etäisyyden kasvaessa.

Johtopäätös 1D Isingin mallista: ei järjestystä, ei faasimuutosta.

119. Koska $s_n s_n = 1 \forall n$, voit kirjoittaa $s_i s_{i+k} = (s_i s_{i+1})(s_{i+1} s_{i+2}) \dots (s_{i+k-1} s_{i+k}) = \tau_{i+1} \tau_{i+2} \dots \tau_{i+k+1}$ käyttäen aiemmin mainittua dualiteettimuunnosta. Summan saa siistiin, helposti laskettavaan muotoon.

Magneettikentän vaikutuskin on vielä kohtuullisella vaivalla laskettavissa, mutten käy sitä läpi näissä luennoissa. Magneettikenttä on helpoin ottaa mukaan spinrenkaaseen; lopussa otetaan raja $N \rightarrow \infty$, joten periodisuudella ei ole merkitystä. Edellisestä laskusta opimme, että spinrit kannattaa järjestää pareittain. Mikrotilan energia on

$$E_s = -J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} - \frac{\mu B}{2} \sum_{i=1}^N (s_i + s_{i+1}) = - \sum_{i=1}^N \left[J s_i s_{i+1} + \frac{\mu B}{2} (s_i + s_{i+1}) \right], \quad (705)$$

missä $s_{N+1} := s_1$, koska kyse on renkaasta. Partitiofunktio on

$$Z = \sum_{s_1, \dots, s_N} e^{\beta \sum_{i=1}^N [J s_i s_{i+1} + \frac{\mu B}{2} (s_i + s_{i+1})]} = \sum_{s_1, \dots, s_N} \prod_{i=1}^N e^{\beta [J s_i s_{i+1} + \frac{\mu B}{2} (s_i + s_{i+1})]} \quad (706)$$

Spinrit saavat arvot -1 ja $+1$, joten tulossa samankaltaisia termejä, joita voi merkitä $\mathcal{T}(s_i, s_{i+1})$:

$$\mathcal{T}(1, 1) = e^{\beta(J+\mu B)} \quad \mathcal{T}(1, -1) = e^{\beta(-J)} \quad (707)$$

$$\mathcal{T}(-1, 1) = e^{\beta(-J)} \quad \mathcal{T}(-1, -1) = e^{\beta(J-\mu B)}, \quad (708)$$

joten näistä saa 2×2 siirtomatriisin (*transfer matrix*)

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+\mu B)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-\mu B)} \end{pmatrix}, \quad (709)$$

joka "siirtää" spinien korrelaatiota ketjussa yhden askeleen. Partitiofunktio on

$$Z = \sum_{s_1, \dots, s_N} \mathcal{T}(s_1, s_2) \mathcal{T}(s_2, s_3) \dots \mathcal{T}(s_N, s_1). \quad (710)$$

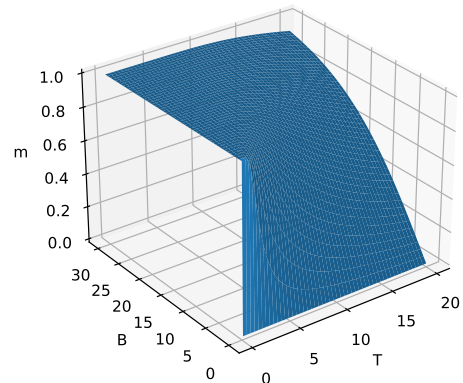
Tämä on N :n siirtomatriisin tulo, ¹²⁰ josta lopuksi otetaan jälki, eli

$$Z = \text{Tr} [\mathcal{T}^N]. \quad (711)$$

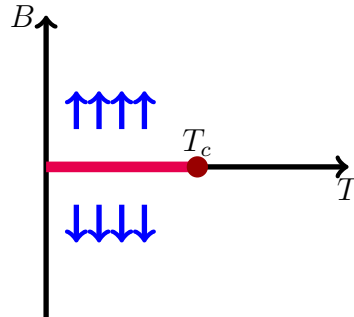
Pikku laskun jälkeen saa magnetoitumaksi

$$m = \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\sqrt{\cosh^2(\beta\mu B) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)}}. \quad (712)$$

Rajalla $B \rightarrow 0$ on $m = 0$, eikä spontaania magnetoitumaa synny 1D systeemisä missään lämpötilassa. Matalassa lämpötilassa magnetoituma kasvaa täyteen arvoon $m = 1$ jo pienillä magneettikentän B arvoilla, kun taas korkeammassa lämpötilassa tarvitaan suurempi B magnetoimaan spinejä (ks. kuva).



120. Matriiseille A , B ja C yhtälö $C = AB$ tarkoittaa elementteittäin $C_{ij} = \sum_k A_{ik} B_{kj}$.

5.5 Isingin Mallin Faasimuutos (B, T) -Tasossa

Kuvassa on Isingin mallin koeksistenttikäyrä, joka on yleinen kaikille magneettisille systeemeille. Faasimuutos kun $B = 0$ lämpötilassa T_c on ns. **Curie-piste**; Curie-pisteen alapuolella aineessa on spontaani magnetoituma, joka katoaa Curie-pisteen yläpuolella: ferromagnetismi häviää Curie-pisteen yläpuolella olevissa lämpötiloissa.¹²¹

Kun $T = 0$ tarvitaan äärellinen määrä energiaa kääntämään kaikki spinin osoittamaan toiseen suuntaan. Systeemillä on siis *latentti lämpö* ja faasimuutos on 1. kertalukua.

Lähestyttäessä kriittistä pistettä $T = T_c$ matalammista lämpötiloista päin energiaero kuvan punaisen viivan ylä- ja alapuolen välillä kutistuu ja latentti lämpö pienenee. Lopulta lämpötilassa $T = T_c$ tullaan *jatkuvaan faasimuutokseen*. Kohdassa $B = 0, T = T_c$ on magnetoituma

$$M = \frac{\partial F}{\partial B} \quad (713)$$

jatkuva, sen sijaan toinen derivaatta

$$\frac{\partial M}{\partial B} = \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \quad (714)$$

on epäjatkuva.

121. Fe: 770 °C, Ni: 354 °C.

5.5.1 Kriittinen Käyttäytyminen Keskimääräisen Kentän Approksimaatiossa

Tutkitaan vielä magnetoituman käyttäytymistä kriittisen lämpötilan lähellä MF approksimaatiossa. Toisin sanoen, tutkitaan miten kahteen haaraan jakautuva $m(T)$ -käyrä käyttäytyy lämpötilan $T = T_c$ lähellä. Sijoitetaan MF approksimaatiolla saatu T_c kaavaan (692),

$$m = \tanh\left(m \frac{T_c}{T}\right). \quad (715)$$

Käyrä $m(T)$ on jatkuva, ja $m(T_c) = 0$. Käytetään Taylorin sarjaa

$$\tanh(x) = x - \frac{x^3}{3} + \dots, \quad (716)$$

jonka avulla implisiittinen yhtälö on (tästä näkee miksi x^3 termi otettiin mukaan)

$$m = m \frac{T_c}{T} - \frac{1}{3} m^3 \left(\frac{T_c}{T}\right)^3, \quad (717)$$

jonka ratkaisut ovat $m = 0$ tai

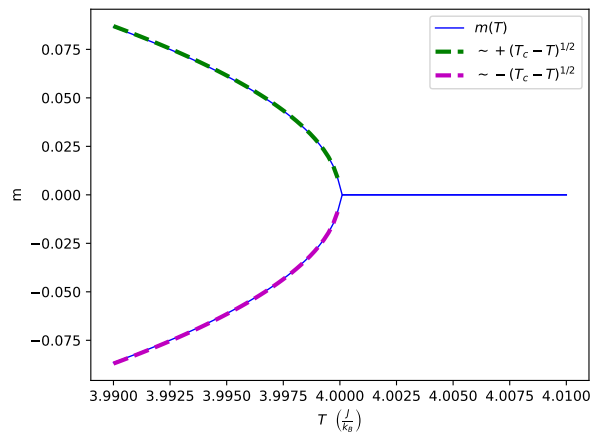
$$m^2 = 3 \left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \left(\frac{T_c}{T} - 1\right) = \frac{3}{T_c^3} T^2 (T_c - T) \approx \frac{3}{T_c} (T_c - T) \quad (718)$$

$$\Leftrightarrow m \approx \pm \sqrt{\frac{3}{T_c}} (T_c - T)^{1/2} \approx \pm 0,866 (T_c - T)^{1/2}. \quad (719)$$

Oleellisinta tuloksessa on eksponentin arvo (merkki \sim tarkoittaa “käyttäytyy kuten”),

$$m = 0, \text{ kun } T > T_c \quad (720)$$

$$m \sim \pm (T_c - T)^{1/2}, \text{ kun } T \rightarrow T_c^- \quad (\text{MF approksimaatio}). \quad (721)$$



MF-ratkaisu $m = m(T)$ ja käyrät $m = \pm 0,866(T_c - T)^{1/2}$ kriittisen pisteen lähellä.

- Jos rajapinta lisää Helmholtzin vapaata energiaa ($\Delta F > 0$), niitä ei termodynaamisessa tasapainossa ole. Rajapinta ei ole termodynaamisesti stabiili, ja spinrit pyrkivät järjestäytymään samaan suuntaan.
- Jos rajapinta laskee Helmholtzin vapaata energiaa ($\Delta F < 0$), niitä on termodynaamisessa tasapainossa mahdollisimman paljon. Rajapinta on termodynaamisesti stabiili, ja spinjärjestys katoaa.

Faasimuutos tapahtuu, jos

$$\Delta F(T_c) = 0 \quad \text{äärellisessä lämpötilassa } T_c . \quad (726)$$

Monellako tavalla L -mittainen rajapinta voi syntyä? Vuoden 1936 artikkelissa Peierls tyytyi osoittamaan, että vastoin aiempia oletuksia 2D Isingin mallissa tapahtuu faasimuutos. Tullessaan johonkin kulmaan rajapinnan seuraava segmentti voisi periaatteessa mennä neljään suuntaan, ylös, alas, oikealle, tai vasemmalle. Tämä on rajoittamaton satunnaiskävely ruutujen reunoja pitkin yllä kuvatussa ruudukossa. Peierls asetti viisi lisäehtoa, joiden mukaan rajapinnan täytyy rakentua:

1. A boundary must either return to its starting point, or end on an edge.
2. It passes through none of its points more than once.
3. Not more than two boundaries can pass through any one point and, if there are two, the two steps adjoining the point on one boundary must be different from those on the other.
4. No part of a boundary can lie outside the array of magnets.
5. If two boundaries have two common points, it makes no physical difference which of the two branches between these points is ascribed to either boundary. Thus the same arrangement of magnets can be described by different sets of boundaries, i.e. different sets of successions, of which only one has to be counted.

Seuraavaksi Peierls teki jotain hyvin älykäästä:

We shall, however, *disregard* the conditions (1)-(5). In this way we count successions which in reality do not correspond to possible boundaries and thus we overestimate the number of boundaries.

Peierls siis päätyi *yliarvioimaan* entropian, eli yliarvioimaan 2D hilan haluttomuuden tehdä faasimuutos. Koska ehdoitta tehdyssä rajapinnassa voi valita neljä suuntaa, niin $\Omega(L) = 4^L$, ja faasimuutoslämpötilan alaraja on

$$0 = \Delta F(T_c) \geq 2LJ - k_B T_c \ln(4^L) \Leftrightarrow T_c \geq \frac{2}{\ln 4} \frac{J}{k_B} \approx 1,4427 \frac{J}{k_B} . \quad (727)$$

Tämä riittää todistamaan faasimuutoksen olemassaolon: entropia pyrkii estämään faasimuutoksen ja käytimme arviossa liian suurta entropiaa.

Parannellaan arviota. Ensimmäisen suunnan voi valita neljästä vaihtoehdosta, toisen vain kolmesta, koska muuten palattaisiin omia jälkiä takaisin. Tämä pätee jokaisessa myöhemmässäkin

suunnanvalinnassa, lisäksi jokin suunta voi törmätä jo tehtyihin rajapintoihin, joten rajapintoja on enintään $\Omega(L) \leq 4 \cdot 3^{L-1}$. Tästä seuraa

$$T_c \geq \frac{2}{\ln 3} \frac{J}{k_B} \approx 1,820\,46 \frac{J}{k_B} . \quad (728)$$

Samaan tulokseen pääsee myös pääättelemällä, että L -mittainen suljettu rajapinta mahtuu L^2 kokoiseen lokeroon, ja kussakin rajapinnan käänteessä on kolme mahdollista suuntaa valittavana: $\Omega(L) \leq L^2 3^L$.

Yleisesti voidaan osoittaa, että $2^L \leq \Omega(L) \leq 3^L$, joten

$$\frac{2}{\ln 3} \frac{J}{k_B} \leq T_c \leq \frac{2}{\ln 2} \frac{J}{k_B} \Leftrightarrow 1,820\,47 \frac{J}{k_B} \leq T_c \leq 2,8853 \frac{J}{k_B} , \quad (729)$$

Tämä on paljon lähempänä eksaktia tulosta ($T_c = 2,269 \frac{J}{k_B}$) kuin keskimääräisen kentän approksimaation tulos ($T_c^{\text{MF}} = 4,0 \frac{J}{k_B}$). Oleellista on, että sisäenergia ja entropia skaalautuvat molemmat kuten L .

Entä jos dimensioita on vain yksi? Jos spinketjussa on $N + 1$ spiniä,¹²² niin yhden rajapinnan lisääminen kasvattaa energiaa vaatimattoman määrän $\Delta E = 2J$. Samalla entropia kasvaa valtavasti, koska rajapinnan voi panna N kohtaan,

$$\Delta S = k_B \ln N . \quad (730)$$

Helmholtzin vapaan energian muutos yhden rajapinnan lisäämisessä on

$$\Delta F = 2J - k_B T \ln N . \quad (731)$$

Kun ketju pitenee, niin N kasvaa, ja F on yhä negatiivisempi, joten spinketjun rajapintojen määrä pyrkii kasvamaan. Tämän seurauksena mitään spinjärjestystä ei synny missään lämpötilassa, joten *1D Isingin mallissa ei ole faasimuutosta*. Entropia voittaa aina.

122. Tämä on joinakin vuosina demotehtävä.

5.5.3 Isingin malli ja universaalisuus

Isingin malli vaikuttaa yksinkertaisuudessaan hyvin teoreettiselta, mutta sen tuottamien tulosten ja mittaustulosten vertailu on osoittanut mallin ällistyttävän hyväksi. Mallin ja todellisuuden vastaavuus paranee lisää, kun mukaan otetaan kytkentä lähinaapurien lisäksi myös seuraaviin naapureihin.

Isingin mallista on laskettu arvot **kriittisille eksponenteille** (*critical exponents*); nämä kuvaavat miten jokin ominaisuus käyttäytyy kriittisen pisteen lähellä, esim. ominaislämpö

$$c \sim (T/T_c)^{-\alpha} \quad , \quad \alpha \approx 0.1096(5) \quad . \quad (732)$$

Jos eri aineiden kriittiset eksponentit ovat samat, ne kuuluvat samaan **universaalisuusluokkaan** (*universality class*). Taustalla on Wilsonin renormalisaatioteoria, jonka mukaan (Wegner ja Kadanoff) kriittisen pisteen lähellä on olemassa vain rajallinen joukko kiinteitä pisteitä, joten aineet voi luokitella niiden mukaan. Karkeasti ottaen, aineiden yksityiskohtaiset ominaisuudet pyyhkiytyvät pois kriittisen pisteen lähellä, ja siksi monet aineet käyttäytyvät samalla tavalla.

Ising mallin universaalisuusluokka:

- Ferromagneetit, joilla on energeettisesti edullinen spontaanin magnetoitumisen suunta (*easy axes*)
- Monet neste-kaasu faasimuutokset
- Kokeellinen tulos Back *et al.* (1995) kuvassa alla.¹²³

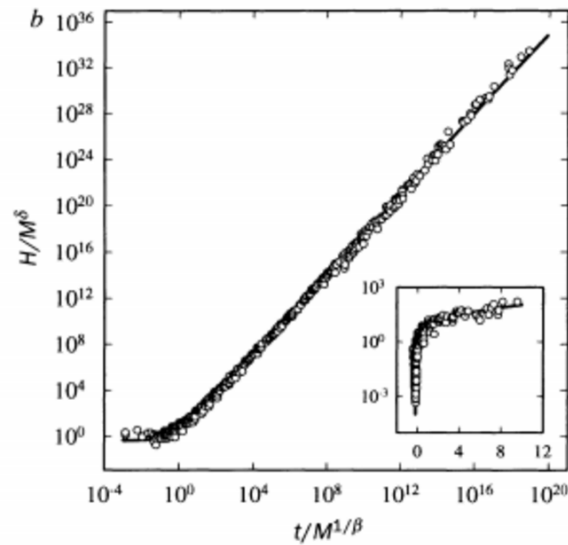
...scaling behaviour of thermodynamic variables predicted by the universality hypothesis holds over 18 orders of magnitude. We show that the equation of state of a two-dimensional system (an atomic layer of ferromagnetic iron deposited on a non-magnetic substrate) closely follows the behaviour of the two-dimensional Ising model - the first and most elementary statistical model of a macroscopic system with short-range interactions.

Toinen yleinen on

XY-mallin universaalisuusluokka:

- Magneetit joilla on energeettisesti edullinen spontaanin magnetoitumisen taso
- Faasimuutos normaalista nesteestä supranesteeksi
- 2-ulotteisen systeemin faasimuutos kiinteästä aineesta nesteeksi

123. C. H. Back, Ch. Würsch, A. Vaterlaus, U. Ramsperger, U. Maier, and D. Pescia, *Experimental confirmation of universality for a phase transition in two dimensions*, Nature, Vol. 378, 597–600 (1995).



Universaalisuus yli 18 kertaluvun.

Kolmen tavallisimman spinmallin lähisukulaisuus näkyy parhaiten kun spinin komponentti (x , y ja z) merkitään energiaan

$$E_s = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i^z s_j^z \quad \text{Ising} \quad (733)$$

$$E_s = -J \sum_{\langle i,j \rangle} [s_i^x s_j^y + s_i^y s_j^x] \quad \text{XY} \quad (734)$$

$$E_s = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = -J \sum_{\langle i,j \rangle} [s_i^x s_j^x + s_i^y s_j^y + s_i^z s_j^z] \quad \text{Heisenberg} \quad (735)$$

Kytkenän J voi olettaa myös paikkariippuvaksi, J_{ij} .

Lisätietoa: Ising malli ja NP kovat ongelmat

3D Isingin mallin ratkaiseminen on ongelmana ns. NP kova (*NP-hard, non-deterministic polynomial-time hard*, Francisco Baharona 1982). Nämä ovat erittäin vaikeasti ratkaistavia, kuten vastaava yksinkertainen kysymys: jos otetaan joukko kokonaislukuja, niin onko sen jonkin ei-tyhjän osajoukon summa nolla? NP kovuus on yksi syy siihen, miksi tyydymme ratkomaan Isingin mallia Monte Carlo laskennalla.

5.5.4 Isingin mallin simulointi

Jos spinejä on N , on tiloja 2^N kappaletta. Vaikka yhden tilan käsittely kestäisi kuinka lyhyen aikaa, veisi se jo pienelläkin systeemillä paljon maailmankaikkeuden ikää pitemmän ajan.

Mallia voi kuitenkin simuloida Monte Carlo menetelmällä. Otetaan B ja T simulaation parametreiksi ja simuloidaan spinhilaa vakiolämpötilassa ja vakiomagneettikentässä. Kuten edellä, merkitään spinkonfiguraatiota $\mathbf{s} = \{s_1, s_2, \dots, s_N\}$. Simulaation tehtävä on tuottaa mikrotiloja $E_{\mathbf{s}}$ niin, että niiden *asymptoottinen todennäköisyysjakauma* on Boltzmannin jakauma, eli

$$p_{\mathbf{s}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\mathbf{s}}} . \quad (736)$$

Kun ensimmäinen mikrotila \mathbf{s} on tuotettu, niin se kuvaa vasta todennäköisyysjakaumaa, missä tämän mikrotilan todennäköisyys on yksi ja muiden nolla. Seuraava mikrotila levittää jakaumaa hiukan, nyt siinä on kaksi piikkiä. Jos tätä jatkettaisiin loputtomiin - ja jos simulaatio on kunnossa - niin lopulta pitäisi saada asymptoottisesti yllä mainittu Boltzmannin jakauma.

Simulointiin käytetään **Metropolis-algoritmia** ¹²⁴:

1. Arvotaan alkutilan spinin \mathbf{s}_0 ja lasketaan mikrotilan energia E_0
2. Kokeillaan kääntää yhtä tai useampia spinejä, saadaan tila \mathbf{s}_1 . Lasketaan mikrotilan energia E_1 ja muutos,

$$\Delta E := E_1 - E_0 \quad (738)$$

3. Hyväksytään muutos todennäköisyydellä $\min\{1, e^{-\beta\Delta E}\}$:
 - Energiaa alentava muutos hyväksytään aina
 - Energiaa kasvattava muutos hyväksytään todennäköisyydellä $e^{-\beta\Delta E}$:
 - Arvotaan satunnaisluku $r \in U[0, 1]$ (tasan jakautunut välillä 0-1)
 - Jos $e^{-\beta\Delta E} > r$, niin muutos hyväksytään ja asetetaan $s_0 = s_1$, muulloin muutos hylätään ja pidetään vanha tila s_0 .
4. Jos lämmittely on tehty, mitataan tilasta s_0 kaikki haluttava ja lasketaan välillä keskiarvoja.
5. Jos halutaan tarkempi tulos, palataan kohtaan 2.

Simulaatiosta mitattu keskiarvo = keskiarvo Boltzmannin jakauman yli.

Algoritmi tuottaa mikrotiloja **Markovin ketjuna** (*Markov chain*), seuraava tila saadaan aina muutoksella edelliseen tilaan ja hyväksymällä tai hylkäämällä muutos perustuen *vain* näihin

124. N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, and E. Teller, *Equations of state calculations by fast computing machines*. J. Chem. Phys. 21 , 1087–1091 (1953). Itse asiassa Metropolis-algoritmi toimii mielivaltaiselle todennäköisyysjakaumalle, ei vain Boltzmannin jakaumalle.

kahteen tilaan. Markovin ketju ei muista varhempaa historiaa. Tällaisen ketjun hyvä puoli on se, että Boltzmannin jakauman tuottamiseksi tehdään vain vertailuja peräkkäisten tilojen todennäköisyyksien välillä,

$$\frac{P_{\text{uusi}}}{P_{\text{vanha}}} = \frac{p_1}{p_0} = \frac{\frac{1}{Z}e^{-\beta E_1}}{\frac{1}{Z}e^{-\beta E_0}} = \frac{e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_0}} = e^{-\beta \Delta E}, \quad (739)$$

joten *partitiofunktio supistuu, eikä sitä tarvitse tietää*. Tämä on oleellinen helpotus, sillä jos simulaatioon tarvittaisiin Z , niin simulointi ei maksaisi vaivaa, koko termodynamiikkahan olisi jo tiedossa! Tämä ominaisuus pätee yleisemminkin, mm. variaatio Monte Carlo-menetelmä (VMC) tuottaa mikrotiloja aaltofunktion neliöstä, vaikka kyseistä aaltofunktiota ei kyettäisi kukaan normittamaan; riittää että aaltofunktion normi on olemassa ja se on äärellinen.

Simulaatiossa on kaksi ongelmakohtaa, joista ensimmäinen on työläämpi korjata:

- Äärellisen systeemin tulos ei tuota yhtä terävää faasimuutosta kuin ääretön systeemi eli termodynaaminen raja. Termodynaamista rajaa voi arvioida laskemalla tulos usealla spinhilan koolla ja ekstrapoloimalla $N \rightarrow \infty$ rajalle. Tässä auttaa suuresti, jos suureen skaalautuminen N :n funktiona on tunnettu tai oletettu.
- Monte Carlo simulaation keskiarvo on luotettava vain, jos sen aikana ehditään käydä läpi *edustava otos mahdollisista mikrotiloista*. Pelkkä simulaatioajan pidentäminen ei yksin riitä. Yksinkertaisin Ising-koodi käy järjestyksessä läpi kaikki spinin ja ehdottaa kunkin kääntämistä. Hieman kriittisen lämpötilan alapuolella hilaan syntyy spin-rakenteita, jotka muuttuvat hyvin hitaasti yksinkertaisen simulaation kuluessa. Tämä on ns. **kriittinen hidastuminen** (*critical slowing down*). Parempi onkin käänellä kokonaisia spinsaarekkeitä käyttäen **klusterialgoritmeja** (*cluster algorithms*), esim. Swendsen-Wang ja Wolff. Näillä päästään erittäin tarkkoihin tuloksiin mielekkäässä laskenta-ajassa.

Lämpökapasiteetin määrittämisen simulaatiosta voi tehdä kahdella tavalla:

- Kootaan energian arvoista $U = \langle E \rangle$ monilla lämpötilan arvoilla, sovitetaan pisteisiin sileä funktio $U(T)$, ja lasketaan siitä $C := C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$. Mitatuissa pisteissä on stokastista virhettä, joka vaikuttaa derivaatan tarkkuuteen.
- Mittaamalla energian lisäksi energian neliön arvoa vakiolämpötilassa T saadaan selville $\langle E \rangle$ ja $\langle E^2 \rangle$, joista saa laskettua lämpökapasiteetin energian fluktuaatioiden kaavasta¹²⁵

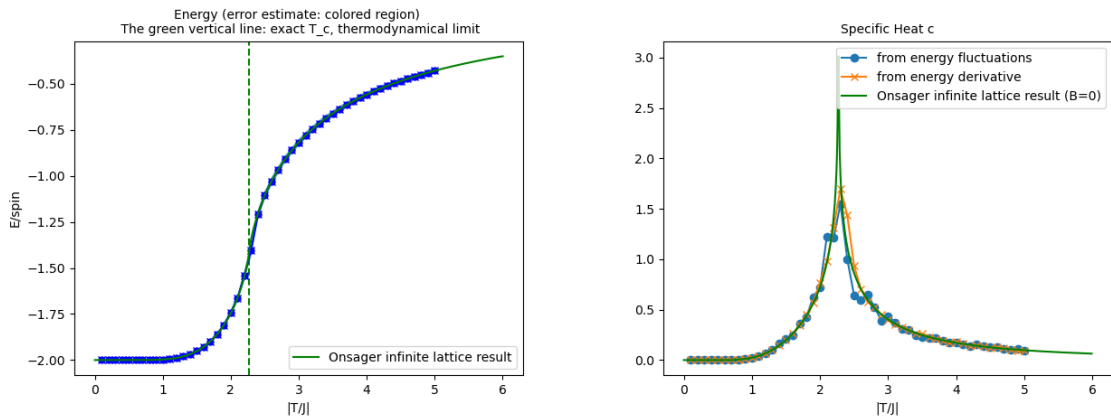
$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2). \quad (740)$$

Toistetaan mittaukset niissä lämpötiloissa, joissa C_V halutaan selvittää.

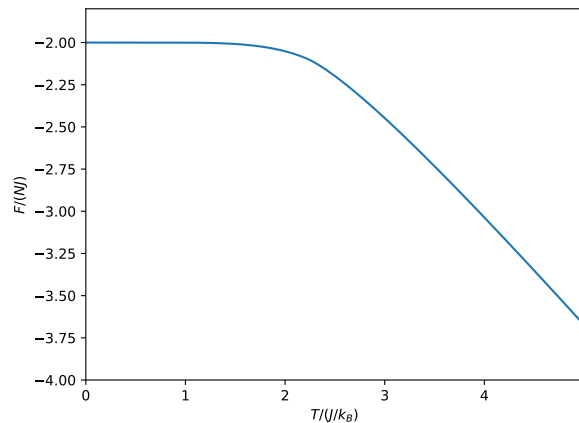
125. Kirjoita $U := \langle E \rangle = Z^{-1} \sum_i e^{-\beta E_i} E_i$, laske $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$, ja sievennä tulos käyttäen $\langle E^2 \rangle = Z^{-1} \sum_i e^{-\beta E_i} E_i^2$.

5.6 2D Isingin Malli; Monte Carlo vs. Eksakti Tulos

Alla vertaillaan lyhyen MC-simulaation antamaa energiaa ja ominaislämpöä eksakteihin tuloksiin. Hilan koko on 100×100 , ja kussakin lämpötilassa on ajettu 1000 MC askelta. Ulkoinen kenttä $B = 0$.¹²⁶



Energia ja ominaislämpö, MC tulos 100×100 hilalle ja eksakti tulos äärettömälle systeemille.



Helmholtzin vapaa energia, eksakti tulos äärettömälle systeemille.

126. Python koodissa esim. `python3 ising.py 1 100 1000 50 0.1 0.1 50 0 0 1 0 0 2 .`

Lisätietoa: Isingin malli MF approksimaatiossa vs. Landaun teoria

Olen vertaillut Isingin mallia MF approksimaatiossa ja Landaun mallia kriittisen pisteen lähellä, joten on syytä katsoa mitä yhteistä niillä on. Kirjoitetaan molempien mallien kuvaus vapaasta energiasta samaan muotoon.

Isingin mallista MF approksimaatiolla saatu vapaa energia on (ks. yhtälö (690)),

$$F_{\text{MF}} = -k_B T \ln Z_{\text{MF}} = N \left[\frac{Jzm^2}{2} - k_B T [\ln(\cosh(\beta\mu B + \beta Jzm)) + \ln 2] \right]. \quad (741)$$

Landaun teoria on voimassa vain jos $B \approx 0$, ja kriittisen pisteen lähellä $m := \frac{M}{N} \approx 0$, joten vertailu helpottuu, jos Isingin mallin F_{MF} kehitetään sarjaksi kohdan $B = 0$ ympäristössä,

$$F_{\text{MF}} = N \left[\frac{Jzm^2}{2} - k_B T \ln 2 - k_B T \ln(\cosh(\beta Jmz) - \mu B \tanh(\beta Jmz)) \right], \quad (\mu B \ll J). \quad (742)$$

Kun $B = 0$, on termodynaamisessa tasapainossa $m = \tanh(\beta Jzm)$ (ks. (693)), joten

$$F_{\text{MF}} = N \left[\frac{Jzm^2}{2} - k_B T \ln 2 - k_B T \ln(\cosh(\beta Jmz) - \mu m B) \right]. \quad (743)$$

Kehitetään seuraavaksi $\ln(\cosh(\beta Jmz))$ sarjaksi kohdan $m = 0$ ympäristössä. Käytetään aputulosta

$$\ln(\cosh(x)) = \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{12}x^4 + \dots. \quad (744)$$

Sijoittamalla $k_B T_c = zJ$ saadaan vapaa energia muotoon

$$F_{\text{MF}} = N \left[-k_B T \ln 2 + \frac{1}{2}Jz(1 - \beta Jz)m^2 + \frac{1}{12\beta}(\beta Jz)^4 m^4 - \mu m B \right] \quad (745)$$

$$= -Nk_B T \ln 2 + \frac{k_B T_c}{2N} \frac{T - T_c}{T} M^2 + \frac{1}{12N^3} k_B T \left(\frac{T_c}{T} \right)^4 M^4 - \mu BM. \quad (746)$$

Kertoimia voi sieventää rajalla $T \approx T_c$,

$$\frac{T - T_c}{T} \approx \frac{T - T_c}{T_c}, \quad k_B T \left(\frac{T_c}{T} \right)^4 \approx k_B T_c, \quad (747)$$

joten

$$F_{\text{MF}} = -Nk_B T \ln 2 + \frac{k_B}{2N}(T - T_c)M^2 + \frac{k_B T_c}{12N^3}M^4 - \mu BM \quad \text{Ising} \quad (748)$$

$$F = a_0 + a_2(T - T_c)M^2 + a_4M^4 - \mu BM \quad \text{Landau} \quad (749)$$

Kertoimien *etumerkit* vastaavat toisiaan, joten (ainakin tilanteessa $\mu B \ll J$)

Isingin malli MF approksimaatiossa ja Landaun teoria ovat yhtenevät kriittisen pisteen lähellä.

Tämä viimeistään selittää sen, miksi molemmista saatiin samat kriittiset eksponentit.

Lisätietoa: Metropolis -algoritmin johto

Metropolis -algoritmi toimii **mielivaltaiselle todennäköisyysjakaumalle**. Oletetaan, että systeemillä on hyvin monta (mikro)tilaa x , ja tilan x statistinen paino on $\pi(x)$. Aloitetaan jostakin mahdollisesta tilasta x ja ehdotetaan uutta tilaa x' jne. (Markovin ketju $x, x', x'' \dots$). Jos ehdotus hyväksytään aina, on tilojen statistinen paino sama, eli vakio. Miten hyväksymistä pitää muuttaa, että statistinen paino on $\pi(x)$? Kuvataan tätä hyväksy/hylkää prosessia todennäköisyydellä $P(x'|x)$. Tasapainotilassa siirtymiä kuhunkin tilaan on yhtä monta kun tilasta pois, joten

$$\text{tilasta } x : \sum_{x'} P(x'|x)\pi(x) = \sum_{x'} P(x|x')\pi(x') \quad : \text{tilaan } x . \quad (750)$$

Riittää, kun löydämme *yhden* ratkaisun, helpoin on *detailed balance*-ehto:

$$P(x'|x)\pi(x) = P(x|x')\pi(x') \quad \forall x, x' , \quad (751)$$

eli

$$\frac{P(x'|x)}{P(x|x')} = \frac{\pi(x')}{\pi(x)} . \quad (752)$$

Tämä ei vielä riitä määräämään yksikäsitteistä $P(x|x')$. Detailed balance-ehdon toteuttaa mikä hyvänsä funktio f , jolle

$$P(x'|x) = f(\pi(x')/\pi(x)) \quad (753)$$

$$f(y)/f(1/y) = y \quad (754)$$

Metropolis-algoritmissa $f(y) = \min\{1, y\}$ eli

$$P(x'|x) = \min\left\{1, \frac{\pi(x')}{\pi(x)}\right\} . \quad (755)$$

Muitakin ratkaisuja löytyy, *heat bath* -algoritmissa $f(y) = y/(1+y)$, eli

$$P(x'|x) = \frac{\pi(x')}{\pi(x') + \pi(x)} . \quad (756)$$

6 Yhteenveto

Keskeisiä käsitteitä

Energia: TD1, siirtyminen lämpönä ja työnä.

- Kaasun kierrot PV -tasossa, ideaalikaasu

Entropia: TD2, määritelmä mikrotilojen avulla (Boltzmann).

- Entropian muutokset: sekoitusentropia, kaasuprosessit
- Mikrokanoninen lasku, laskujärjestys $U \rightarrow S \rightarrow T$ – kidevirheet

Lämpökylpy: Eristetystä kylpyyn; luonnollinen muuttuja $S \rightarrow T$.

- Käsitteet: Boltzmannin todennäköisyysjakauma, partitiofunktio, Gibbsin entropia

TD potentiaalit: Legendren muunnos.

- Potentiaali fysikaalisen tilanteen mukaan: U, F, H , tai G
- Maxwellin relaatiot, osittaisderivaattojen käsittelyn perusteet

Faasitransitiot: Järjestysparametri, tasapainoehto Gibbsin vapaan energian/kemiallisen potentiaalin yhtäsuuruutena.

- Isingin ja Landaun mallit
- Latentti lämpö, entropian muutos transitiossa
- Clausius-Clapeyron yhtälö ja sen soveltaminen koeksistenssikäyrän laskemiseen

Statistiset joukot (ensemble)

Statistinen joukko (ensemble) on kuviteltu kokoelma saman systeemin kopioita, kukin jossakin systeemille mahdollisessa tilassa.

Tärkeimmät:

- **Mikrokanoninen joukko:** U, N vakioita. Systeemi on suljettu, eikä vaihda energiaa eikä hiukkasia ympäristönsä kanssa. T on vakio ja sen määrää systeemin sisäinen dynamiikka.
- **Kanoninen joukko:** T, N vakioita, U fluktuoi. Systeemi vaihtaa energiaa ympäristönsä kanssa, joka on lämpökylpy.
- **Suurkanoninen joukko:** Kurssin B-osassa; T vakio, N ja U fluktuoivat. Systeemi on avoin ja vaihtaa energiaa ja hiukkasia ympäristönsä kanssa, joka on lämpö- ja hiukkaskylpy.

Prosessien luokittelu

Prosessit:

- **Adiabaattinen:** lämpöä ei siirry systeemin ja ympäristön välillä. Prosessi eristetyssä systeemissä.
- **Reversiibeli:** osien entropioiden muutosten summa on nolla, paluu täsmälleen vanhaan tilaan on mahdollinen. Entropiaa saa siirrellä, mutta sen kokonaismäärä ei muutu.
- **Irreversiibeli:** entropia kasvaa, paluuta täsmälleen vanhaan tasapainotilaan ei ole. Minkä tahansa *osasysteemin* voi palauttaa vanhaan tasapainotilaansa, mutta vain sen ympäristön entropian kustannuksella. Entropia voi pienentyä joissakin osissa vain jos se muualla kasvaa tätä enemmän.
- **Isentrooppinen:** entropia ei muutu. Jokainen reversiibeli ja adiabaattinen prosessi on myös isentrooppinen.

Entropian laskeminen

Termodynamiikassa:

Entropian muutos reversiibelissä prosessissa liittyy suoraan siirrettyyn lämpöön,

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev.}}}{T} . \quad (757)$$

Kaavaa voi käyttää, jos osasysteemien alku- ja lopputilan välille löytyy reversiibeli prosessi.

- Entropia on tilasuure, alku- ja lopputasapainotilan välinen entropiaero on yksikäsittäinen.

Esim. Laitetaan kaksi erilämpöistä kappaletta termiseen kontaktiin. Prosessi on irreversiibeli, mutta entropian muutoksen voi laskea käyttäen *kahta eri* reversiibeliä prosessia kunkin kappaleen alkutilasta sen lopputilaan.

Jos prosessi on irreversiibeli, niin

$$dS > \frac{\delta Q}{T} , \quad (758)$$

joten vaikka prosessissa ei siirtyisi lainkaan lämpöä, $\delta Q = 0$, silti entropia kasvaa. Entropian muutoksen voi tässä tapauksessa laskea 1. pääsäännöstä integroimalla,

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN . \quad (759)$$

Statistisessa mekaniikassa:

- 1) Suljettu systeemi eli mikrokanoninen joukko: Saavutettavien tilojen lukumäärästä eli statistisesta painosta Ω lasketaan Boltzmannin entropia $S = k_B \ln(\Omega)$.
- 2) Systeemi lämpökylvyssä eli kanoninen joukko: mikrotilojen todennäköisyyksistä p_i lasketaan Gibbsin entropia $S = -k_B \sum_i p_i \ln(p_i)$.

Boltzmannin jakauma

Mikrotilan i todennäköisyys termodynaamisessa tasapainossa on

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T}, \quad (760)$$

missä E_i on mikrotilan i energia ja normitus on partitiofunktio

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (761)$$

Mitä korkeampi lämpötila, sitä todennäköisemmin systeemi on suuren energian mikrotilassa. Hyvin matalassa lämpötilassa systeemi on suurella todennäköisyydellä perustilassa.

”Korkea” tai ”matala” lämpötila on ajateltava mikrotilojen energioiden suhteen. Energiaero 1 eV (elektronivoltti) vastaa lämpötilaa $T \approx 11600$ K.

Työn ja lämmön merkkisopimus

- Jos työ $W < 0$ niin systeemi tekee työtä
- Jos lämpö $Q < 0$ niin systeemistä siirtyy lämpöä

Tärkeintä on olla konsistentti koko laskun ajan. Tällä sopimuksella

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV. \quad (762)$$

Tarkistus: laajeneva kaasu tekee työtä. Koska $\delta W = -PdV$, paine $P > 0$ ja kaasu laajenee $dV > 0 \Rightarrow \delta W < 0$ OK.

Yleispätevä muistisääntö:
Jos systeemi tekee työtä, sen sisäenergia pienenee

Partitiofunktiosta saadaan termodynamiikka

Jos systeemin energiatilat tunnetaan, voidaan partitiofunktio (periaatteessa) laskea,

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad \beta \equiv 1/(k_B T), \quad (763)$$

ja tästä Helmholtzin vapaa energia ja sisäenergia

$$F = -k_B T \ln Z \quad (764)$$

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}. \quad (765)$$

Näistä saadaan entropia ($F = U - TS$),

$$S = \frac{U - F}{T} . \quad (766)$$

Entropian saa myös suoraan F :stä. Jos termodynaamiset muuttujat ovat (P, V, T) saadaan paine **tilayhtälöstä**

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T , \quad (767)$$

Jos taas termodynaamiset muuttujat ovat magnetoituma ja magneettikenttä, (M, B, T) , saadaan magnetoituma yhtälöstä

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T , \quad (768)$$

ja tämä on magneettisen aineen tilayhtälö.