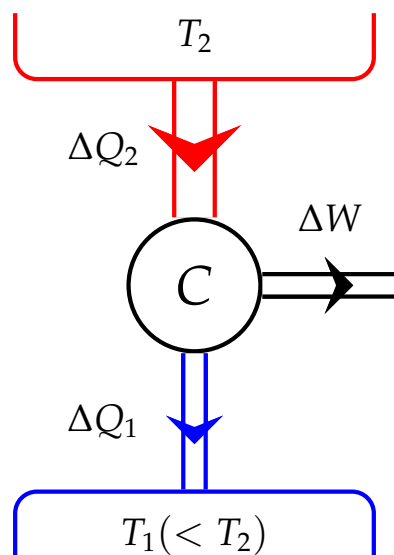


Termofysiikan perusteet

Ismo Napari ja Hanna Vehkamäki



Helsingin yliopisto, 2013

(Päivitetty 18. joulukuuta 2013)

Sisältö

1 Johdanto	1
1.1 Termofysiikan osa-alueet	1
1.2 Termodynamiikan käsitteistöä (1.3)	2
1.3 Ideaalikaasun tilanyhtälö (1.2, 1.4)	3
1.4 Esimerkkejä tilanyhtälöistä (1.5, 7.2)	6
1.4.1 Reaalikaasun viriaalikehitelmä	6
1.4.2 Van der Waalsin tilanyhtälö	6
1.4.3 Curien laki	7
2 Termodynamiikan nollas pääsääntö	8
2.1 Termodynaaminen tasapaino (1.3)	8
2.2 Lämpömittarit ja lämpötila-asteikot (1.2)	9
3 Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö	12
3.1 Työ (2.2, 2.7)	12
3.2 Eksaktit ja epäeksaktit differentiaalit (3.1)	15
3.3 Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö (2.3, 2.1)	18
3.3.1 Mitä lämpö on?	18
3.3.2 Energia säilyy	19
3.4 Lämpökapasiteetit (2.5)	21
3.5 Kvasistaattisia ideaalikaasuprosesseja (~2.1, 2.11)	23
3.5.1 Isoterminen prosessi	23
3.5.2 Isobaarinen prosessi	24
3.5.3 Isokoorinen prosessi	25
3.5.4 Adiabaattinen prosessi	25
4 Termodynamiikan toinen pääsääntö	29
4.1 Toinen pääsääntö ja Carnot'n kone (5.2)	29
4.2 Absoluuttinen lämpötila (5.14)	34
4.3 Carnot'n jääkaappi ja lämpöpumppu (5.11)	35
4.4 Ideaalikaasukoneita (5.2)	37
4.4.1 Carnot'n kone	37
4.4.2 Otto-kiertoprosessi	39
4.5 Clausiuksen epäyhtälö (5.6)	41

4.6	Entropia (5.3)	43
4.6.1	Entropia ja ensimmäinen pääsääntö	45
4.6.2	Mitä entropia oikein kuvaa?	46
4.7	Sisäinen energia ja Maxwellin relaatiot (6.2)	47
4.7.1	Fundamentaalin yhtälö (~6.4)	48
4.7.2	Gibbsin ja Duhemin yhtälö	49
4.7.3	Mikä on kemiallinen potentiaali ja miksi se riippuu paineesta ja lämpötilasta?	50
4.8	Esimerkkejä entropian muutoksen laskemisesta (5.4)	50
4.8.1	Ideaalikaasun isoterminen reversiibeli laajeneminen	50
4.8.2	Ideaalikaasun irreversiibeli ja adiabaattinen vapaa laajeneminen	51
4.8.3	Kappaleen lämmitys isokoorisesti tai isobaarisesti	51
4.8.4	Sekoitusentropia	52
4.9	Entropian differentiaali ja eräitä sovelluksia (5.12, 3.1, 3.5)	54
4.9.1	Helmholtzin yhtälö	54
4.9.2	Ideaalikaasun entropia	55
4.9.3	Lämpökapasiteettiyhtälöt	55
4.10	Termodynamiikan kolmas pääsääntö (5.8)	58
4.11	Termodynamiikan pääsäännöt: suppea kooste	59
4.12	Pisaran tarina, osa 1: taustaa ja tasapainoehdot termodynamiikan toisen pääsäännön avulla (~8.8)	59
4.12.1	Pisaranmuodostus ja ilmakehä	59
4.12.2	Tasopinnan faasitasapaino	61
4.12.3	Pisaran faasitasapaino	64
5	Termodynaamiset potentiaalit eli vapaat energiat	66
5.1	Systeemin sisäistä tilaa kuvaavat muuttujat	66
5.2	Ympäristön kanssa vuorovaikuttavat systeemit (5.7, 6.1)	67
5.3	Vapaat energiat ja niiden tasapainoarvojen derivaatat (2.9, 2.10, 6.2)	72
5.3.1	Helmholtzin vapaa energia	72
5.3.2	Gibbsin vapaa energia	74
5.3.3	Entalpia	75
5.3.4	Suuri potentiaali	76
5.4	Miksi termodynaamisia potentiaaleja kutsutaan myös vapaiksi energioiksi? (6.1)	77
5.4.1	Joulen ja Thomsonin ilmiö (3.7)	80
5.5	Pisaran tarina, osa 2: vapaan energian muutos pisaran muodostumisessa	84
6	Faasien ja faasimuutosten termodynamiikkaa	89
6.1	Johdantoa	89
6.2	Faasitasapaino	90
6.3	Stabiilisuus	90
6.4	Faasidiagrammi ja Gibbsin faasisääntö (8.2, 8.3, 8.4)	93

6.5	Faasimuutoksen kertaluku	97
6.6	Vapaa energia-diagrammit (8.1)	99
6.7	Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälö (8.5, 8.6)	101
6.7.1	Kylläisen höyryn paineen lämpötilariippuvuus	104
6.8	Faasimuutokset ja van der Waalsin tilanyhtälö (7.2, 7.3)	105
6.8.1	Van der Waalsin tilanyhtälö	105
6.8.2	Stabiilisuus ja kriittinen piste	106
6.8.3	Maxwellin konstruktio	110
6.8.4	Epästabiilit ja metastabiilit tilat	111
6.9	Pisaran tarina, osa 3: Tasapainoehdot ja muodostumisen vapaa energia mitattavien suureiden avulla	112
6.9.1	Kelvinin yhtälö	112
6.9.2	Muodostumisen vapaa energia	115
7	Liuosten termodynamiikkaa	121
7.1	Partiaaliset molekyyliisuureet	121
7.2	Laimneiden liuosten höyrynpaine	124
7.3	Osmoosi	126
A	Termodynaamisten derivaattojen käsittelystä	128

Luku 1

Johdanto

1.1 Termofysiikan osa-alueet

Termofysiikka on fysiikan ala, jonka avulla voidaan tutkia makroskooppisten hiukkassysteemien ominaisuuksia. Mekaniikan tai kvanttimekaniikan menetelmin voidaan tarkastella muutaman kappaleen tai hiukkasen liikettä, mutta jos hiukkasia on esimerkiksi Avogadron luvun verran ($6 \cdot 10^{23}$ kappaletta), ei systeemin liiketilan määrittäminen käytännössä onnistu. Termofysiikan avulla voidaan laskea miten esimerkiksi paine ja tilavuus riippuvat toisistaan suuressa hiukkasjoukossa tai miten nämä ominaisuudet muuttuvat kun systeemi saa tai luovuttaa energiaa. Termofysiikan menetelmä on käyttökelpoinen hyvin monilla fysiikan aloilla annettujen oletusten rajoissa, ja siksi sitä voidaan soveltaa niin materiaalitieteessä kuin vaikkapa astro- tai aerosolifysiikassa.

Termofysiikka voidaan jakaa kolmeen osa-alueeseen: tasapainotilojen termodynamiikka, tasapainotilojen tilastollinen mekaniikka ja epätasapainotilojen tilastollinen mekaniikka. Tässä kirjassa tutustumme ensin tasapainotilojen termodynamiikkaan, josta jatkossa käytetään nimitystä termodynamiikka (joskus puhutaan myös lämpöpöistä). Termodynamiikka on makroskooppinen teoria, joka tarkastelee aineen havaittavia termisiä ominaisuuksia perustelematta niitä mikroskooppisesti. Tilastollinen (eli statistinen) mekaniikka sen sijaan ottaa lähtökohdaksi aineen mikroskooppisen rakenteen.

Termin *termodynamiikka* käyttö on hieman harhaanjohtavaa, sillä tarkkaan ottaen perinteinen termodynamiikka kuvaa vain ajallisesti muuttumattomia tasapainotiloja. Tarkasteltavissa systeemeissä ja prosesseissa aikariippuvuus on usein häivytetty pois ajattelemalla, että prosessi kulkee koko ajan tasapainotilojen kautta. Toisaalta usein riittää tietää, mitkä ovat systeemin ominaisuudet muutoksen alussa ja lopussa. Todellisia ajasta riippuvia ilmiöitä tutkii epätasapainotilojen tilastollinen mekaniikka, mutta sitä emme tässä kirjassa käsittele: asian laajuuden lisäksi esteenä on raskaampi matemaattinen koneisto kuin mitä perustermodofysiikassa tarvitaan.

1.2 Termodynamiikan käsitteistöä (1.3)

Aluksi määrittelemme muutamia termodynamiikan peruskäsitteitä, jotka ovat välttämättömiä seuraavien kappaleiden ymmärtämiseksi. Eräitä termisten prosessien luonteeseen liittyviä käsitteitä otetaan esille myöhemmin.

Systeemi eli järjestelmä on tarkasteltavaksi valittu fysikaalinen kokonaisuus. Systeemin ulkopuolelle jää *ympäristö*. Vuorovaikutus ympäristön kanssa määrää systeemin luonteen:

- *Avoim systeemi* vaihtaa ympäristön kanssa sekä lämpöä että ainetta.
- *Suljettu systeemi* on lämmönvaihdossa ympäristön kanssa, mutta systeemin hiukkasmäärä pysyy vakiona.
- *Lämpöeristetyin systeemin* ja ympäristön välillä ei ole lämmönvaihtoa (eikä hiukkasvaihtoa), mutta energiaa voi siirtyä systeemiin tai systeemistä työn (katso luku 3.1) muodossa
- *Eristetyin systeemin* ja ympäristön välillä ei esiinny mikäänlaista energian eikä hiukkasten vaihtoa.

Termodynaaminen tasapainotila on aineen tila, jossa ei tapahdu mitään *makroskooppisia* muutoksia tai virtauksia. Termodynaamista tasapainotilaa karakterisoivat *tilamuuttujat*, joita ovat esimerkiksi paine P , lämpötila T , tilavuus V ja magneettikentän voimakkuus H . Osaa muuttujista voidaan kutsua tilanfunktioiksi. Ajatus tässä on se, että on joukko muuttujia, jotka kyseisessä tilanteessa tiedetään eli voidaan mitata, ja näistä voidaan laskea yksikäsitteisiä tilalle ominaisia tilafunktioita, joita ei ainakaan kyseisessä tilanteessa suoraan mitata. Sama muuttuja, esimerkiksi paine, voi olla toisessa tilanteessa tilamuuttujan luontoinen, ja toisessa tilanfunktio luontoinen. Tilamuuttujat jaetaan ekstensiivisiin ja intensiivisiin muuttujiin.

- *Ekstensiiviset* muuttujat ovat verrannollisia systeemin hiukkasmäärään (tai moolimäärään) tai tilavuuteen. Ekstensiivisiä muuttujia ovat esimerkiksi hiukkasluku N , tilavuus V , entropia S ja kaikki energiasuureet.
- *Intensiiviset* muuttujat eivät riipu aineen määrästä, ne ovat paikallisia ominaisuuksia. Intensiivisiä muuttujia ovat mm. lämpötila T , paine P ja lukumäärätiheys $\rho = N/V$.

Termodynaamisissa lausekkeissa tilamuuttujat esiintyvät *konjugoituina pareina*. Ekstensiivistä suuretta tai sen differentiaalia kuvaavassa lausekkeessa toinen konjugoituista muuttujista on aina ekstensiivinen ja toinen intensiivinen (esimerkiksi PdV tai TS).

Termodynaamisella rajalla hiukkasmäärä $N \rightarrow \infty$ ja systeemin tilavuus $V \rightarrow \infty$ lukumäärätiheyden N/V pysyessä vakiona. Termodynamiikan tulokset ovat tarkkaan ottaen voimassa vain termodynaamisella rajalla.

Tilanyhtälö antaa tilamuuttujien keskinäisen riippuvuuden tasapainotilassa. Yleisesti tilanyhtälö on muotoa

$$f(X_i) = 0,$$

missä joukko X_i koostuu k :sta systeemiä kuvaavasta tilamuuttujasta, joista $k - 1$ kappaletta on toisistaan riippumattomia. Yleensä tilanyhtälössä esiintyy vain helposti mitattavia suureita, kuten paine, lämpötila, magneettikentän voimakkuus jne. Jos paine, lämpötila ja tilavuus määräävät yksikäsitteisesti systeemin tilan, puhutaan *PTV*-systeemistä. Tilanyhtälö on silloin yleisesti $f(P, T, V) = 0$. Usein se annetaan muodossa

$$P = P(T, V).$$

Jatkossa käytämme *PTV*-systeemiä prototyyppinä esitellessämme termodynamiikan lakeja ja menetelmiä. Seuraavassa luvussa tutustumme kaikkein tunnetuimpaan *PTV*-systeemin tilanyhtälöön, ideaalikaasun tilanyhtälöön. Otamme esimerkkejä myös muista tilanyhtälöistä.

1.3 Ideaalikaasun tilanyhtälö (1.2, 1.4)

Ensimmäisen kaasujen käyttäytymistä kuvaavan yhtälön julkaisi Robert Boyle (1627–1691) vuonna 1660. Boyle huomasi, että vakio­lämpötilassa kaasun tilavuus V on kääntäen verrannollinen sen paineeseen P :

$$V = f_1(T)/P \text{ tai } PV = f_1(T), \quad (1.1)$$

missä $f_1(T)$ on jokin lämpötilan funktio, eli vakio lämpötilan ollessa vakio. Myöhemmin Jacques Charles (1746–1823) havaitsi, että vakio­paineessa tilavuus on suoraan verrannollinen lämpötilaan:

$$V = f_2(P)T \text{ tai } V/T = f_2(P) \quad (1.2)$$

missä $f_2(P)$ on paineen funktio. Joseph Louis Gay-Lussac (1778–1850) havaitsi, että tilavuuden ollessa vakio paine on suoraan verrannollinen lämpötilaan

$$P = f_3(V)T \text{ tai } P/T = f_3(V) \quad (1.3)$$

Kaikissa kolmessa edellisessä yhtälössä ainemäärä on pidetty vakiona. Vuonna 1811 Amadeo Avogadro (1776–1856) esitti hypoteesin, jonka mukaan vakio­paineessa ja -lämpötilassa kaasun tilavuus on verrannollinen ainemäärään n :

$$V = f_4(T, P)n \text{ tai } V/n = f_4(T, P). \quad (1.4)$$

Yhdistämällä tulokset (1.1), (1.2) ja (1.4) päätellään, että

$$PV = nRT, \quad (1.5)$$

missä verrannollisuuskerroin $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$ on yleinen kaasuvakio, jota kutsutaan myös mooliseksi kaasuvakioksi. Ainemäärän n yksikkö on mol ja $n = N/N_A$, missä $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ on Avogadron luku. Avogadron luku on atomien määrä 12 grammassa hiili 12 alkuainetta, ja se on valittu näin koska tämän alkuaineen atomipaino voitiin määrittellä erityisen tarkasti. Yhtälö (1.5) on klassisen ideaalikaasun tilanyhtälö.

Ideaalikaasun tilanyhtälö voidaan johtaa yksinkertaisen kineettisen tarkastelun avulla. Teemme seuraavat oletukset:

- Kaasu koostuu identtisistä molekyyleistä, joiden massa on m .
- Molekyyliä on paljon, ts. kaasua on makroskooppinen määrä.
- Molekyylien välillä ei ole vuorovaikutuksia.
- Törmäykset pintoihin ovat kimmoisia, jolloin liike-energia törmäyksissä säilyy.

Todellisten molekyylien välillä on aina vuorovaikutuksia, mutta niiden huomiotta jättäminen on perusteltua, jos vuorovaikutusten kantama on lyhyt ja jos kaasu on harvaa. Usein ideaalikaasumolekyyliä luonnehditaan infinitesimaalisen pieninä massapisteinä, jolloin myöskään molekyylien väliset törmäykset eivät ole mahdollisia. Termodynamiikan kannalta tämä vaatimus on huono, koska kaasun termalisoituminen eli tasapainon saavuttaminen ei ole mahdollista törmäysten kautta. Seuraavassa tällä määritelmäerolla ei ole merkitystä, koska oletamme vuorovaikutuksen vain idealisoidun kiinteän seinän ja kaasun välillä.

Tarkastellaan molekyyliä kuutiossa, jonka särmän pituus on L . Olkoon molekyylin i nopeus x -suunnassa $v_{x,i}$. Molekyyli törmäi silloin yhteen seinään $v_{x,i}/2L$ kertaa aikayksikössä, kun oletetaan, että törmäykset seinään ovat kimmoisia ja molekyyli ei törmäi toisiin molekyyliin. Seinään kohdistuu törmäyksestä impulssi (yhtä kuin molekyylin liikemäärän muutos)

$$\Delta p_{x,i} = 2mv_{x,i}.$$

Koska törmäystaajuus on $v_{x,i}/2L$ ja Newtonin toisen lain mukaan voima on $\mathbf{F} = \Delta \mathbf{p}/\Delta t$, on kaikista molekyyleistä tarkasteltavaan seinään kohdistuva kokonaisvoima

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{2mv_{x,i}^2}{2L} = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{x,i}^2}{L},$$

missä N on molekyylien lukumäärä. Toisaalta paine on voimaa pinta-alayksikköä kohden, joten

$$P = \frac{F}{L^2} = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{x,i}^2}{L^3}.$$

Koska $V = L^3$, saadaan

$$P = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2. \quad (1.6)$$

Nopeuden neliön keskiarvo on

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2).$$

Voidaan olettaa, että nopeusjakauma on isotrooppinen, jolloin

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{y,i}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{z,i}^2 = \frac{1}{3} \overline{v^2}.$$

Sijoittamalla tämä tulos paineen lausekkeeseen (1.6) saadaan

$$P = \frac{m}{V} \cdot \frac{1}{3} N \overline{v^2}.$$

Systeemin (translaatioliikkeeseen liittyvä) kineettinen energia on

$$U_{\text{trans}} = \frac{1}{2} N m \overline{v^2},$$

jolloin paineeksi saadaan

$$P = \frac{2U_{\text{trans}}}{3V}. \quad (1.7)$$

Määritellään *kineettinen lämpötila* molekyylin kokonais liike-energiana kerrottuna vakiolla ja jaettuna molekyylin efektiivisten liikevapausasteiden lukumäärällä f :

$$T_{\text{kin}} = \text{vakio} \cdot \frac{U}{fN}. \quad (1.8)$$

Edellisen yhtälön vakio on $2/k_B$, missä k_B on *Boltzmannin vakio*,

$$k_B = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}.$$

Vapausasteiden lukumäärä tarkasteltaville rakenteettomille yksiatomisille ideaalikaasumolekyyleille on $f = 3$, koska molekyyleillä voi olla vain etenevä eli translaatioliikettä. Molekyylin liikkeen kuvaamiseen riittää kolme paikka-koordinaattia. Kaksiatominen molekyyli voi myös pyöriä, jolloin molekyylin orientaation määrittelemiseksi tarvitaan kaksi kulmamuuuttujaa. Kaksitomisille molekyyleille on siis $f = 5$ (3 translaatio- ja 2 rotaatiovapausastetta). Jos molekyyliltä puuttuu symmetria-akseli, kuten moniatomisilta ei-linearisilla molekyyleiltä, tarvitaan vielä yksi kulmamuuuttuja lisää ja $f = 6$ (3 translaatio- ja 3 rotaatiovapausastetta).¹

Termodynaamisessa tasapainossa kineettinen lämpötila voidaan samaistaa myöhemmin määriteltävän *absoluuttisen lämpötilan* T kanssa. Samoin mekaaninen paine samaistuu termodynaamiseen paineeseen vain tasapainotilassa. Absoluuttista lämpötilaa mitataan kelvineinä (asteikkoväli sama kuin celsiusasteikolla) ja absoluuttisen lämpötila-asteikon nollakohta on $-273.15 \text{ }^\circ\text{C}$. Absoluuttista lämpötila-asteikkoa käsitellään tarkemmin Carnot'n koneen yhteydessä kappaleessa 4.2.

¹Reaaliakaasuille $f = f(T, P)$ johtuen sisäisistä vapausasteista (värähtely), molekyylien välisistä vuorovaikutuksista ja kvanttimekaanisista ilmiöistä.

Yhtälöstä (1.8) saadaan ideaalikaasun energiaksi

$$U = \frac{f}{2}k_BNT, \quad (1.9)$$

josta translaation osuus on (ja yksiatomiselle ideaalikaasulle koko kineettinen energia)

$$U_{\text{trans}} = \frac{3}{2}k_BNT. \quad (1.10)$$

Kun tämä sijoitetaan paineen lausekkeeseen (1.7) saadaan tulokseksi ideaalikaasun tilanyhtälö:

$$PV = k_BNT. \quad (1.11)$$

Vertaamalla yhtälöitä (1.5) ja (1.11) saadaan vakioiden k_B , N_A ja R välille relatio

$$k_B N_A = R. \quad (1.12)$$

On syytä huomata, että yhtälöä (1.9) ei saa sijoittaa yhtälöön (1.7), koska ideaalikaasun paineeseen lasketaan kontribuutio vain molekyylien etenevästä eli translaatioliikkeestä. Ideaalikaasun tilanyhtälö pätee myös moniatomisille molekyyille, kunhan vain alussa mainitut ehdot ovat voimassa.

1.4 Esimerkkejä tilanyhtälöistä (1.5, 7.2)

1.4.1 Reaalikaasun viriaalikehitelmä

Reaalikaasun molekyylien väliset vuorovaikutukset voidaan ottaa huomioon kehittämällä paine *lukumäärätiheyden* $\rho = N/V$ potenssisarjaksi:

$$P = k_B T [\rho + \rho^2 B_2(T) + \rho^3 B_3(T) + \dots], \quad (1.13)$$

missä *viriaalikerhoimet* $B_i(T)$ ovat lämpötilan funktioita. Viriaalikerhoimet voidaan (ainakin periaatteessa) laskea, kun molekyylien välinen vuorovaikutuspotentiaali tunnetaan.

1.4.2 Van der Waalsin tilanyhtälö

Reaalisia vuorovaikuttavia kaasuja voidaan kuvata kvalitatiivisesti van der Waalsin yhtälöllä

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T, \quad (1.14)$$

joka voidaan kirjoittaa myös muotoon

$$P = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (1.15)$$

missä $v = V/N$ on molekyytilavuus. Kertoimet a ja b ovat semiempiirisiä ainevakioita. On huomattava, että mikäli a ja b on annettu yksiköissä jotka sisältävät moolin, esimerkiksi $[a] = \text{l}^2\text{bar/mol}^2$ ja $[b] = \text{l/mol}$, on joko nämä vakiot muunnettava Avogadron lukua N_A käyttäen per molekyyli -muotoon, tai vaihtoehtoisesti on van der Waalsin tilanyhtälössä käytettävä molekyytilavuuden v sijasta moolitulavuutta $v_n = V/n$ (missä $n = N/N_A$) ja Boltzmannin vakion k_B sijasta moolista kaasuvakiota $R = k_B N_A$.

Kerros a liittyy molekyylien väliseen attraktiiviseen vuorovaikutukseen (todennäköisyys, että, molekyyli on niin lähellä toisiaan, että ne vetävät toisiaan merkittävästi puoleensa on verrannollinen lausekkeeseen $1/v^2$) ja kerros b on pienin mahdollinen tilavuus per molekyyli, eli molekyylin "koko". Van der Waalsin tilanyhtälö pystyy kuvaamaan nesteen ja kaasun välisen faasimuutoksen (katso luku 6.8).

1.4.3 Curien laki

Termofysiikan käyttökelpoisuus ei rajoitu vain systeemeihin, joita kuvaavat tilamuuttujat P , T ja V , ja joilla on kaasu- ja nestefaasit ja mahdollisesti useampi kiinteä faasi. Esimerkkinä otamme magneettiset systeemit.

Ulkoiseen kenttään asetetun aineen magneettivuon tiheys on ilmaistavissa muodossa

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (1.16)$$

missä \mathbf{H} on magneettikentän voimakkuus, \mathbf{M} on magneettinen polaroituma eli magnetoituma (magneettinen kokonaismomentti tilavuusyksikköä kohden) ja μ_0 on tyhjiön permeabiliteetti ($= 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$).

Paramagneettisen aineen atomeilla on pysyvät dipolimomentit. Heikossa ulkoisessa kentässä lämpöliike estää dipolien järjestäytymisen, mutta vahvassa kentässä dipolit järjestyvät kentän suuntaisiksi. Jos vain pieni osa atomeista on järjestäytyneitä, magneettisen polaroituman ja ulkoisen kentän välinen riippuvuus saadaan Curien laista

$$\mathbf{M} = \frac{DN}{VT} \mathbf{H}, \quad (1.17)$$

missä D on ainevakio. Curien laki vastaa PVT -systeemien ideaalikaasulakia.

Ferromagneettisissa aineissa on pysyvä magneettinen järjestys. Jos ferromagneettista ainetta kuumennetaan tarpeeksi muuttuu aine paramagneettiseksi ns. Curien lämpötilassa.

Luku 2

Termodynamiikan nollas pääsääntö

Termodynamiikka perustuu neljään pääsääntöön, jotka ovat yhtä keskeisessä asemassa kuin Newtonin lait mekaniikassa.¹ Termodynamiikan pääsäännöt (0–3) ovat luonnonlakeja, joita ei voi johtaa muista tuloksista.

2.1 Termodynaaminen tasapaino (1.3)

Termodynamiikan nollanneksi pääsäännöksi voidaan kutsua seuraavaa havaintoa:

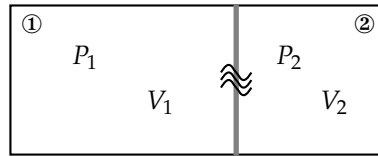
Jos kaksi systeemiä ovat erikseen termodynaamisessa tasapainossa kolmannen kanssa, niin ne ovat tasapainossa myös keskenään:

$$\begin{array}{ccc} \text{tasapaino} & \text{tasapaino} & \text{tasapaino} \\ \boxed{1} \boxed{3} & \wedge & \boxed{2} \boxed{3} \Rightarrow \boxed{1} \boxed{2} \end{array}$$

Nollannesta pääsäännöstä seuraa, että on olemassa tilamuuttuja, joka kuvaa termisessä kosketuksessa olevien systeemien tasapainoa. Tämä tilamuuttuja on *lämpötila*: jos kaksi systeemiä on termodynaamisessa tasapainossa, niiden lämpötilat ovat samat. Lämpötilavertailun transitiivisuudesta seuraa lisäksi, että voidaan valita jokin referenssisysteemi, jota käytetään lämpötilan mittaamiseen, toisin sanoen se toimii lämpömittarina. Jo James Clerk Maxwell (1831–1879) tunsu tämän periaatteen mutta vasta Fowler ja Guggenheim (1939) ehdottivat nimeä ”nollas pääsääntö”. Lyhyenä muistisääntönä nollas pääsääntö voi kuulua vaikkapa seuraavasti: *Lämpötilan käsite on hyvin määritelty ja on olemassa lämpömittari.*

Havainnollistamme lämpötilan käsitettä yksinkertaisella *PTV*-systeemillä, joka koostuu eristetystä (eli jäykkäseinäisestä, ainetta ja lämpöä läpäisemättömästä)

¹Historiallisista syistä suomenkielisessä kirjallisuudessa puhutaan termodynamiikan pääsäännöistä, ei laeista.



Kuva 2.1: Diatermisellä seinällä kahteen osaan jaettu laatikko.

laatikosta, joka on jaettu kahteen osaan *diatermisellä* eli lämpöä läpäisevällä seinällä (kuva 2.1). Termodynaamisessa tasapainossa molempien systeemien ① ja ② tilanyhtälöt $\theta_i = f_i(P_i, V_i)$, $i = 1, 2$ saavat saman lukuarvon:

$$f_1(P_1, V_1) = f_2(P_2, V_2) = \theta,$$

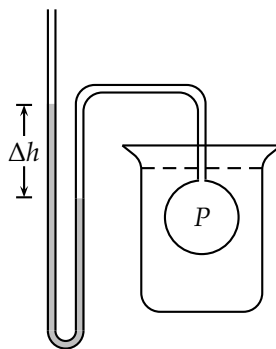
missä θ on *empiirinen lämpötila*. Tämä tarkoittaa että systeemiä ② voidaan käyttää lämpömittarina mitattaessa systeemin ① lämpötilaa tai päinvastoin.

2.2 Lämpömittarit ja lämpötila-asteikot (1.2)

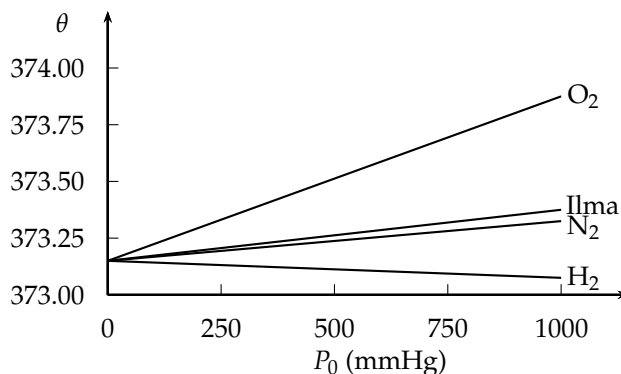
Esimerkkinä lämpömittareista tarkastelemme kuvan 2.2 kaltaista kaasulämpömittaria. Putken harmaa osa on täytetty elohopealla, ja pallossa on kaasua. Elohopean määrää tai käytännössä yleensä putken asentoa säädelään niin, että kaasun ja elohopean rajapinta pysyy aina samassa kohdassa eli kaasun tilavuus on vakio. Oletetaan, että mitattavana on erään *fluidin* (nesteen tai kaasun) lämpötila. Mittarissa olevan kaasun paine saadaan hydrostaattisen tasapainon yhtälöstä

$$P = \rho_m g \Delta h,$$

missä ρ_m on elohopean massatiheys, k on painovoimavakio ja Δh on elohopeapatsaiden päiden korkeusero. Mittaus antaa paineen mutta ei lämpötilaa.



Kuva 2.2: Kaasulämpömittarin periaatekuva.



Kuva 2.3: Tiivistyvän vesihöyryn ($P = 1$ atm) lämpötila kaasulämpömittarilla mitattuna eri P_0 :n arvoilla ja erilaisilla kaasuilla.

Tiedämme kuitenkin, että jos mittarin kaasu on harvaa, noudattaa se Boylen lakia $PV = \text{vakio}$, missä V on kaasun tilavuus ja vakio riippuu empiirisestä lämpötilasta θ , ts. $PV = f(\theta)$. Mitataan nyt vertailuarvoksi jonkin referenssifluidin aiheuttama paine P_0 siten, että elohopean rajapinta pidetään samassa kohdassa eli kaasun tilavuus on sama. Voimme muodostaa verrannon

$$\frac{P}{P_0} = \frac{f(\theta)}{f(\theta_0)},$$

missä θ_0 on referenssifluidin lämpötila. Jotta ideaalikaasun tilanyhtälö säilyttäisi tutun funktionaalisen muotonsa, on järkevää valita lämpötila-asteikko lineaariseksi eli $f(\theta) = \text{vakio} \times \theta$. Nyt empiiriseksi lämpötilaksi saadaan

$$\theta = \theta_0 \frac{P}{P_0}.$$

Seuraavaksi otetaan mittarin kaasusta osa pois, jolloin paine on pienempi, ja suoritetaan uudet mittaukset. Jatkamalla mittauksia yhä pienemmillä paineilla ja ekstrapoloimalla rajalle $P_0 \rightarrow 0$ (samalla menee myös $P \rightarrow 0$) havaitaan, että riippumatta mittarissa käytetystä kaasusta saadaan sama lämpötila θ (katso kuva 2.3). Sen vuoksi on mahdollista määritellä *ideaalikaasulämpötila*

$$\theta = \theta_0 \lim_{P_0 \rightarrow 0} \frac{P}{P_0} \quad (V = \text{vakio}). \quad (2.1)$$

Kun vielä referenssilämpötilaksi θ_0 valitaan veden kolmoispuolteen lämpötila ja valitaan tälle lukuarvo 273,16 K, antaa yhtälö (2.1) lämpötilan kelvinasteissa. Palaamme kysymykseen absoluuttisen lämpötila-asteikon määrittämisestä kappaleissa 4.2 ja 4.4.

Lämpömittari voi perustua myös metallien sähköisiin ominaisuuksiin. Lämpösähköparissa kahden eri metallijohtimen liitoskohtaan syntyy lämpötilasta riippuva jännite. Termistori taas on vastus, jonka resistanssi riippuu lämpötilasta. Myös kappaleen säteily kertoo sen lämpötilan. Arkipäivän

lämpömittarit perustuvat tavallisimmin lämpölaajenemiseen. Tällaisia ovat nestelämpömittarit ja kaksoismetallilämpömittarit.

Tuutin lämpötila-asteikko on Celsius-asteikko, joka määritellään siten, että veden kolmoispiste on $0,01^{\circ}\text{C}$. Silloin celsiuslämpötila t_{celsius} saadaan kelvinlämpötilasta T muunnoskaavalla

$$t_{\text{celsius}} = T - 273,15^{\circ}\text{C}.$$

Veden jäätymispiste celsiusasteikolla on 0°C ja kiehumispiste 100°C . Celsius- ja kelvinasteikkojen asteväli on sama.

Yhdysvalloissa on vielä yleisesti käytössä fahrenheitasteikko, jolla veden jäätymispiste on 32°F ja kiehumispiste 212°F . Muunnoskaava on

$$t_{\text{celsius}} = \frac{5}{9}(t_{\text{fahrenheit}} - 32).$$

Näiden lisäksi on lukuisa määrä jo käytöstä poistettuja lämpötila-asteikkoja.

Luku 3

Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö

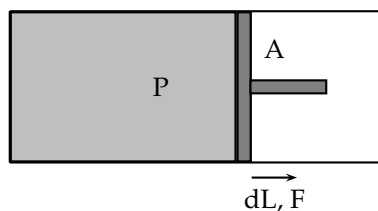
3.1 Työ (2.2, 2.7)

Termodynamiikassa systeemi ja ympäristö voivat vaihtaa energiaa työn, lämmön tai hiukasmäärän muutoksiin liittyvän energian muodossa. Työ voi olla esimerkiksi tilavuudenmuutostyötä, joka on tavallisimmin termofysiikan esimerkeissä esiintyvä työn laji. Klassisen mekaniikan differentiaalinen työ dW on

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s},$$

missä \mathbf{F} on voima ja \mathbf{s} on siirtymä. Merkintä dW tarkoittaa että tehty työ riippuu siitä miten siirros on tehty, eikä sitä voida laskea yksistään alku- ja lopputilojen avulla. Työn differentiaali on silloin *epäeksakti* (katso kappale 3.2).

Tarkastellaan esimerkkinä sylinterin ja männän muodostamaa systeemiä (kuva 3.1). Kaasun tilavuuden muuttuessa määrän dV siirtyy mäntä (pinta-ala A) matkan dL . Tutkitaan ulkoista mäntää liikuttavaa voimaa, joka tekee mäntään työn, jonka itseisarvo on $|\mathbf{F} \cdot d\mathbf{L}|$. Työn merkki määritellään si-



Kuva 3.1: Sylinteri-mäntä systeemi.

ten, että jos kaasuun tehdään työtä, työ on negatiivista, jos taas kaasu tekee ympäristöön työtä, työ on positiivista. Voiman suuruus voidaan lausua paineen avulla, sillä se on mekaniikassa määritelty voimana per pinta-ala yksikkö $P_{\text{ulkoinen}} = F/A$ ja kun vielä huomataan, että tässä järjestelyssä voima \mathbf{F} ja siirtymä $d\mathbf{L}$ ovat yhdensuuntaiset, ja AdL on kaasun tilavuuden muutos, saadaan tehdyksi työkse

$$dW = P_{\text{ulkoinen}}AdL = P_{\text{ulkoinen}}dV. \quad (3.1)$$

Tilavuudenmuutostyö on nyt lausuttu ulkoiseen voimaan liittyvän paineen P_{ulkoinen} avulla, mutta millä ehdoilla tämä paine on sama kuin kaasun paine P ?

Kaasun paineesta on mielekästä puhua vain silloin, kun tilamuuttujat ovat hyvin määritellyt eli kun systeemi on termodynaamisessa tasapainossa tai käytännössä hyvin lähellä tasapainoa. Voidaksemme käyttää yhtälön (3.1) kaltaisia työn lausekkeita termodynaamisten muutosten eli *prosessien* kuvaamiseen määrittelimme *kvasistaattisen prosessin*:

Kvasistaattinen prosessi tapahtuu niin hitaasti, että systeemin tila on jokaisena ajanhetkenä mielivaltaisen lähellä tasapainotilaa.

Kvasistaattista prosessia kuvaa hyvin määritelty polku tilamuuttuja-avaruudessa. Esimerkiksi kaasun äkillinen laajeneminen vaikkapa kaksinkertaiseen tilavuuteen ei ole kvasistaattinen prosessi, eikä tasapainotermodynamiikan keinoin voida tehdä päätelmiä systeemin tilasta prosessin aikana. Sen sijaan prosessin päätepisteissä tilamuuttujat ovat hyvin määritellyt ja esimerkiksi aineen tilanyhtälö on voimassa.

Männän äärimmäisen hidas liike vaatii sitä, että mäntään vaikuttava kokonaisvoima on (lähes) nolla. Tällöin kaasun paine on hyvin määritelty, ja se kohdistaa mäntään ulospäin työntävän voiman $PA \equiv P_{\text{kaasu}}A$, jonka tulee siis olla yhtäsuuri kuin mäntää sisäänpäin työntävä ulkoinen voima $P_{\text{ulkoinen}}A$. Kvasistaattisessa tapauksessa työn lauseke voidaan kirjoittaa kaasun paineen avulla

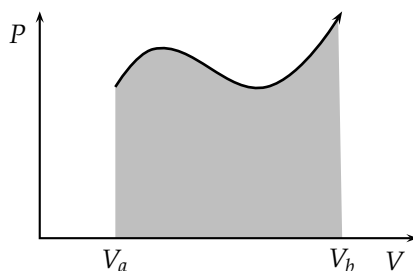
$$dW = P_{\text{kaasu}}dV \equiv PdV. \quad (3.2)$$

Yhtälö (3.2) on yleinen tilavuudenmuutostyön lauseke, eikä se riipu systeemin muodosta.

Jos prosessi on kvasistaattinen, voidaan tilavuudenmuutostyö (tai vastavasti mikä tahansa työ) laskea integroimalla työn lauseke (3.2) prosessin alkupisteestä sen loppupisteeseen:

$$(\Delta W_{ab})_{\text{kv.stat.}} = \int_{V_a}^{V_b} PdV \quad (3.3)$$

Tehty työ (P, V) -tasossa on tällöin kuvan 3.2 mukaisesti painekäyrän alle jäävä pinta-ala. Vaikka systeemin termodynaaminen tila olisikin hyvin määritelty prosessin aikana, riippuu tehty työ silti prosessin luonteesta (katso kappale 3.5). Jos prosessi ei ole kvasistaattinen, on selvítettävä ulkoiset voimat, ja työn laskemisessa on turvaututtava muotoon (3.1).



Kuva 3.2: Paineikäyrän alle jäävä varjostettu alue (P, V) -tasossa on tehty tilavuudenmuutostyö.

Systeemi voi tehdä myös muuta kuin tilavuudenmuutostyötä. Venyttäessä esimerkiksi sauvaa, voidaan *kimmoisen muodonmuutostyö* lausua differentiaalisessa muodossa

$$dW = -FdL, \quad (3.4)$$

missä F on sauvaa venyttävä voima ja n on venymä. *Hooken lain* mukaan jännitys eli voima poikkipinta-alayksikköä kohden on lausuttavissa muodossa

$$\frac{F}{A} = E \frac{L - L_0}{L_0},$$

missä E on *kimmokerroin* ja L_0 on sauvan lepopituus. Miinus-merkki lausekkeessa (3.4) johtuu siitä, että positiivisen muutoksen $L - L_0$ aikaansaamiseksi ympäristön on tehtävä työtä sauvaan.

Nesteen ja kaasun rajapintaan liittyy *pintaenergia*. Pintaenergian muutoksista aiheutuu työ

$$dW = -\sigma dA, \quad (3.5)$$

missä A on pinta-ala ja σ on *pintajännitys*. Pintajännityksen kuvaama energia aiheutuu siitä, että nesteen pinnalla olevat molekyylit ovat erilaisessa asemassa kuin nesteen sisällä: ne eivät pysty asemoitumaan siten, että niiden sidosverkko ympäröiviin molekyyleihin olisi energeettisesti mahdollisimman edullinen. Pinnalla olevan molekyylin keskimääräinen energia on täten suurempi kuin nesteen sisällä olevan, ja pinnan muodostaminen vaatii energiaa, eli pintaa muodostettaessa täytyy tehdä työtä.

Magneettinen työ voidaan lausua muodossa

$$dW = -\mu_0 V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \quad (3.6)$$

Tässä miinus-merkki johtuu siitä, että magneettinen polaroituma \mathbf{M} aiheutuu *ulkoisesta* kentästä \mathbf{H} .¹ Vastaavuudet PTV -systeemin kanssa ovat $P \leftrightarrow -\mathbf{H}$ ja $V \leftrightarrow \mu_0 V \mathbf{M}$.

¹Yhtälö (3.6) sopii käytettäväksi tavanomaisille magneettisille materiaaleille, joissa ulkoinen kenttä \mathbf{H} vallitsee niin kappaleen ulkopuolella kuin sen sisälläkin. Jos kentän tunkeutuminen aineeseen on kokonaan tai osittain estynyt, kuten on esimerkiksi suprajohteissa, on työlle järkevämpää käyttää muotoa $dW = -V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$.

3.2 Eksaktit ja epäeksaktit differentiaalit (3.1)

Tarkastellaan kahden muuttujan funktiota

$$z = z(x, y), \quad (3.7)$$

joka oletetaan jatkuvaksi ja derivoituvaksi. Osittaisderivaattoja laskettaessa on termodynamiikassa tapana merkitä vakioina pidettävät muuttujat derivaatta-merkinnän oikeaan alakulmaan:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad \text{kun } y \text{ on vakio}, \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad \text{kun } x \text{ on vakio}.$$

Jos siirrytään pisteestä (x, y) pisteeseen $(x + dx, y + dy)$ ilmaisee z :n muutoksen kokonaisdifferentiaali:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \quad (3.8)$$

Esimerkki 3.1

Lasketaan ensimmäiset ja toiset derivaatat kahden muuttujan funktiolle

$$z = \frac{1}{x} + xy + \ln y.$$

Ensimmäiset derivaatat ovat

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\frac{1}{x^2} + y, \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = x + \frac{1}{y}$$

ja toiset

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_y &= \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = \frac{2}{x^3} \\ \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y &= \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(x + \frac{1}{y}\right) = 1. \end{aligned}$$

Esimerkki 3.2

Ideaalikaasun tilanyhtälöstä $PV = k_B NT$ ratkaistaan

$$V = \frac{k_B NT}{P} = V(T, P).$$

Tilavuuden kokonaisdifferentiaali ideaalikaasulle on

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = \frac{k_B N}{P} dT - \frac{k_B NT}{P^2} dP.$$

Samalla tavalla voidaan lausua kokonaisdifferentiaalit $dP(T, V)$ ja $dT(P, V)$.

Lauseketta

$$Adx + Bdy + Cdz + \dots \quad (3.9)$$

sanotaan *Pfaffin differentiaalimuodoksi*. Kertoimet $A(x, y, z, \dots)$, $B(x, y, z, \dots)$ jne. ovat muuttujien x, y, z, \dots analyttisiä funktioita. Lauseke (3.9) ei välttämättä ole minkään funktion kokonaisdifferentiaali. Jos Pfaffin differentiaalimuoto on jonkin funktion F kokonaisdifferentiaali, kirjoitetaan

$$dF = Adx + Bdy + Cdz + \dots \quad (3.10)$$

ja sanotaan, että dF on *eksakti differentiaali*. Muussa tapauksessa differentiaali on *epäeksakti* ja merkitään

$$\bar{d}F = Adx + Bdy + Cdz + \dots \quad (3.11)$$

Koska differentiaali on eksakti? Asian selvittämiseksi tarkastellaan kahden muuttujan tapausta. Verrataan muotoja

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

ja

$$\bar{d}F = Adx + Bdy,$$

joista edellinen muoto on kokonaisdifferentiaali ja siis eksakti. Jotta jälkimmäinen muoto olisi myös eksakti on ainakin oltava voimassa

$$A = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \quad \text{ja} \quad B = \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x.$$

Lisäksi derivaatan arvo ei saa riippua derivointijärjestyksestä, ts.

$$\frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial F}{\partial y}.$$

Differentiaali on siten eksakti, kun voimassa on ns. *resiprookkisuuhehto*

$$\frac{\partial A(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial B(x, y)}{\partial x}. \quad (3.12)$$

Jos muuttujia on kolme, on eksaktille differentiaalille

$$dF = Adx + Bdy + Cdz \quad (3.13)$$

voimassa yhtäaikaiset ehdot

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \quad ; \quad \frac{\partial A}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial x} \quad ; \quad \frac{\partial B}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial y}. \quad (3.14)$$

Esimerkki 3.3

Onko differentiaali

$$xdy + ydx$$

eksakti? Lasketaan yhtälön (3.12) derivaatat:

$$\frac{\partial x}{\partial x} = 1 = \frac{\partial y}{\partial y}.$$

Differentiaali on siis resiprookkisuusehdon nojalla eksakti. Helpposti todetaan, että

$$xdy + ydx = d(xy).$$

Esimerkki 3.4

Onko differentiaali

$$xdy - ydx.$$

eksakti? Resiprookkisuusehdosta saadaan

$$\frac{\partial x}{\partial x} = 1 \neq -1 = \frac{\partial(-y)}{\partial y}.$$

Differentiaali on epäeksakti. Tässä tapauksessa ei ole olemassa funktiota $f(x, y)$, jonka differentiaali $df(x, y)$ olisi $xdy - ydx$.

Esimerkki 3.5

Löytyykö lämpötilan ja paineen funktiota, jonka differentiaali olisi

$$\frac{k_B N}{P} dT - \frac{k_B N T}{P^2} dP ?$$

Välittömästi todetaan

$$\frac{\partial(k_B N/P)}{\partial P} = \frac{-k_B N}{P^2} = \frac{\partial(-k_B N T/P^2)}{\partial T}.$$

Kyseessä on tilavuuden differentiaali $dV(T, P)$ ideaalikaasusysteemissä (esimerkki 3.2), joka on siis eksakti kuten pitääkin.

Jos dF on eksakti, voidaan osoittaa, että voimassa ovat myös seuraavat väitteet:

a) Integraalin

$$F(b) - F(a) = \int_a^b dF = \int_a^b [A(x, y)dx + B(x, y)dy]$$

arvo ei riipu integrointireitistä pisteiden a ja b välillä. (Vrt. mekaniikkaan: konservatiivisten voimien tekemä työ on tiestä riippumaton.)

b) Suljettua integrointireittiä pitkin

$$\oint dF = \oint [A(x, y)dx + B(x, y)dy] = 0.$$

c) Jos dF tunnetaan, voidaan F määrittää vakiota vaille.

Väittämän (c) perusteella on selvää, että termodynaamisen tilamuuttujan differentiaalinen tulee olla eksakti, muutoinhan tätä tilamuuttujaa ei edes olisi olemassa! Kohta (a) taas kertoo, että tilamuuttujan muutoksen laskemiseksi riittää tietää muuttujan arvot prosessin päätepisteissä. Tästä on paljon hyötyä analysoitaessa termodynaamisia muutoksia.

Voidaanko epäeksakti differentiaali muuntaa eksaktiksi? Kahden muuttujan tapauksessa on aina löydettävissä ns. *integroiva tekijä* $\lambda(x, y)$ siten, että

$$\lambda dF = \lambda A dx + \lambda B dy = df$$

on eksakti differentiaali. Epäeksakti differentiaali voidaan siis lausua eksaktin differentiaalisen avulla muodossa

$$dF = \frac{df}{\lambda} \quad (3.15)$$

Termodynamiikassa sekä f että λ ovat tilamuuttujia. Esimerkiksi kvasistaattisessa tilavuudenmuutostyössä $dW = PdV$, missä P ja V ovat tilamuuttujia. Vertaamalla yhtälöön (3.15) nähdään, että P^{-1} on dW :n *integroiva tekijä*. Esimerkin 3.4 epäeksaktin differentiaalisen $xdy - ydx$ integroiva tekijä on $1/x^2$.

3.3 Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö (2.3, 2.1)

3.3.1 Mitä lämpö on?

Jo englantilaiset Robert Boyle ja Isaac Newton väittivät, että lämpö on energiaa, joka liittyy aineen mikroskooppisten osasten liikkeeseen. Sen sijaan Ranskassa oli vallalla käsitys, jonka mukaan lämpö on näkymätöntä ainetta, jota nimitettiin *kaloriksi* ja joka virtasi kuumemmasta kappaleesta kylmempään. Vuonna 1761 skotti Joseph Black (1728–1799) osoitti, että ämpärillinen jääkylmää vettä lämpeä nopeasti, kun se tuotiin huoneenlämpöön, mutta jos vesi sisälsi jääpaloja, sen lämpötila pysyi kauan samana. Jos oletettu kalorikki virtasi

ympäristöstä ämpäriin, sisälsi jääkylmä vesi siis ilmeisesti enemmän kalorkia kuin jää. Vuonna 1799 englantilainen kemisti Humphry Davy (1778–1829) näytti, että jääpalat saatiin sulamaan hankaamalla niitä vastakkain. Kalorikiteorian mukaan hankaaminen sai kalorikin virtaamaan jäätä ympäristöön, joten kokeen tuloksena tuotettu nestevesi sisälsi *vähemmän* kalorkia kuin jää. Tällaiset ristiriitaiset havainnot saivat aikansa tutkijat epäilemään kalorikiteoriaa, mutta vasta 1847 James Prescott Joulen (1818–1889) tutkimukset romuttivat sen kokonaan. Kokeissaan Joule muutti vakiomäärän työtä eri tavoin lämmöksi (kitkan avulla, sähköllä lämmittämällä jne.) niin, että kaikki työ käytettiin lämmittämiseen, ja havaitsi, että tuloksena oli aina sama määrä lämpöä. Näin Joule tuli mitanneeksi *lämmön mekaanisen ekvivalentin*: tietty määrä työtä tuottaa aina saman määrän lämpöä riippumatta miten muutos tehdään. Joulen mittaukset osoittivat, että lämpö on energiaa siinä missä työkin.

Klassisessa hiukkaskuvauksessa lämpö on eräänlaista ”epäjärjestynyttä” kineettistä energiaa. Tämän lisäksi hiukkaset ovat vuorovaikutuksessa kenttien kanssa, esimerkiksi sähkömagneettisten kenttien. Kentät voivat siirtää energiaa ja liikemäärää, ja törmäyksissä osa hiukkasten liike-energiasta muuttuu kenttien energiaksi. Kvanttikentäteoria on osoittanut, että hiukkaset itsekin ovat vain kentän värähtelyjä ja vuorovaikutus tapahtuu ns. välittäjähiukkasten avulla. Esimerkiksi sähkömagneettisessa vuorovaikutuksessa välittäjähiukkanen on foton.

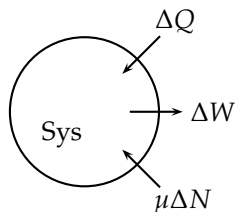
Jo klassinen kuvaus aineesta osoittaa, että puhtaasti mekaaninen lähtökohta on termodynaamiselta kannalta riittämätön. On täysin mahdoton ajatus, että voisimme rakentaa kuvauksen systeemin energian muutoksista tarkastelemalla jokaisen hiukkasen energian muutoksia erikseen. Termodynamiikassa onkin järkevää määritellä työ energiaksi, joka on täysin vaihtokelpoista muiden energialajien kanssa. Kaikki muu energia (hiukkasmäärän pysyessä vakiona) niputetaan lämmöksi. On kuviteltavissa, että jos esimerkiksi sylinterissä laajeneva kaasu tekee työtä mäntään, voidaan työ varastoida kitkattomaan jouseen ja palauttaa sieltä takaisin tai muuntaa toiseen muotoon (todellinen jousi on aina kitkallinen mutta huolellisessa koejärjestelyssä kitka voidaan eliminoida lähes kokonaan). Jos sen sijaan männän tekemä työ varastoidaan lämmöksi (molekyylien liikkeeksi) vaikkapa kitkan avulla, on ilmeistä, että vain osa tästä energiasta voidaan myöhemmin käyttää männän liikutteluun. Kappaleessa 4.1 osoitamme, että lämpöä voidaan muuntaa työksi vain rajoitetusti.

3.3.2 Energia säilyy

Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö on energiansäilymlaki. Jos systeemin ja ympäristön vuorovaikutus tapahtuu vain työn ja lämmönsiirron kautta, voidaan systeemin energian muutos prosessissa kirjoittaa

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W. \quad (3.16)$$

Valitussa merkkikonventiossa ΔQ on *systeemiin siirtynyt lämpö* ja ΔW *systeemin ympäristönsä tekemä työ*. Differentiaalisessa muutoksessa ylläoleva



Kuva 3.3: Ensimmäisen pääsäännön määrittelyssä käytetyt merkkikonventiot.

yhtälö saa muodon

$$dU = dQ - dW. \quad (3.17)$$

Termodynaamisessa kielenkäytössä systeemin kokonaisenergiaa U sanotaan *sisäiseksi energiaksi*. Muita energiasuureita käsitellään luvussa 5.

On syytä huomata, että vaikka sisäinen energia on tilamuuttuja, työ ja lämpö eivät sitä ole. Koska sekä dW että dQ ovat epäeksakteja differentiaaleja, ei mitään tilamuuttujien funktioita Q ja W ole edes olemassa. Vaikka systeemillä on tietty määrä sisäistä energiaa (esimerkiksi 666 kJ), voidaan puhua vain *siirtyneistä* työ- tai lämpömääristä ja niiden muutoksista. Työn ja lämmön differentiaalien epäeksaktisuudesta seuraa myös, että

$$\oint dW \neq 0 \quad \text{ja} \quad \oint dQ \neq 0. \quad (3.18)$$

Tässä näkyy se tosiasia, että energiaa voidaan muuntaa muodosta toiseen, mikä mahdollistaa mm. lämpövoimakoneiden toiminnan.

Koska U on tilamuuttuja, riippuu muutoksen ΔU arvo vain prosessin päätepisteistä. Tärkeä termodynaaminen prosessityyppi on *kiertoprosessi*, eli prosessi, joka palaa tilamuuttuja-avaruudessa takaisin alkupisteeseensä. Kiertoprosessissa on voimassa

$$\oint dU = 0. \quad (3.19)$$

Yhtälöä (3.19) voidaan pitää eräänä ensimmäisen pääsäännön esitysmuotona.

Lämpö- ja työsiirtymien ohella systeemi voi olla ympäristön kanssa hiukkasvaihdossa. Tähän liittyy J. Willard Gibbsin (1839–1903) kehittämä *kemiallisen potentiaal*in käsite. Jos hiukkasvaihto on sallittu, kirjoitetaan ensimmäinen pääsääntö muodossa

$$dU = dQ - dW + \mu dN, \quad (3.20)$$

missä μ on kemiallinen potentiaali. Kemiallinen potentiaali kertoo aineenvaihdon yhteydessä systeemin siirtyvän energian hiukkasta kohden.

Yhtälön (3.20) mukainen merkkikonventio on esitetty kuvassa 3.3. Muistisääntönä sille, että systeemin tekemän työn merkkisääntö on erisuuntainen kuin lämmön ja hiukkasmäärän voi ajatella hyötyä tavoittelevaa kapitalistia, jolle positiivista on systeemin (tehtaan, työläisen) ulospäin tekemä työ.

Erityyppisiä kvasistaattisia töitä tekeväälle ja useista hiukkaslajeista koostuvalle systeemille ensimmäinen pääsääntö voidaan ilmaista muodossa

$$dU = \delta Q - \sum_i \mathbf{f}_i \cdot d\mathbf{X}_i + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (3.21)$$

missä \mathbf{f}_i on yleinen voima ja $d\mathbf{X}_i$ yleinen siirtymä.

3.4 Lämpökapasiteetit (2.5)

Ensimmäisen pääsäännön avulla voidaan laskea, kuinka paljon systeemiin siirtyy lämpöä:

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

Lämpökapasiteetti kertoo kuinka paljon systeemi tarvitsee lämpöä ΔQ , jotta sen lämpötila nousee määrän ΔT :

$$C_{\text{ehto}} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{\text{ehto}}. \quad (3.22)$$

Tässä "ehto" ilmoittaa muuttujan, joka lämpökapasiteettia laskettaessa tai mitattaessa pidetään vakiona.

Yksinkertaiseen tilavuudenmuutostyötä tekevään *PTV*-systeemiin liittyvät lämpökapasiteetit ovat *lämpökapasiteetti vakiotilavuudessa* eli *isokoorinen lämpökapasiteetti*:

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V \quad (3.23)$$

ja *lämpökapasiteetti vakio paineessa* eli *isobaarinen lämpökapasiteetti*:

$$C_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_P. \quad (3.24)$$

Termodynamiikan ensimmäisen pääsäännön mukaan

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV,$$

missä jälkimmäisessä vaiheessa muutos oletetaan kvasistaattiseksi. Silloin

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.25)$$

ja

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (3.26)$$

Jälkimmäisessä yhtälössä oikean puolen toinen termi on laajentumisen aikana tehdyn työn vaikutus lämpökapasiteettiin. Isokoorisessa lämpökapasiteetissa vastaavaa termiä ei ole, koska muutos tapahtuu vakiotilavuudessa.

Seuraavaksi laskemme lämpökapasiteettien C_P ja C_V erotuksen. Tilanyhtälön mukaan $f(T, P, V) = 0$, eli vain kaksi muuttujista P , T ja V ovat vapaita. Voidaan siis lausua $V = V(T, P)$ ja $U = U(T, V(T, P))$. Lasketaan ensin derivaatta

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial T} U(T, V(T, P))\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Sijoittamalla yhtälöön (3.26) saadaan

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Tässä yhtälön oikean puolen ensimmäinen termi on C_V , joten saadaan lämpökapasiteettien erotus

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (3.27)$$

Ideaalikaasulle $PV = k_B N T$ ja $U = U(T)$, joten

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{k_B N}{P}$$

ja

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Sijoittamalla nämä tulokset yhtälöön (3.27) saadaan lämpökapasiteettien erotukseksi ideaalikaasulle

$$C_P - C_V = k_B N = nR, \quad (3.28)$$

missä jälkimmäinen muoto seuraa tuloksesta (1.12). Reaalikaasuille yhtälö (3.28) ei tarkkaan ottaen päde, koska $U = U(T, V)$ ja $(\partial U / \partial V)_T \neq 0$.

Ideaalikaasulle lämpökapasiteettien lausekkeet saadaan erityisen yksinkertaiseen muotoon, kun muistetaan, että ideaalikaasulle $U = k_B T N f / 2$. Silloin suoraan määritelmästä (3.25) seuraa

$$C_V = \frac{f}{2} k_B N \quad (3.29)$$

ja kaavasta (3.28)

$$C_P = \left(\frac{f}{2} + 1\right) k_B N. \quad (3.30)$$

Reaalikaasuille (ja nesteille) vapausasteiden määrä $f = f(T, P)$, jolloin myös $C_V = C_V(T, P)$.

Lämpökapasiteetit C_V ja C_P riippuvat systeemin hiukkas- tai ainemäärästä. Jokaiselle aineelle ominainen *ominaislämpökapasiteetti* määritellään

$$c_{\text{ehto}} = \frac{C_{\text{ehto}}}{M}, \quad (3.31)$$

missä M on systeemin massa. Ominaislämpökapasiteettien arvoja löytyy taulukoista. Joskus on myös hyödyllistä käyttää *moolista lämpökapasiteettia*

$$c_{m,\text{ehto}} = \frac{C_{\text{ehto}}}{n}. \quad (3.32)$$

Esimerkiksi yksiatomiselle ideaalikaasulle $c_{m,V} = 3R/2$.

Lämpökapasiteetit ovat esimerkkejä *termodynaamisista vastefunktioista*. Muita termodynaamisia vastefunktioita ovat mm. tuonnempana esiteltävät lämpölaajenemiskertoimet ja kokoonpuristuvuudet.

Lämpökapasiteettien välinen erotus (3.27) on ensimmäinen esimerkki tyyppillisistä termodynamiikassa esiintyvistä yhteyksistä, joilla systeemiä kuvaavia ominaisuuksia voidaan laskea toisista ominaisuuksista. Jokin ominaisuus voi olla helposti mitattava toisen mittauksen ollessa hankalaa. Tällöin hankalasti mitattavan voi yhteyksien avulla laskea helpommin mitattavasta. Jos molemmat pystytään mittaamaan, säästetään vaivaa kun toinen saadaan laskeamalla. Lisäksi jos molemmat mitataan pystytään arvioimaan mittauksen tarkkuutta ja/tai teoreettisen mallin sopivuutta käsiteltävään tilanteeseen sen perusteella, kuinka hyvin yhteys toteutuu.

3.5 Kvasistaattisia ideaalikaasuprosesseja (~2.1, 2.11)

Termodynaamista muutosta rajoittaa systeemin ja ympäristön välinen kytkentä. Jos systeemi on esimerkiksi kiinteäseinäinen, pysyy systeemin tilavuus muutoksen aikana vakiona, ja sanomme, että muutos on *isokoorinen*. Muita PTV-systeemissä tapahtuvien prosessien erikoistapauksia ovat *isoterminen*, *isobaarinen* ja *adiabaattinen* muutos. Tässä kappaleessa esittelemme nämä prosessityypit ja tutkimme, kuinka systeemin tekemä työ ja systeemiin siirtynyt lämpö voidaan laskea kvasistaattisessa tapauksessa ideaalikaasulle.

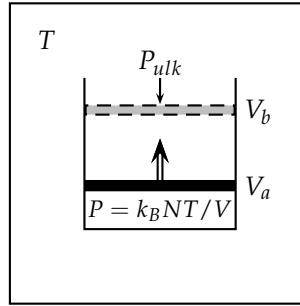
3.5.1 Isoterminen prosessi

Isotermisessä prosessissa lämpötila pysyy vakiona. Ideaalikaasun tilanyhtälöstä saadaan isoterminen tilanyhtälö ideaalikaasuprosesseille:

$$PV = \text{vakio}. \quad (3.33)$$

Koska ideaalikaasulle $U = U(T)$, on $\Delta U = 0$, kun $\Delta T = 0$, ja ensimmäisen pääsäännön nojalla

$$\Delta Q = \Delta W \quad (3.34)$$



Kuva 3.4: Kaasun isoterminen laajeneminen männällä suljetussa sylinterissä.

eli kaasun ympäristöönsä tekemä työ on täsmälleen yhtä suuri kuin kaasuun siirtynyt lämpöenergia.

Esimerkki isotermisestä prosessista on kuvan 3.4 mukainen männällä varustettuun säiliöön suljetun ideaalikaasun laajeneminen. Mäntään kohdistuva ulkoinen paine $P_{ulk} < P$ eli kaasu laajenee, mutta männän massa on sopivan suuruinen, jotta laajeneminen tapahtuu hyvin hitaasti. Koska säiliö on lämmönvaihdossa ympäristön kanssa ja koska prosessi on kvasistaattinen, voidaan kaasun olettaa pysyvän isotermisenä koko prosessin ajan. Kaasun tekemä kvasistaattinen työ on

$$\Delta W_{ab} = \int_{V_a}^{V_b} P dV = k_B N T \int_{V_a}^{V_b} \frac{dV}{V} = k_B N T \ln \frac{V_b}{V_a}. \quad (3.35)$$

Tämä esimerkki valottaa myös kvasistaattisuuden merkitystä: jos mäntä nostetaan nopeasti loppuasentoon, kaasun molekyylit eivät ehdi seurata tasaisesti perässä, ja paine kaikkialla säiliössä ei ole sama. Tällöin kaasun tekemään työtä ei voi laskea integroimalla lauseketta PdV . Ääritapauksessa jos henkilö nostaa männän erittäin nopeasti, kaasu säiliössä ei tee lainkaan työtä, kaikki työ on ihmisen tekemää.

3.5.2 Isobaarinen prosessi

Isobaarisessa prosessissa paine on vakio. Ideaalikaasun tilanyhtälön nojalla isobaarinen tilanyhtälö on

$$\frac{V}{T} = \text{vakio}. \quad (3.36)$$

Isobaarisessa prosessissa sekä tehty työ että siirtynyt lämpö voivat olla nollasta poikkeavia. Kaasun tekemä työ on

$$\Delta W = \int P dV = P \Delta V. \quad (3.37)$$

Systemiin siirtyneeksi lämmöksi saadaan yhtälön (3.24) mukaisesti

$$\Delta Q = C_p \Delta T. \quad (3.38)$$

Esimerkki isobaarisesta prosessista on ideaalikaasun laajeneminen lämmitettäessä kitkattomalla männällä varustetussa säiliössä. Laajenemisen aikana männän ja ympäristön aiheuttama paine pysyy vakiona.

3.5.3 Isokoorinen prosessi

Isokoorisessa prosessissa systeemin tilavuus pysyy vakiona. Ideaalikaasulle isokoorinen tilanyhtälö on

$$\frac{P}{T} = \text{vakio.} \quad (3.39)$$

Suljetun kiinteäseinäisen ideaalikaasulla täytetyn säiliön lämmitys on esimerkiksi isokoorisesta prosessista. Vaikka kaasu lämpenee, se ei tee tilavuudenmuutostyötä, koska säiliön seinät eivät voi liikkua. Ensimmäisen pääsäännön perusteella siirtynyt lämpömäärä on yhtä suuri kuin energian muutos ΔU :

$$\Delta U = \Delta Q = C_V \Delta T, \quad (3.40)$$

missä jälkimmäinen muoto seuraa yhtälöstä (3.23).

3.5.4 Adiabaattinen prosessi

Määritellään adiabaattinen prosessi:

Adiabaattisessa prosessissa systeemin ja ympäristön välillä ei ole lämmönvaihtoa eli $dQ = 0$.

Ensimmäisestä pääsäännöstä seuraa, että systeemin ympäristöönsä tekemä työ adiabaattisessa prosessissa on

$$\Delta W_{\text{adiab}} = -\Delta U. \quad (3.41)$$

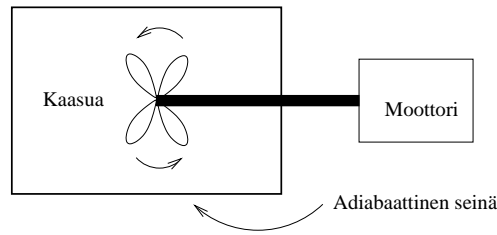
Tästä saadaan lämmölle vaihtoehtoinen tulkinta: ΔQ on energiatasapainon säilyttämiseksi tarvittava korjaustermi ei-adiabaattisissa muutoksissa. Vaikka $dQ = 0$, ei adiabaattinen prosessi ole välttämättä kvasistaattinen, sillä myös systeemin sisällä voi tapahtua työn piiriin kuulumattomia ilmiöitä, jotka poikkeuttavat sen tasapainosta. Asiaa valaisee kuva 3.5.

Ideaalikaasun kvasistaattista adiabaattista laajenemista voidaan kuvata kuvan 3.4 mäntä-sylinterikonfiguraatiolla, missä sylinteri ja mäntä kuitenkin muodostavat lämpöeristetyn kokonaisuuden. Tässäkin tapauksessa $P_{\text{ulk}} < P$ mutta paineiden erotus on pieni, jotta männän liike pysyy hitaana, mutta nyt lämpöä ei siirry $dQ = 0$, josta seuraa, että lämpötila muuttuu $dT \neq 0$. Ensimmäisestä pääsäännöstä saadaan

$$dQ = 0 = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV.$$

Tässä $(\partial U/\partial T)_V = C_V$ ja $(\partial U/\partial V)_T = 0$ (koska $U = U(T)$), joten

$$0 = C_V dT + PdV = C_V dT + k_B NT \frac{dV}{V},$$



Kuva 3.5: Moottori pyörittää potkuria, joka sekoittaa kaasua. Säiliön seinä ei läpäise lämpöä eli se on adiabaattinen. Sekoitusprosessi on adiabaattinen mutta ei kvasistaattinen.

missä jälkimmäisessä muodossa on käytetty ideaalikaasun tilanyhtälöä. Jakamalla T :llä saadaan

$$C_V \frac{dT}{T} + k_B N \frac{dV}{V} = 0,$$

josta integroimalla $T_0 \rightarrow T$ ja $V_0 \rightarrow V$

$$C_V \ln \frac{T}{T_0} + k_B N \ln \frac{V}{V_0} = 0.$$

Siirtämällä $C_V \ln T_0$ ja $k_B N \ln V_0$ oikealle puolelle ja yhdistämälle ne vakioksi, ja käyttämällä vasemmalla puolella logaritmien laskusääntöjä saadaan

$$\ln \left(T^{C_V} V^{k_B N} \right) = \text{vakio}'' ,$$

josta seuraa

$$T^{C_V} V^{k_B N} = \text{vakio}' ,$$

ja kun muistetaan, että $C_P - C_V = k_B N$, saadaan

$$TV^{(C_P - C_V)/C_V} = \text{vakio}. \quad (3.42)$$

Määritellään *adiabaattivakio*²

$$\gamma = C_P / C_V = \frac{f/2 + 1}{f/2} > 1, \quad (3.43)$$

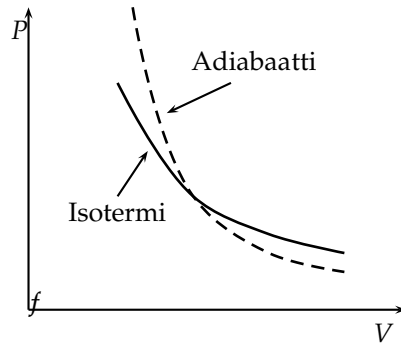
jolloin yhtälö (3.42) tulee muotoon

$$TV^{\gamma-1} = \text{vakio}. \quad (3.44)$$

Tulos on *ideaalikaasun adiabaattinen tilanyhtälö*. Sijoittamalla ideaalikaasun tilanyhtälö yhtälöön (3.44) saadaan myös muodot

$$PV^\gamma = \text{vakio}_2 (= Nk_B \text{vakio}) \quad (3.45)$$

²Määritelmä $\gamma = C_P / C_V$ pätee ideaalikaasulle, ei yleisesti.



Kuva 3.6: Isotermi ($dT = 0$) ja adiabaatti ($dQ = 0$) (P, V)-tasossa.

ja

$$TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{vakio}_3 \left(= \text{vakio}^{1/\gamma} (Nk_b)^{(\gamma-1)/\gamma} \right). \quad (3.46)$$

Nyt voimme vihdoin laskea ideaalikaasun tekemän työn adiabaattisessa laajenemisessa. Käyttämällä adiabaattisen tilanyhtälön muotoa (3.45) saadaan

$$P = \frac{\text{vakio}}{V^\gamma} \quad (3.47)$$

ja työksi tulee

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{vakio}}{V^\gamma} dV = \frac{\text{vakio}}{1-\gamma} \left(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma} \right) \\ &= \frac{1}{1-\gamma} \left(\frac{\text{vakio}}{V_2^\gamma} V_2 - \frac{\text{vakio}}{V_1^\gamma} V_1 \right) = \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2 - P_1 V_1). \end{aligned} \quad (3.48)$$

Samaan tulokseen päästään tietenkin myös laskemalla kaavassa (3.41) esiintyvä energian muutos käyttäen ideaalikaasun energian lauseketta $U = f/2 k_B N T$ ja tilanyhtälöä (3.44), kun huomataan että ideaalikaasulle $1/(1-\gamma) \equiv C_V/(C_V - C_P) = -f/2$.

Jos kyseessä on reaalikaasu, $(\partial U/\partial V)_T \neq 0$, ja on adiabaattisen tilanyhtälön johtamiseksi integroitava koko *adiabaattisuusehto*

$$C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV = 0. \quad (3.49)$$

Adiabaattisen ja isotermisen ideaalikaasuprosessin käyttäytyminen (P, V)-tasossa nähdään vertaamalla adiabaattisen ja isotermisen tilanyhtälön antamia painekäyrän kulmakertoimia. Yhtälön (3.45) mukaisesti adiabaattisessa prosessissa

$$P = \text{vakio} \cdot V^{-\gamma},$$

joten

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\text{vakio} \cdot \gamma V^{-\gamma-1} = -\gamma V^{-1} P. \quad (3.50)$$

Toisaalta isotermisessä prosessissa

$$P = \text{vakio} \cdot V^{-1},$$

josta saadaan

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\text{vakio} \cdot V^{-2} = -V^{-1} P. \quad (3.51)$$

Vertaamalla yhtälöitä (3.50) ja (3.51) saadaan

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{\text{adiab}} = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (3.52)$$

Koska $\gamma > 1$, nähdään yhtälöstä (3.52), että adiabaatit ovat jyrkempiä kuin isotermit (katso kuva 3.6). Tämä tarkoittaa, että kun siirrytään tietyistä (P, V) -pisteestä suuremman tilavuuden suuntaan, isotermin alle jää (P, V) -tasossa suurempi pinta-ala kuin adiabaatin alle: kaasun tekemä työ isotermisessä muutoksessa on suurempi kuin adiabaattisessa. Isotermisessä laajenemisessa loppupaine on suurempi kuin adiabaattisessa laajenemisessä. Nämä tulokset voi ymmärtää sillä perustella, että toisin kuin adiabaattisessa prosessissa, isotermisessä prosessissa systeemiin virtaa energiaa lämmön muodossa, ja osa tästä energiasta voidaan käyttää työkseen. Toisaalta, kun ympäristö tekee kaasuun työtä, eli siirrytään pienemmän tilavuuden suuntaan, tarvitaan adiabaattisessa puristuksessa suurempi työ kuin isotermisessä saman tilavuuden muutoksen aikaansaamiseksi. Adiabaattisen puristuksen loppupaine on myös suurempi kuin isotermisen puristuksen. Jälleen on ymmärrettävää, että adiabaattisessa prosessissa jossa lämmön virtaus ulos on estetty, puristaminen johtaa lämpötilan nousuun ja paine kasvaa näin ollen nopeammin kuin vakio- γ -lämpötilan tapauksessa.

Adiabaattiset muutokset ovat keskeisessä asemassa mm. ilmakehän fysiikassa. Troposfäärin konvektiovirtaukset kuljettavat ilmaa ylöspäin ja takaisin. Kohotessaan meren pinnan tasolta ilma laajenee, koska paine pienenee. (vrt. ideaalikaasulaki). Ilma johtaa lämpöä huonosti, joten kohoavan *ilmapaketin* ja ympäristön välillä on vain vähän lämmönvaihtoa, ja laajenemista voidaan pitää adiabaattisena. Tästä seuraa, että nousevan ilmapaketin lämpötila laskee. Laskeva ilmapaketti taas puristuu adiabaattisesti ja sen lämpötila kasvaa.

Luku 4

Termodynamiikan toinen pääsääntö

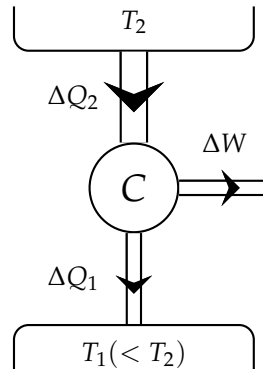
4.1 Toinen pääsääntö ja Carnot'n kone (5.2)

Höyrykoneen kehittyminen 1700-luvulla johti pohdintoihin termodynaamisista koneista ja niiden tehokkuudesta. Vähitellen selvisi, että työn muuttaminen lämmöksi on aina mahdollista ja jopa niin, että työ voidaan kokonaisuudessaan muuttaa lämmöksi. Käytännön sovellusten kannalta mielenkiintoisempaa on kuitenkin tietää, missä määrin lämpöä voidaan muuttaa työksi: kuinka paljon ja miten vaikkapa hiiltä on poltettava, että höyrykone tekisi työtä mahdollisimman tehokkaasti. Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö kertoo, että energiaa voidaan muuntaa muodosta toiseen, mutta se ei aseta muunnokselle mitään ehtoja. Sen sijaan *termodynamiikan toisena pääsääntönä* tunnettu empiirinen havainto rajoittaa mahdollisuutta muuntaa lämpöä työksi.

Teoreettisesti termodynaamisten prosessien tehokkuutta tarkasteli ensimmäisenä Sadi Carnot (1796–1832). Carnot'n tarkastelut nojaavat *reversiibelin* prosessin käsitteeseen:

Prosessi on *reversiibeli* eli palautuva, jos on olemassa vastaprosessi, joka palauttaa systeemin takaisin alkutilaan ikään kuin mitään muutosta ei olisi tapahtunutkaan. Muutoin prosessi on *irreversiibeli* eli palautumaton. Reversiibelissä prosessissa *myös ympäristössä tapahtuneet muutokset palautuvat ennalleen*.

Tämä reversiibelin prosessin määritelmä on mahdollisimman yleinen, eikä se ota mitään kantaa tasapainotiloihin. On kuitenkin vaikea kuvitella sellaista reversiibeliä prosessia, joka ei olisi myös kvasistaattinen, eli se ei kulkisikaan tasapainotilojen kautta: siirtyminen epätasapainotilaan aiheuttaisi vääjäämättä irreversiibelin muutoksen. Toisaalta on mahdollista argumentoida, että kvasistaattinen prosessi voi olla irreversiibeli. Esimerkiksi kaasujen hyvin hidasta sekoittumista voidaan pitää kvasistaattisena prosessina, mutta se ei millään



Kuva 4.1: Carnot'n koneen periaatekuva.

muotoa ole reversiibeli- käänteistä prosessia eli kaasujen hidasta erottamista toisistaan ei voida ajatella tapahtuvan. Mutta koska muutos on irreversiibeli, täytyy siinä esiintyä myös vaiheita, jotka eivät ole tasapainotilassa, toisin sanoen muutos ei olekaan kvasistaattinen! On siis ilmeistä, että jos kvasistaattinen ja reversiibeli muutos määritellään kuten edellä, voidaan sanoja reversiibeli ja kvasistaattinen käyttää toistensa synonyymeinä.

Kaasujen sekoittumisen lisäksi tyypillinen esimerkki irreversiibelistä muutoksesta on lämpötilojen tasaantuminen kahden kappaleen välillä. Lisäksi kaikki luonnolliset prosessit ovat irreversiibeileitä. Reversiibeli prosessi onkin eräänlainen idealisaatio, vaikka luonnollinen prosessi voikin olla lähes reversiibeli.

Carnot totesi, että lämpötilaerojen läsnäollessa voidaan lämpöä muuttaa työksi. Muunnosprosessin tehokkuuden arviointia varten Carnot postuloi kiertoprosessin, *Carnot'n koneen* (kuva 4.1):

Carnot'n kone on lämpövoimakone, joka toimii reversiibelisti kahden lämpösäiliön välillä.

Carnot'n kone

- ottaa kuumemmasta lämpösäiliöstä T_2 lämpöenergiaa määrän $\Delta Q_2 > 0$,
- tekee työtä määrän ΔW ja
- siirtää kylmempään lämpövarastoon T_1 lämpömäärän $\Delta Q_1 > 0$.

Tässä sekä ΔQ_1 että ΔQ_2 ovat määritetty *positiivisiksi*. Lämpövarastot T_1 ja T_2 oletetaan niin suuriksi, että koneen toiminta ei vaikuta niiden lämpötiloihin.

Carnot päätteli, että kaikkein tehokkain lämpökone toimii kiertoprosessina kahden lämpösäiliön välillä. Lisäksi prosessin tulee olla reversiibeli eli prosessia voidaan yhtä hyvin ajaa takaperin. Voidaankin määritellä, että mikä tahan-

sa kahden lämpösäiliön välillä toimiva reversiibeli kiertoprosessi on Carnot'n kone.

Koska prosessi on syklinen, palaa systeemi jokaisen työvaiheen jälkeen aina alkutilaan ja sisäisen energian muutos $\Delta U = 0$. Silloin ensimmäisen pääsäännön perusteella

$$\Delta W = \Delta Q_2 - \Delta Q_1. \quad (4.1)$$

Prosessin tehokkuutta kuvaa *hyötysuhde* η , joka määritellään koneen tekemän työn ja sen ottaman lämmön suhteena, eli

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_2} = 1 - \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2}, \quad (4.2)$$

missä jälkimmäinen yhtäsuuruus seuraa yhtälöstä (4.1).

On selvää, että lämpö siirtyy aina kuumemmasta lämpövarastosta kylmempään silloin, kun kone tekee työtä ympäristöönsä. Muutoinhan kone tuottaisi oman energiansa, mikä on energian säilymislain eli termodynamiikan ensimmäisen pääsäännön vastaista. Tällaista energian säilymislakia rikkovaa konetta sanotaan *ensimmäisen lajin ikiliikkujaksi*. Mutta voiko Carnot'n kone muuttaa *kaiken* lämmön työksi? Vastaus on ei, sen estää termodynamiikan toinen pääsääntö.

Toisesta pääsäännöstä on olemassa useita muotoja. Rudolf Clausius (1822–1888) esitti seuraavan formulaation:

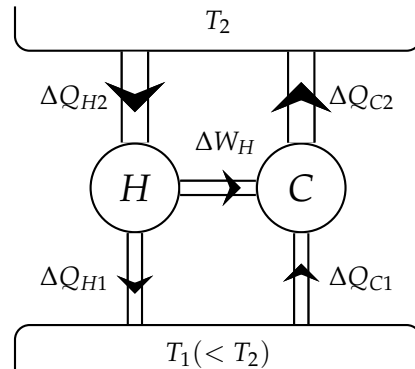
Lämpöä ei voida siirtää kylmemmästä lämpövarastosta kuumempaan ilman muita muutoksia.

Lordi Kelvin eli William Thomson (1824–1907) taas totesi:

Kiertoprosessissa ei ole mahdollista ottaa lämpöenergiaa kuumasta lämpövarastosta ja muuttaa se työksi, jollei samalla lämpöä siirry kylmempään lämpövarastoon.

Clausiuksen ja Kelvinin muotoilut ovat ekvivalentteja. Jos Kelvinin väite ei olisi voimassa, voitaisiin rakentaa lämpövoimakone, joka muuntaa kaiken lämmön työksi. Tämä työ voitaisiin kokonaisuudessaan muuttaa lämmöksi ja käyttää jonkin kappaleen lämmittämiseen sen alkuperäisestä lämpötilasta riippumatta. Jos kappale on kuumempi kuin lämpövarasto, josta lämpö alunperin otettiin, on lopputuloksena lämmön siirtyminen kylmemmästä kappaleesta (lämpövarasto) kuumempaan, mikä on Clausiuksen väitteen vastaista. Jos toisaalta Clausiuksen väite ei olisi voimassa, minkä tahansa lämpövoimakoneen hukkalämpö voitaisiin siirtää takaisin korkeammassa lämpötilassa olevaan lämpövarastoon. Lämpöä ei tällöin siirtyisi lainkaan kylmempään lämpövarastoon, mikä on Kelvinin väitteen vastaista.

Toisesta pääsäännöstä seuraa, että Carnot'n koneen hukkalämpö ΔQ_1 on aina olemassa. Jos näin ei olisi, Kelvinin toisen pääsäännön muotoilu ei pätyisi ja olisi mahdollista muuttaa *kaikki* lämpö työksi. Tuloksena olisi *toisen lajin ikiliikkuja*.



Kuva 4.2: Carnot'n kone lämpöpumppuna, jota ajaa hypoteettinen irreversiibeli kone H .

Kuten todettiin, voidaan Carnot'n prosessi reversiibeliytensä vuoksi myös kääntää vastakkaiseen suuntaan, jolloin koneeseen täytyy tehdä työtä, jotta lämpö siirtyisi kylmemmästä kuumempaan lämpövarastoon. Carnot'n kone toimii tällöin *lämpöpumppuna*. Lämpöpumppua käsitellään tarkemmin kappaleessa 4.3.

Seuraavaksi todistamme, että Carnot'n kone on kaikista lämpövoimakoneista tehokkain ja että Carnot'n koneen hyötysuhde riippuu ainoastaan lämpövarastojen lämpötiloista. Vertaillaan *samojen* lämpövarastojen välillä toimivaa Carnot'n konetta C ja hypoteettista irreversiibeliä konetta H (kuva 4.2).

Oletetaan, että kone H on tehokkaampi kuin Carnot'n kone, $\eta_H > \eta_C$, eli

$$\frac{\Delta W_H}{\Delta Q_{H2}} > \frac{\Delta W_C}{\Delta Q_{C2}}. \quad (4.3)$$

Laitetaan nyt Carnot'n kone toimimaan lämpöpumppuna siten, että Carnot'n kone käyttää kaiken koneen H tekemän työn eli

$$\Delta W_C = \Delta W_H.$$

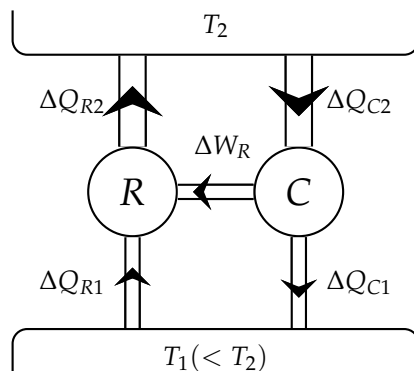
Silloin yhtälön (4.3) mukaan

$$\Delta Q_{C2} > \Delta Q_{H2}.$$

Tästä seuraa, että koneiden C ja H muodostama yhdistetty kone ei tee työtä mutta siirtää positiivisen määrän lämpöä

$$\Delta Q_{C2} - \Delta Q_{H2} > 0$$

kylmemmästä lämpövarastosta T_1 kuumempaan lämpövarastoon T_2 . Tämä on vastoin Clausiuksen toisen pääsäännön muotoilua, joten kone H ei voi olla Carnot'n konetta tehokkaampi.



Kuva 4.3: Hypoteettinen reversiibeli kone R lämpöpumpuna, jota ajaa Carnot'n kone C .

Todistelumme osoittaa, että $\eta_C \geq \eta_H$. Erityisesti, jos kone H on reversiibeli kone R , saamme ehdon $\eta_C \geq \eta_R$. Mutta silloin kone R voidaan laittaa toimimaan lämpöpumpuna, johon Carnot'n kone tekee työtä (kuva 4.3).

Oletetaan, että Carnot'n kone C on tehokkaampi kuin reversiibeli kone R , $\eta_C > \eta_R$, eli

$$\frac{\Delta W_C}{\Delta Q_{C2}} > \frac{\Delta W_R}{\Delta Q_{R2}}, \quad (4.4)$$

ja kun Carnot'n koneen tekemä työ syötetään reversiibeliin koneeseen,

$$\Delta W_C = \Delta W_H,$$

seuraa

$$\Delta Q_{C2} < \Delta Q_{R2}.$$

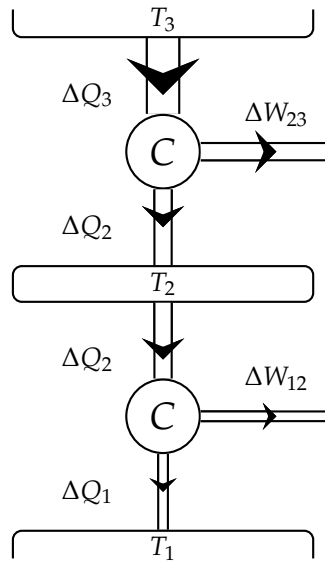
Tästä seuraa, että koneiden C ja R muodostama yhdistetty kone ei tee työtä mutta siirtää positiivisen määrän lämpöä

$$\Delta Q_{R2} - \Delta Q_{C2} > 0$$

kylmemmästä lämpövarastosta T_1 kuumempaan lämpövarastoon T_2 . Tämä on jälleen vastoin Clausiuksen toisen pääsäännön muotoilu, joten seuraa ristiriita ja on oltava $\eta_C \leq \eta_R$.

Koska molempien ehtojen täytyy olla voimassa, on väistämättä $\eta_C = \eta_R$. Siten kone R on myös Carnot'n kone. Voimme siis todeta:

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



Kuva 4.4: Kaksi peräkkäistä Carnot'n konetta.

Tätä voidaan myös pitää eräänä termodynamiikan toisen pääsäännön muotoiluna.

Koska esittämämme todistelu ei ota kantaa Carnot'n koneen rakenteeseen vaan ainoastaan ääriämpötiloihin T_1 ja T_2 , on myös voimassa

$$\eta_{\text{Carnot}} = f(T_1, T_2),$$

eli Carnot'n koneen hyötysuhde riippuu vain lämpövarastojen lämpötiloista.

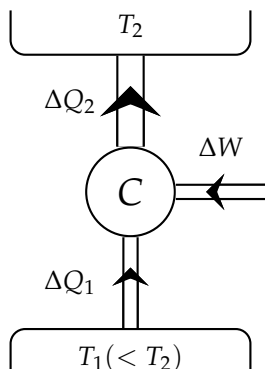
4.2 Absoluuttinen lämpötila (5.14)

Carnot'n kone tarjoaa mahdollisuuden määrittellä absoluuttinen lämpötilasteikko. Koska Carnot'n koneiden hyötysuhde riippuu vain ääriämpötiloista, on kuvan 4.4 kahden peräkkäin kytketyn Carnot'n koneen hyötysuhde

$$1 - \eta_{\text{Carnot}} = \frac{\Delta Q_{\text{ulos}}}{\Delta Q_{\text{sis}}} = f(T_{\text{max}}, T_{\text{min}}). \quad (4.5)$$

On myös voimassa

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



Kuva 4.5: Käänteisen Carnot'n koneen periaatekuva.

joista yhdessä tuloksen (4.5) saadaan

$$f(T_3, T_2)f(T_2, T_1) = \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_3} \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_3} = f(T_3, T_1) = 1 - \eta_{\text{Carnot}} \quad (4.6)$$

Yhtälöllä (4.6) ei ole yksikäsitteistä ratkaisua. Tapana on *määritellä* lämpötilat siten, että

$$f(T_2, T_1) = \frac{T_1}{T_2}, \quad (4.7)$$

mikä on yhtälön (4.6) yksinkertaisin ratkaisu. Yhtälö (4.7) määrittelee *absoluuttisen lämpötila-asteikon* mittayksikköä vaille. Carnot'n koneelle on siis voimassa

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{\Delta Q_{\text{ulos}}}{\Delta Q_{\text{sis}}} = 1 - \frac{T_{\text{min}}}{T_{\text{max}}}. \quad (4.8)$$

Yhtälöä (4.7) ehdotti ensimmäisenä Kelvin. Absoluuttisen lämpötilan asteikkona käytetäänkin kelvinasteikkoa, jossa $1 \text{ K} = 1^\circ\text{C}$ ja $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$. Näin määriteltynä absoluuttinen lämpötila T on ekvivalentti ideaalikaasulämpötilan θ kanssa, kuten kappaleessa 4.4 näemme.

4.3 Carnot'n jääkaappi ja lämpöpumppu (5.11)

Jo edellä viitattiin mahdollisuuteen käyttää Carnot'n konetta lämpöenergian siirtämiseen kylmemmästä lämpövarastosta kuumempaan, kunhan vain ympäristö tekee tarpeeksi työtä Carnot'n koneeseen. Tällaisen käänteisen Carnot'n prosessin kaavio on esitetty kuvassa 4.5. Jos kylmemmästä lämpövarastosta T_1 otetaan lämpömäärä ΔQ_1 ja siirretään ΔQ_2 kuumempaan lämpövarastoon T_2 , on kiertoprosessissa tehtävän työn määrä

$$\Delta W = \Delta Q_2 - \Delta Q_1.$$

Carnot'n koneelle $\Delta Q_1/\Delta Q_2 = T_1/T_2$, joten

$$\frac{\Delta Q_2}{\Delta W} = \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_2 - \Delta Q_1} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}.$$

Tästä saadaan työkseksi

$$\Delta W = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \Delta Q_2 = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \Delta Q_2.$$

Koska $T_1/T_2 < 1$, saadaan tulos

$$\Delta W < \Delta Q_2.$$

Tästä nähdään, että lämpövarastoon T_2 siirtyy enemmän lämpöä kuin työtä tehdään.

Jääkaappi on käänteinen Carnot'n prosessi, jossa lämpöä siirretään pois ympäristöään kylmemmästä systeemistä. Jääkaapin tehokkuutta on tapana mitata *tehokertoimen* ω avulla. Jääkaapille tehokerroin määritellään kylmemmästä lämpövarastosta otetun lämmön ja tehdyn työn suhteena:

$$\omega_{jk} = \frac{\Delta Q_1}{\Delta W}. \quad (4.9)$$

Erityisesti Carnot'n jääkaapille

$$\omega_{jk, \text{Carnot}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \quad (4.10)$$

Tehokerroin voi olla huomattavasti ykköstä suurempi luku.

Lämpöpumppu siirtää lämpöä ympäristöä lämpoisempään systeemiin. Lämpöpumpun tehokerroin on kuumempaan lämpövarastoon siirretyn lämpömäärän ja tehdyn työn suhde:

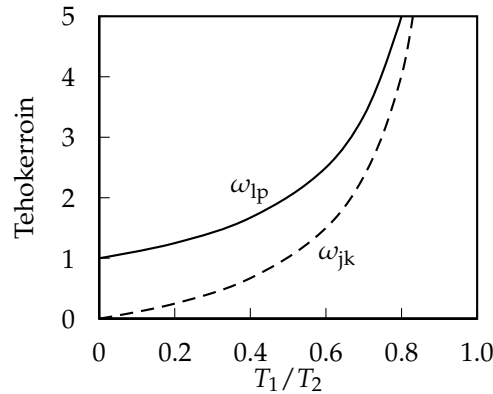
$$\omega_{lp} = \frac{\Delta Q_2}{\Delta W}, \quad (4.11)$$

ja Carnot'n lämpöpumpun tehokerroin on

$$\omega_{lp, \text{Carnot}} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}. \quad (4.12)$$

Lämpöpumppua käytetään mm. talojen lämmitykseen (esimerkiksi maa- tai ilmalämpöpumppu).

Carnot'n jääkaapin ja lämpöpumpun tehokertoimet on esitetty kuvassa 4.6. Kuvasta nähdään, että molempien prosessien tehokkuus on suurimmillaan, kun lämpötilojen ero pieni. Tästä seuraa mm. että ilmalämpöpumppua ei kannata käyttää kovilla pakkasilla. Jääkaapin tehokerroin menee nollian suhteen T_1/T_2 myötä. Sen vuoksi absoluuttista nollapistettä ei voida saavuttaa Carnot'n koneella jäähdyttämällä edes periaatteessa.



Kuva 4.6: Carnot'n jääkaapin ja lämpöpumpun tehokertoimet lämpösäiliöiden lämpötilojen suhteen T_1/T_2 funktiona.

4.4 Ideaalikaasukoneita (5.2)

4.4.1 Carnot'n kone

Kaikilla kahden lämpövaraston välillä toimivilla reversiibleillä lämpökoneilla on sama hyötysuhde, ts. ne ovat Carnot'n koneita. Tarkastelemme tässä yksinkertaista ideaalikaasua työaineena käyttävää Carnot'n kiertoprosessia, joka koostuu kahdesta isotermistä ja kahdesta adiabaatista (kuva 4.7).

•**Vaihe 1** → **2**: isoterminen laajeneminen, $T = T_k$. Ideaalikaasulle $(\partial U/\partial V)_T = 0$, joten isotermillä $\Delta U = 0$. Ensimmäisen pääsäännön nojalla¹ kaasun tekemä työ on

$$\Delta Q_{12} = \Delta W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = k_B N T_k \ln \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

•**Vaihe 2** → **3**: adiabaattinen laajeneminen, $T = T_k \rightarrow T_m < T_k$. Adiabaattisuuden vuoksi $\dot{d}Q = 0$ eli

$$dU + \dot{d}W = 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \dot{d}W = C_V dT + \dot{d}W,$$

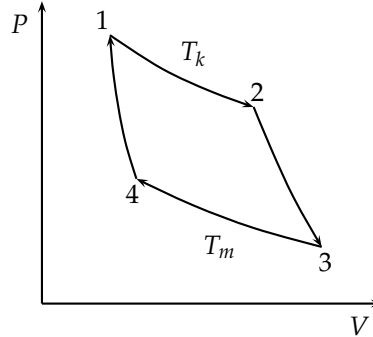
joten kaasun tekemä työ on

$$\Delta W_{23} = -C_V \int_{T_k}^{T_m} dT = C_V (T_k - T_m) > 0.$$

•**Vaihe 3** → **4**: isoterminen puristus, $T = T_m$. Samoin perustein kuin vaiheessa 1 → 2

$$\Delta Q_{34} = \Delta W_{34} = \int_{V_3}^{V_4} P dV = k_B N T_m \ln \frac{V_4}{V_3} < 0.$$

¹Koska käytämme ensimmäistä pääsääntöä, on järkevää siirtyä jälleen alkuperäiseen merkkikonventioon, missä ΔQ :n merkki määräytyy lämpövirran suunnan mukaan.



Kuva 4.7: Carnot'n kiertoprosessi (P,V)-tasossa.

Huomaa, että koska $V_4 < V_3$, on työkontribuutio negatiivinen. Tässä vaiheessa ympäristö tekee kaasuun työtä.

•**Vaihe 4** → **1**: adiabaattinen puristus, $T = T_m \rightarrow T_k$. Tehty työ on

$$\Delta W_{41} = C_V(T_m - T_k) = -\Delta W_{23} < 0.$$

Syklin aikana tehty kokonaistyö on

$$\begin{aligned} \Delta W &= \Delta W_{12} + \Delta W_{23} + \Delta W_{34} + \Delta W_{41} = \Delta Q_{12} + \Delta Q_{34} \\ &= k_B N T_k \ln \frac{V_2}{V_1} - k_B N T_m \ln \frac{V_3}{V_4}. \end{aligned}$$

ja hyötysuhde on

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{12}} = 1 - \frac{k_B N T_m \ln(V_3/V_4)}{k_B N T_k \ln(V_2/V_1)}. \quad (4.13)$$

Adiabaattiselle ideaalikaasuprosessille $TV^{\gamma-1} = \text{vakio}$, joten

$$\begin{aligned} T_k V_2^{\gamma-1} &= T_m V_3^{\gamma-1} \quad \text{ja} \\ T_k V_1^{\gamma-1} &= T_m V_4^{\gamma-1}, \end{aligned}$$

josta

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \Leftrightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Sijoittamalla tämä tulos yhtälöön (4.13), saadaan hyötysuhteeksi

$$\eta = 1 - \frac{T_m}{T_k} \quad (4.14)$$

eli Carnot'n koneen hyötysuhde. Tulos pätee riippumatta siitä, mitä työainetta Carnot'n kone käyttää. Jotta kone olisi Carnot'n kone, sen on otettava lämpöä tietyssä vakioämpötilassa ja luovutettava sitä toisessa vakioämpötilassa. Otto-kiertoprosessi, jota seuraavaksi tarkastellaan, on esimerkki koneesta jossa näin ei ole.

Tässä on huolettomasti käytetty merkintää T lämpötilalle, vaikka itse asiassa kyseessä on ideaalikaasulämpötila θ (huomaa, että lämpötila-asteikkoon viittaava yleinen kaasuvakio supistuu lopputuloksista pois). Yhtälöt (4.8) ja (4.14) kuitenkin osoittavat, että Carnot'n koneen ottaman ja luovuttaman lämpömäärän suhdetta kuvaavat samanmuotoiset yhtälöt

$$\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2}. \quad (4.15)$$

Asteikkojen ero on vain niiden skaalauksessa. Jos *valitaan*, että ne yhtenevät veden kolmoisasteissa 273,16 K, vastaavat ideaalikaasu- ja kelvinlämpötilat lukuarvoiltaan toisiaan.

4.4.2 Otto-kiertoprosessi

Otto-prosessi on polttomoottorin teoreettinen perusta. Polttomoottoria kehitti saksalainen Nikolaus Otto (1832–1891). Otto-prosessi koostuu vuorottaisista adiabaattisista ja isokoorisista vaiheista (kuva 4.8), työaineena jälleen ideaalikaasu:

- **Vaihe 1** → **2**: adiabaattinen puristus, $\Delta Q_{12} = 0$.
- **Vaihe 2** → **3**: isokoorinen paineen kasvu, $\Delta W_{23} = 0$. Ensimmäisestä pääsäännöstä

$$\Delta Q_{23} = \Delta U = \int_{T_2}^{T_3} C_V dT = C_V(T_3 - T_2).$$

Idealikaasun isokoorisen tilanyhtälön (3.39) mukaisesti vaiheen päätepisteissä

$$\frac{P_3}{T_3} = \frac{P_2}{T_2}. \quad (4.16)$$

Koska $P_3 > P_2$, nähdään yhtälöstä (4.16), että $T_3 > T_2$. Siten $\Delta Q_{23} > 0$.

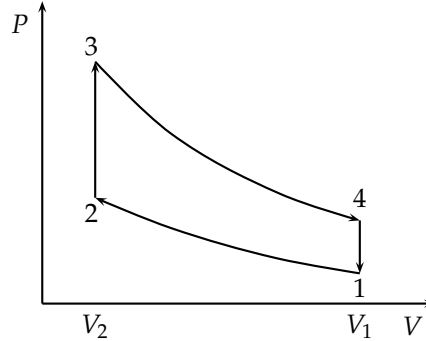
- **Vaihe 3** → **4**: adiabaattinen laajeneminen, $\Delta Q_{34} = 0$.
- **Vaihe 4** → **1**: isokoorinen paineen aleneminen, $\Delta W_{41} = 0$, $\Delta Q_{41} = C_V(T_1 - T_4)$. Vaiheen päätepisteissä

$$\frac{P_4}{T_4} = \frac{P_1}{T_1},$$

ja koska $P_4 > P_1$, on $T_4 > T_1$ ja $\Delta Q_{41} < 0$.

Systeemin tekemä kokonaistyö kiertoprosessissa on

$$\Delta W = \Delta Q_{23} + \Delta Q_{41} = C_V(T_3 - T_2 + T_1 - T_4)$$

Kuva 4.8: Otto-kiertoprosessi (P, V)-tasossa.

ja hyötysuhde

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{23}} = \frac{T_3 - T_2 + T_1 - T_4}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}. \quad (4.17)$$

Adiabaattisessa prosessissa (huom $V_4 = V_1$ ja $V_3 = V_2$)

$$T_4 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1} \quad \text{ja} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1},$$

josta

$$\frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3}. \quad (4.18)$$

Kirjoittamalla yhtälö (4.17) muotoon

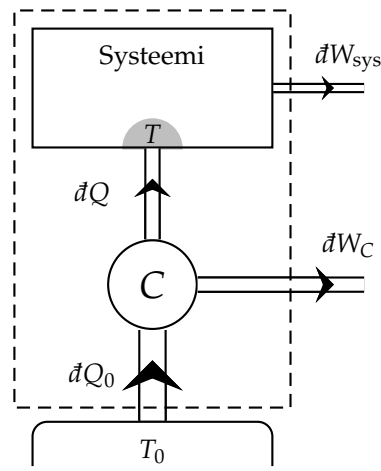
$$\eta = 1 - \frac{T_4}{T_3} \left(\frac{1 - T_1/T_4}{1 - T_2/T_3} \right)$$

ja käyttämällä tulosta (4.18) saadaan

$$\eta = 1 - \frac{T_4}{T_3}. \quad (4.19)$$

Yhtälö (4.19) on samanmuotoinen kuin Carnot'n prosessille, mutta Otto-prosessin hyötysuhde on kuitenkin pienempi, koska lämmön otto ja luovutus ei tapahdu ääriämpötiloissa (vaiheet $2 \rightarrow 3$ ja $4 \rightarrow 1$). T_4 ei myöskään ole prosessin minimilämpötila, koska $T_4 > T_1$.

On olemassa myös muita prosesseja kuin edellä esitetty isotermissistä ja adiabaattisista vaiheista koostuva Carnot'n prosessi, joilla on Carnot'n



Kuva 4.9: Systeemi, joka on kytketty lämpövarastoon Carnot'n koneen kautta.

hyötysuhde. Tällainen on mm. Stirlingin sykli, jossa isotermiset ja isokooriset vaiheet vuorottelevat; jotta Carnot'n hyötysuhde saavutetaan, on kuitenkin oletettava, että lämpö, joka luovutetaan painetta isokoorisesti pienennettäessä, voidaan kierrättää takaisin täysimääräisesti toisen isokoorisen vaiheen aikana. Käytännön koneissa usein sovelletaan prosesseja, joiden teoreettinen hyötysuhde on huonompi kuin Carnot'n koneen. Syy on luonteeltaan tekninen: tällaisissa prosesseissa irreversiibeleistä ilmiöistä aiheutuvat häviöt pystytään minimoimaan tehokkaammin.

4.5 Clausiuksen epäyhtälö (5.6)

Clausius vertaili lukuisia reversiibeileitä ja irreversiibeileitä prosesseja ja totesi, että reversiibelissä prosessissa $\Delta Q/T$ on säilyvä suure. Siten esimerkiksi Carnot'n koneelle $\Delta Q/T$ pysyy vakiona (vrt. yhtälö (4.8)) mutta jäähtyvälle teekupille ei: kuppi luovuttaa saman lämpömäärän kuin ympäristö ottaa vastaan, mutta kupin lämpötila on korkeampi kuin ympäristön. Nämä pohdinnat johtivat epäyhtälöön, joka nyt tunnetaan Clausiuksen epäyhtälönä ja entropian käsitteeseen.

Tarkastellaan systeemiä, joka on kytketty lämpövarastoon T_0 reversiibelin Carnot'n koneen välityksellä (kuva 4.9). Systeemi tekee työtä, mutta sen rakenteesta ja toteutuksesta meidän ei tarvitse tietää mitään. Systeemi voi olla irreversiibeli. Prosessi etenee infinitesimaalisen pienin askelin siten, että Carnot'n kone ottaa lämpövarastosta T_0 lämpömäärän dQ_0 , tekee työtä määrän dW_C ja luovuttaa lämmön dQ systeemille. Tästä aiheutuu systeemin pieni paikallinen lämmitys (lämpötila T), jonka ansiosta systeemi tekee työn dW_{sys} .

Sovelletaan nyt termodynamiikan ensimmäistä pääsääntöä Carnot'n koneen ja systeemin muodostamaan yhdistettyyn systeemiin, joka kuvassa 4.9 on erotettu katkoviivalla. Lämpövirrat $\dot{d}Q$ ja $\dot{d}Q_0$ sekä tehdyt työt $\dot{d}W_{\text{sys}}$ ja $\dot{d}W_C$ on määritetty positiivisiksi, kun ne kulkevat kuvan 4.9 nuolien suuntaan. Yhdistetyn systeemin sisäisen energian muutos on $U_{\text{sisään}} - U_{\text{ulos}}$ eli

$$dU = \dot{d}Q_0 - (\dot{d}W_C + \dot{d}W_{\text{sys}}) = \dot{d}Q_0 - \dot{d}W,$$

missä $\dot{d}W$ on yhdistetyn systeemin tekemä työ. Carnot'n koneelle pätee

$$\frac{\dot{d}Q_0}{T_0} = \frac{\dot{d}Q}{T} \Leftrightarrow \dot{d}Q_0 = T_0 \frac{\dot{d}Q}{T}, \quad (4.20)$$

jolloin

$$\dot{d}W = \dot{d}Q_0 - dU = T_0 \frac{\dot{d}Q}{T} - dU.$$

Kokonaistyö saadaan, kun integroidaan edellinen yhtälö koko syklin ympäri:

$$\Delta W = T_0 \oint \frac{\dot{d}Q}{T} - \oint dU.$$

Mutta kiertoprosessissa

$$\oint dU = 0,$$

joten

$$\Delta W = T_0 \oint \frac{\dot{d}Q}{T}.$$

Yhdistetyn systeemin tekemä työ ei voi olla positiivinen, koska muuten kiertoprosessi vaihtaisi lämpöä yhden lämpövaraston (T_0) kanssa ja tekisi vastaavan määrän työtä, mikä on vastoin termodynamiikan toista pääsääntöä (Kelvin). Siispä

$$\oint \frac{\dot{d}Q}{T} \leq 0. \quad (4.21)$$

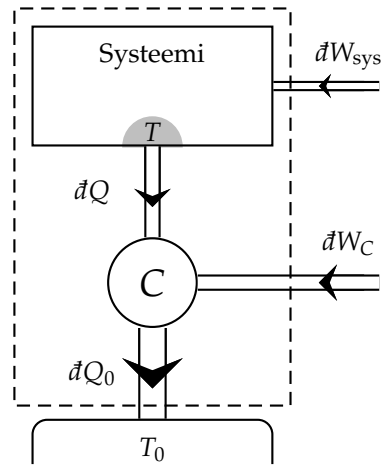
Tämä on *Clausiuksen epäyhtälö*.

Jos kuvan 4.9 tarkemmin määrittelemätön systeemi olisi reversiibeli, voisimme ajaa prosessia takaperin, siten että Carnot'n kone toimii lämpöpumppuna (kuva 4.10). Seuraavassa lämpövirrat $\dot{d}Q$ ja $\dot{d}Q_0$ sekä tehdyt työt $\dot{d}W_{\text{sys}}$ ja $\dot{d}W_C$ on määritetty positiivisiksi, kun ne kulkevat kuvan 4.10 nuolien suuntaan. Tällöin yhdistetyn systeemin sisäisen energian muutos olisi

$$dU = \dot{d}W_C + \dot{d}W_{\text{sys}} - \dot{d}Q_0 = \dot{d}W - \dot{d}Q_0,$$

missä $\dot{d}W$ on yhdistettyyn systeemiin tehty työ. Käyttämällä Carnot'n koneelle yhtälöä (4.20) saataisiin

$$\dot{d}W = dU + T_0 \frac{\dot{d}Q}{T}.$$



Kuva 4.10: Systeemi, joka on kytketty lämpövarastoon lämpöpumpppuna toimivan käänteisen Carnot'n koneen kautta.

Kokonaistyö saataisiin jälleen kun integroitaisiin edellinen yhtälö koko syklin ympäri:

$$\Delta W = \oint dU + T_0 \oint \frac{dQ}{T} = T_0 \oint \frac{dQ}{T},$$

koska kiertoprosessissa

$$\oint dU = 0.$$

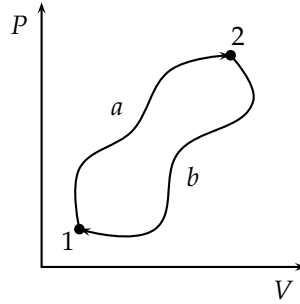
Yhdistetty systeemi ei voi tehdä työtä ympäristöön rikkomatta toista pääsääntöä (eli ympäristön on tehtävä työtä yhdistettyyn systeemiin, nyt käytössä olevalla merkisäänöillä siis on oltava $\Delta W > 0$), joten saadaan tulos

$$\oint \frac{dQ}{T} \geq 0. \quad (4.22)$$

Reversiibelille prosessille täytyy siis molempien tulosten (4.21) ja (4.22) olla voimassa, jolloin voidaan päätellä, että yhtälön (4.21) yhtäsuuruus on voimassa vain ja ainoastaan reversiibelissä tapauksessa.

4.6 Entropia (5.3)

Kuvassa 4.11 on esitetty eräs kiertoprosessi (P, V) -tasossa. Valitaan prosessin reitiltä kaksi mielivaltaista tilaa 1 ja 2, ja merkitään polkua $1 \rightarrow 2$ kirjaimella a ja polkua $2 \rightarrow 1$ kirjaimella b . Oletetaan ensin, että prosessi on reversiibeli.

Kuva 4.11: Eräs kiertoprosessi (P, V) -tasossa.

Clausiuksen epäyhtälön perusteella

$$\oint \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = 0,$$

joten

$$\int_1^2 \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = - \int_2^1 \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T}.$$

Funktio $\delta Q^{\text{rev}}/T$ voidaan siis integroida mitä reittiä tahansa pisteestä 1 pisteeseen 2:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = S(P_2, V_2) - S(P_1, V_1) \equiv \Delta S. \quad (4.23)$$

Koska integraalin arvo riippuu vain päätepisteistä, on yhtälössä (4.23) määritelty funktio $S(P, V)$ tilamuuttuja. Siitä käytetään Clausiuksen keksimää nimitystä *entropia*.

Oletetaan seuraavaksi, että muutos tilasta 1 tilaan 2 on irreversiibeli, mutta takaisin tilaan 1 palataan reversiibeliä reittiä pitkin. Clausiuksen epäyhtälön perusteella

$$\int_1^2 \frac{\delta Q^{\text{irr}}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^{\text{irr}}}{T} - \underbrace{\int_1^2 \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T}}_{\Delta S} < 0$$

eli

$$\int_1^2 \frac{\delta Q^{\text{irr}}}{T} < \Delta S. \quad (4.24)$$

Irreversiibelissä tapauksessa lämmönvaihtotermi $\int \delta Q^{\text{irr}}/T$ ei sisällä kaikkia entropian muutokseen vaikuttavia tekijöitä vaan osa entropian muutoksesta tulee systeemin sisäisten spontaanien prosessien aiheuttamasta entropian tuotosta.

Adiabaattisessa prosessissa lämpöä ei siirry $\delta Q_{\text{adiab}} = 0$, joten entropia $\Delta S \geq 0$. Toisin sanoen:

Adiabaattisessa prosessissa entropian muutos $\Delta S = 0$, jos prosessi on reversiibeli, muutoin $\Delta S > 0$.

Jos systeemi ei ole adiabaattisesti suljettu, voi systeemin entropia pienentyä $\Delta S < 0$, mutta systeemille ja ympäristölle yhteensä $\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$. Clausiuksen muotoilemana tämä vaatimus voidaan esittää seuraavasti:

Maailmankaikkeuden entropia pyrkii maksimoitumaan.

Tämä toisen pääsäännön formulaatio liittyy entropian syvällisellä tavalla ajan suuntaan. Koska kaikki luonnolliset prosessit ovat irreversiibeileitä, voidaan pelkästään prosessia havainnoimalla erottaa aiempi hetki t_1 ja myöhäisempi hetki t_2 toisistaan sillä perusteella, että hetkellä t_2 maailmankaikkeuden entropia on suurempi kuin hetkellä t_1 . Jatkossa tasapainotiloja etsittäessä käytännöllinen toisen pääsäännön muotoilu on

Suljetussa systeemissä kaikissa spontaaneissa prosesseissa entropia kasvaa.

Entropian (ja lämpötilan) käsitteeseen päädytään myös matemaattisesti elegantilla tavalla ottamalla lähtökohdaksi kreikkalaisen matemaatikon Constantin Carathéodoryn (1873–1950) vuonna 1909 esittämä aksioma: *mielivaltaisen lähellä jokaista makroskooppisen tila-avaruuden pistettä on tasapainotiloja, joita ei voida saavuttaa adiabaattisesti*. Tässä menetelmässä termodynamiikan keskeisimmät käsitteet voidaan esittää termodynaamisiin tiloihin liittyen tarvitsematta puuttua lämpökoneisiin ja niiden rakenteeseen. Koneisiin perustuva lähestymistapa ei kuitenkaan ole vähemmän yleinen.

4.6.1 Entropia ja ensimmäinen pääsääntö

Clausiuksen epäyhtälön perusteella reversiibelissä prosessissa on voimassa

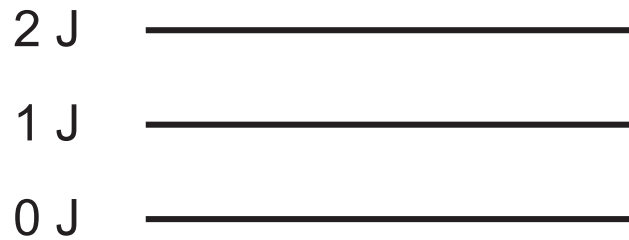
$$dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T}. \quad (4.25)$$

Koska dS on eksakti differentiaali, voidaan todeta, että on T^{-1} epäeksaktin differentiaalinen δQ integroiva tekijä (totea tämä eksplisiittisesti ideaalikaasun tapauksessa). Vastaavasti tilavuudenmuutostyön differentiaalinen δW tekee eksaktiksi tekijä P^{-1} eli $\delta W^{\text{rev}} = PdV$. Voimme siis kirjoittaa ensimmäisen pääsäännön differentiaaliseen muotoon

$$dU = TdS - PdV. \quad (4.26)$$

Nyt voisi kuvitella, että sisäisen energian muutos olisi laskettavissa integroimalla yhtälöstä (4.26) vain reversiibelissä tapauksessa:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W = \int TdS - \int PdV. \quad (4.27)$$



Kuva 4.12: Kaavakuva energiatasoista.

Mutta koska U on tilamuuttuja ja dU on eksakti differentiaali, saadaan ΔU yhtälöstä (4.27) aina, jos yhtälön oikean puolen integroinnit suoritetaan reversiibeliä reittiä pitkin. Tästä on suurta hyötyä tarkasteltaessa irreversiibeileitä muutoksia.

Irreversiibeileistä muutoksista aiheutuu entropian tuottoa, jonka vuoksi

$$\Delta Q^{\text{irr}} < \int T dS.$$

Jotta yhtälö (4.27) olisi voimassa, täytyy olla

$$\Delta W^{\text{irr}} < \int P dV. \quad (4.28)$$

Irreversiibeileissä muutoksissa systeemi tekee siis vähemmän työtä kuin reversiibeileissä muutoksissa.

4.6.2 Mitä entropia oikein kuvaa?

Entropia S kuvaa makrotasolta katsoen piilossa olevia erilaisia mahdollisia tiloja, joissa systeemi voi olla. Ajatellaan, että voisimme mitata vain systeemin kokonaisenergiaa U , mutta tiedämme että meillä on 5 hiukkasta ja 3 mahdollista energiatasetoa joilla hiukkaset voivat olla (tasojen energiat 0 J, 1 J ja 2 J, katso kuvaa 4.12):

- Jos makrotila on $U = 10$ J, kaikkien hiukkasten täytyy olla energiatasetolla 2 J ($10 \text{ J} = 5 \times 2 \text{ J}$), joten mahdollisia tiloja on vain yksi.
- Jos makrotila on $U = 5$ J, mahdollisuuksia on useita:

$2 \times 2 \text{ J}$	$+ 1 \times 1 \text{ J}$	$+ 2 \times 0 \text{ J}$	
$1 \times 2 \text{ J}$	$+ 3 \times 1 \text{ J}$	$+ 1 \times 0 \text{ J}$	$= 3$ mahdollisuutta
$5 \times 1 \text{ J}$			
- Kokeile itse tapauksia $U = 9, 8, 7, 6, 4, 3, 2, 1$ J.

Tilastollisessa mekaniikassa entropia on määritelty

$$S = k \ln W, \quad (4.29)$$

missä W on makrotasolta piilossa olevien mikrokooppisten mahdollisuuksien lukumäärä ja k on Boltzmannin vakio $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K. Entropian yksikkö on sama kuin Boltzmannin vakion yksikkö $[S] = \text{J/K}$. Kuvan 4.12 systeemin entropiat tarkastelluissa tapauksissa

$$\begin{aligned} U &= 10 \text{ J} \quad \rightarrow \quad S = k \cdot \ln 1 = 0 \\ U &= 5 \text{ J} \quad \rightarrow \quad S = k \cdot \ln 3 > 0. \end{aligned}$$

Miten monella tavalla voidaan N kaasuhiukkasta järjestää tilavuuteen V niin että niiden energia on U ? Kaikkien hiukkasten paikat ja nopeudet voivat olla mielivaltaisia, onko mahdollisuuksia siis äärettömän monta? Vastaus on ei, koska kvanttimekaniikassa opimme että paikka ja tilavuuskin ovat kvantittuneita, ne voidaan määritellä vain Heisenbergin epätarkkuusperiaatteen antamalla tarkkuudella. Niinpä kaasun entropiakaan ei ole ääretön.

HUOM 1: Lämpötila T on verrannollinen hiukkasten yhteenlaskettuun kineettiseen energiaan.

Energia U on yhteenlaskettu vuorovaikutusten potentiaalienergia ja kineettinen energia.

Kineettinen energia voi muuttua potentiaalienergiaksi ja päinvastoin, mutta suljetussa systeemissä kokonaisenergiaa säilyy.

HUOM 2: Jako makroskooppiseen ja mikrokooppiseen riippuu mittalaitteista tai mallin/ymmärryksen tasosta: kuinka pieniä yksityiskohtia voimme tai haluamme tarkastella.

4.7 Sisäinen energia ja Maxwellin relaatiot (6.2)

Sisäisen energian differentiaalimuoto reversiibelissä muutoksessa saadaan suoraan termodynamiikan ensimmäisestä pääsäännöstä:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu dN_i. \quad (4.30)$$

Koska dU on eksakti differentiaali, voidaan kirjoittaa

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j \neq i}} dN_i. \quad (4.31)$$

Differentiaaleista (4.30) ja (4.31) voimme tehdä identifikaatiot

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} = -P, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (4.32)$$

Toisaalta osittaisderivoinnit kommutoivat, esimerkiksi

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N_i} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} \right)_{S, N_i} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} \right)_{V, N_i} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, N_i}.$$

$$dU = \textcircled{T}d\textcircled{S} - \textcircled{P}d\textcircled{V} + \mu dN \Rightarrow \textcircled{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)} = \textcircled{\left(-\frac{\partial P}{\partial S}\right)}$$

Kuva 4.13: Kaavio Maxwellin relaatioiden muodostamiseksi.

Soveltamalla samaa symmetriaa toisiinkin muuttujiin, saadaan sisäiseen energiaan liittyvät *Maxwellin relaatiot*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N_i} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N_i}, \quad (4.33)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_j \neq i} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N_i}, \quad (4.34)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_j \neq i} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N_i} \quad (4.35)$$

Maxwellin relaatioita ei kannata opetella ulkoa, vaan ne voidaan johtaa helposti kuten edellä. Toisaalta ne voidaan myös lukea suoraan sisäisen energian (tai muun myöhemmin esiteltävän termodynaamisen potentiaalin) differentiaalimuodosta. Esimerkiksi relaatio (4.33) voidaan muodostaa kuvan 4.13 mukaisesti valitsemalla muuttujat "ristikkäin" konjugoiduista pareista. Samanlainen kaavio voidaan kirjoittaa myös muille intensiivisen ja ekstensiivisen muuttujan muodostamille pareille.

4.7.1 Fundamentaalin yhtälö (~6.4)

Kaikki termodynaamiset energiafunktioit ovat luonteeltaan ekstensiivisiä. Koska sisäisen energian luonnolliset muuttujat S , V ja N (katso luku 5.3.1) ovat myös ekstensiivisiä, voidaan kirjoittaa skaalausehto

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i) = \lambda U(S, V, N_i). \quad (4.36)$$

Matemaattisesti ilmaistuna tämä tarkoittaa, että sisäinen energia on ensimmäisen kertaluvun homogeeninen funktio. Derivoidaan yhtälö (4.36) λ :n suhteen:

$$\frac{d}{d\lambda}(\lambda U) = \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda S}\right)_{V,N_i} \frac{d}{d\lambda}(\lambda S) + \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda V}\right)_{S,N_i} \frac{d}{d\lambda}(\lambda V) + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda N_i}\right)_{S,V,N_j \neq i} \frac{d}{d\lambda}(\lambda N_i).$$

Asetetaan $\lambda = 1$, jolloin

$$U = S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} + V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} + \sum_i N_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j \neq i}. \quad (4.37)$$

Tämä on Eulerin teoreema ensimmäisen kertaluvun homogeenisille funktioille. Yhdistämällä yhtälö (4.37) ja tulokset (4.32) saadaan *fundamentaalin yhtälö*:

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i. \quad (4.38)$$

Fundamentaalin yhtälöä ei voida johtaa suoraan sisäisen energian differentiaalimuodosta $dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$, vaan on vaadittava, että homogeenisuusehto (4.36) on voimassa.

4.7.2 Gibbsin ja Duhemin yhtälö

Differentioimalla fundamentaalinen yhtälö saadaan

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i.$$

Toisaalta sisäisen energian differentiaali on

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i.$$

Vähentämällä nämä yhtälöt toisistaan saadaan

$$SdT - VdP + \sum_i N_i d\mu_i = 0$$

eli yksikomponenttisysteemille

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP. \quad (4.39)$$

Yhtälö (4.39) tai (4.7.2) on *Gibbsin ja Duhemin yhtälö*. Siitä nähdään, että kemiallisen potentiaalin luonnolliset muuttujat ovat T ja P (katso luku 5.3.1).

Kaksiulotteiselle systeemille, jolla on pinta-ala, mutta ei tilavuutta, kuten faasin välinen rajapinta fundamentaalinen yhtälö saa muodon

$$U = TS + \sum_i \mu_i N_i + A\sigma$$

ja sen kokonaisdifferentiaali on

$$dU = TdS + SdT + \sum_i d\mu_i N_i + \sum_i \mu_i dN_i + dA\sigma + Ad\sigma.$$

Kun tätä verrataan termodynamiikan ensimmäiseen pääsääntöön

$$dU = TdS + \sum_i \mu_i dN_i + \sigma dA$$

saadaan *Gibbsin adsorptioyhtälö*

$$SdT + Ad\sigma + \sum_i N_i d\mu_i = 0. \quad (4.40)$$

Vakiolämpötilassa tästä tulee *Gibbsin adsorptioisotermi*

$$\sum_i N_i d\mu_i + Ad\sigma = 0. \quad (4.41)$$

4.7.3 Mikä on kemiallinen potentiaali ja miksi se riippuu paineesta ja lämpötilasta?

Tarkastellaan systeemiä jonka hiukkasmääräkin voi muuttua, ja hiukkasia on montaa lajia i . Tällöin ensimmäinen pääsääntö reversiibelille muutokselle on

$$dU = TdS - PdV - \sum_i \mu_i dN_i \quad (4.42)$$

Kemiallisen potentiaalin määritelmä komponentille i on siis

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j \neq i}}.$$

Molekyylyityypin i kemiallinen potentiaali μ_i on siis systeemin energian muutos kun entropia, kaikkien muiden tyyppisten molekyylien määrät ja tilavuus pidetään vakiona, ja lisätään yksi molekyyli i . Tämä on molekyylien kineettisen ja vuorovaikutusenergian summa kyseisessä systeemissä, ja se riippuu lämpötilasta (kuinka paljon kineettistä energiaa molekyyllillä keskimäärin on) ja paineesta tai tiheydestä (kuinka lähellä toisiaan molekyylit ovat). Vuorovaikutusenergia riippuu myös molekyylliseoksen koostumuksesta, eli siitä, millaisten molekyylien kanssa molekyyli i vuorovaikuttaa. On vaikea kuvitella käytännössä koejärjestelyä, joka pitää entropian vakiona, siksi käytännöllisemmät kemiallisen potentiaalin määritelmät nojaavat vapaiden energioiden käsitteisiin (luku 5) energian sijaan. Yleisimmin käytetty määritelmä perustuu Gibbsin vapaaseen energiaan G

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}}. \quad (4.43)$$

Kun myöhemmin määrittelemme Gibbsin vapaan energian on tämä määritelmä käyttökelpoinen: pidetään systeemin paine ja lämpötila vakioina, ja työnnetään systeemin yksi molekyyli i lisää. Systeemin Gibbsin vapaan energian muutos on tällöin kemiallinen potentiaali. Helmholtzin vapaan energian F avulla kemiallinen potentiaali voidaan selvittää pitämällä tilavuus ja lämpötila vakioina

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}}.$$

4.8 Esimerkkejä entropian muutoksen laskemisesta (5.4)

4.8.1 Ideaalikaasun isoterminen reversiibeli laajeneminen

Koska kyseessä on reversiibeli prosessi (sekä systeemin että ympäristön osalta), lasketaan systeemin (kaasu) entropian muutos yhtälöstä (4.25):

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_1^2 \frac{dQ^{\text{rev}}}{T}.$$

Ideaalikaasulle $U = U(T)$, joten isotermisessä prosessissa $dU = 0$ ja $dQ^{\text{rev}} = dW = PdV$. Systeemin laajetessa tilavuudesta V_1 tilavuuteen V_2 on sen entropian muutos siis

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_1^2 \frac{PdV}{T} = k_B N \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = k_B N \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (4.44)$$

missä toinen yhtäsuuruus seuraa ideaalikaasun tilanyhtälöstä.

Mikä on ympäristön entropian muutos? Reversiibelissä prosessissa maailmankaikkeuden entropia ei muutu eli $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ymp}} = 0$, joten $\Delta S_{\text{ymp}} = -\Delta S_{\text{sys}}$.

4.8.2 Ideaalikaasun irreversiibeli ja adiabaattinen vapaa laajeneminen

Koska S on tilamuuttuja, on entropian muutos $\int_C dQ/T$ laskettuna mitä tahansa reversiibeliä reittiä C pitkin. Koska laajeneminen on adiabaattista, on $\Delta Q = 0$. Toisaalta vapaassa laajenemisessa kaasu ei tee työtä, joten $\Delta W = 0$. Silloin ensimmäisen pääsäännön perusteella sisäisen energian muutos $\Delta U = 0$. Tästä seuraa, että muutoksen on välttämättä oltava isoterminen, koska ideaalikaasun sisäinen energia riippuu vain lämpötilasta. Siten sopiva reversiibeli reitti on isotermi, ja edellisen kohdan mukaisesti muutoksessa $V_1 \rightarrow V_2$

$$\Delta S_{\text{sys}} = k_B N \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.45)$$

Ympäristön entropian muutos sen sijaan on $\Delta S_{\text{ymp}} = 0$, koska adiabaattisuuden vuoksi systeemin ja ympäristön välillä $\Delta Q = 0$. Systeemin ja ympäristön entropian muutos on yhteensä

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ymp}} = \Delta S_{\text{sys}} + 0 = k_B N \ln \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

Kokonaisentropia kasvaa systeemin sisäisen irreversiibelin prosessin seurauksena.

4.8.3 Kappaleen lämmitys isokoorisesti tai isobaarisesti

Lämpökapasiteetti (isokoorinen tai isobaarinen) on määritelmän mukaan $dQ = CdT$. Lämmitettäessä kappaletta lämpötilasta T_1 lämpötilaan T_2 entropian muutos on

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} dT = C \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.46)$$

jos oletetaan, että lämpökapasiteetti ei riipu lämpötilasta. Ympäristöstä siirtyy kappaleeseen lämpöä määrä

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} CdT = C(T_2 - T_1)$$

ja ympäristön (lämpötila T_2) entropian muutos on

$$\Delta S_{\text{ymp}} = -\frac{\Delta Q}{T_2} = -C \frac{T_2 - T_1}{T_2} < 0. \quad (4.47)$$

Miinus-merkki johtuu siitä, että ympäristön kannalta lämpö siirtyy valitun merkkikonvention puitteissa negatiiviseen suuntaan. Kokonaisentropian muutos on

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{tot}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ymp}} \\ &= C \ln \frac{T_2}{T_1} - C \frac{T_2 - T_1}{T_2} \\ &= C \left(\ln \frac{T_2}{T_1} - 1 + \frac{T_1}{T_2} \right). \end{aligned} \quad (4.48)$$

Muutos on positiivinen, kun $T_2 > T_1$.

Esimerkki 4.1

Vettä (massa $m = 1$ kg) lämmitetään isobaarisesti $20^\circ\text{C} \rightarrow 80^\circ\text{C}$. Veden entropian muutos on

$$\Delta S_{\text{sys}} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} = mc_P \ln \frac{T_2}{T_1},$$

missä c_P on isobaarinen ominaislämpökapasiteetti. Vedelle $c_P = 4,2$ J/gK. Sijoittamalla lukuarvot

$$\Delta S_{\text{sys}} = 1000 \text{ g} \cdot 4,2 \text{ J/gK} \cdot \ln \frac{353 \text{ K}}{293 \text{ K}} = 782 \text{ J/K}.$$

Ympäristön entropian muutos on

$$\Delta S_{\text{ymp}} = -mc_P \frac{T_2 - T_1}{T_2} = -1000 \text{ g} \cdot 4,2 \text{ J/gK} \cdot \frac{60 \text{ K}}{353 \text{ K}} = -714 \text{ J/K}.$$

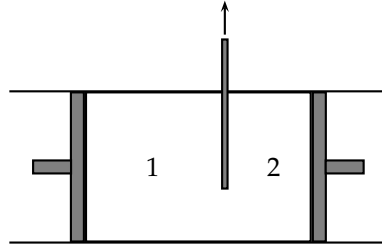
Entropian kokonaismuutos on

$$\Delta S_{\text{tot}} = 782 \text{ J/K} - 714 \text{ J/K} = 68 \text{ J/K} > 0.$$

4.8.4 Sekoitusentropia

Tarkastellaan kahta kaasua, 1 ja 2, kuvan 4.14 mukaisessa säiliössä. Kun kaasu- ja erottava väliseinä poistetaan, kaasut sekoittuvat. Oletetaan, että kaasut ovat ideaalikaasuja ja että alku- ja lopputilojen paineet ovat samat. Kaasujen voidaan silloin kuvitella sekoittuvan isotermisesti ja isobaarisesti. Ideaalikaasujen seokselle pätee

$$P = \frac{k_B N T}{V} = \sum_i \frac{k_B N_i T}{V} = \sum_i P_i, \quad (4.49)$$



Kuva 4.14: Kaasut sekoittuvat, kun väliseinä poistetaan.

missä N_i on ainekomponentin i hiukasmäärä ja P_i sen osapaine. Tulos (4.49) on *Daltonin laki* ja se on nimetty englantilaisen kemistin John Daltonin (1766–1844) mukaan. Daltonin laki kertoo, että ideaalikaasuseoksen paine voidaan ilmaista kaasun ainekomponenttien osapaineiden summana.

Keskeinen käsite seoksia tutkittaessa on *mooliosuus*. Ainekomponentin i mooliosuus määritellään

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{N_i}{N}. \quad (4.50)$$

Mooliosuuksille pätee ehto

$$\sum_i x_i = 1. \quad (4.51)$$

Mooliosuus on aina välillä $0 \leq x_i \leq 1$. Yhtälöstä (4.49) saadaan, että erityisesti ideaalikaasuseoksen mooliosuuksille pätee

$$x_i = \frac{P_i}{P}. \quad (4.52)$$

Huomaa, että yhtälö (4.50) pätee yleisesti kaikille kaasuille, nesteille ja kiinteille aineille mutta yhtälö (4.52) vain ja ainoastaan ideaalikaasulle.

Sekoittumisen voidaan ajatella tapahtuvan siten, että koko tilavuuteen V laajenee ensin kaasu 1 ja sitten kaasu 2. Tämä oletus on mahdollista tehdä, koska ideaalikaasurajalla molekyylien väliset vuorovaikutukset ovat häviävän pieniä. Edellisen luvun perusteella molempien kaasujen entropia kasvaa määrällä $k_B N_i \ln(V/V_i)$, missä V_i on kaasun i alkutilavuus. Siten *sekoitusentropia* on

$$\Delta S_{\text{mix}} = k_B N_1 \ln \frac{V}{V_1} + k_B N_2 \ln \frac{V}{V_2}.$$

Koska sekoittuminen tapahtuu vakioaineessa ja -lämpötilassa, on $P_1 = P_2 = P$ ja $T_1 = T_2 = T$, jolloin ideaalikaasulaista

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N}{V} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_i}{V} = \frac{N_i}{N} = x_i.$$

Nyt sekoitusentropia tulee muotoon

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{mix}} &= k_B N_1 \ln \frac{V}{x_1 V} + k_B N_2 \ln \frac{V}{x_2 V} \\ &= k_B N_1 \ln \frac{1}{x_1} + k_B N_2 \ln \frac{1}{x_2},\end{aligned}$$

ja kun vielä käytetään mooliosuuden määritelmää (4.50), saadaan

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k_B N (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (4.53)$$

Koska $0 \leq x_i \leq 1$, on $\Delta S_{\text{mix}} \geq 0$. Jos on vain yksi kaasu ja väliseinää ei ole, $x_2 = 0$, $x_1 = 1$ ja $\Delta S_{\text{mix}} = 0$, kuten pitääkin. Jos väliseinä on asetettu niin, että kumpaakin kaasua yhtä monta molekyyliä (moolia), on $x_1 = x_2 = 1/2$ ja $\Delta S_{\text{mix}} = k_B N \ln 2$. Entä, jos kaasut 1 ja 2 ovat samaa kaasua? Silloinhan entropian ei pitäisi kasvaa, koska mitään sekoittumista *de facto* ei tapahdu. Tämä on *Gibbsin paradoksi*. Paradoksi ratkeaa tilastollisessa mekaniikassa. Kvanttimekaniikan periaatteiden mukaisesti identtiset ja epäidenttiset hiukkaset pitää laskea eri tavalla, ja tämä ero näkyy myös klassisella rajalla.

4.9 Entropian differentiaali ja eräitä sovelluksia (5.12, 3.1, 3.5)

Tässä kappaleessa esitämme kuinka entropian kokonaisdifferentiaalia voidaan käyttää johdettaessa eräitä hyödyllisiä tuloksia.

4.9.1 Helmholtzin yhtälö

Oletetaan reversiibeli muutos PTV -systeemissä. Jos riippumattomiksi muuttujiksi valitaan T ja V , saadaan ensimmäisestä pääsäännöstä

$$dQ = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV.$$

Tästä ja yhtälöstä (4.25) entropian differentiaaliksi saadaan

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV. \quad (4.54)$$

Resiprookkisuuusehdon nojalla täytyy olla voimassa

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T + P \right) \right]_V.$$

Suorittamalla derivoinnit

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T + P \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} + \frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V$$

saadaan

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)\right]_{V,N}. \quad (4.55)$$

Yhtälö (4.55) on Helmholtzin yhtälö, ja se lausuu sisäisen energian riippuvuuden tilavuudesta isotermisissä muutoksissa paineen lämpötilariippuvuuden avulla, joka voidaan määrittää, jos tilanyhtälö tunnetaan. Helmholtzin yhtälö tunnetaan myös nimillä ensimmäinen energiayhtälö ja termodynaaminen tilanyhtälö. Ideaalikaasulle $(\partial U/\partial V)_{T,N} = 0$, kuten helposti yhtälöstä (4.55) todetaan (vrt. yhtälö (1.9)).

4.9.2 Ideaalikaasun entropia

Isokoorisen lämpökapasiteetin $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ avulla entropian differentiaali (4.54) saadaan muotoon

$$dS = \frac{1}{T} C_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] dV. \quad (4.56)$$

Ideaalikaasun tapauksessa U ei riipu tilavuudesta ja $P = k_B N T / V$, joten

$$dS = \frac{1}{T} C_V dT + \frac{1}{T} \frac{k_B N T}{V} dV = \frac{1}{T} C_V dT + \frac{k_B N}{V} dV.$$

Integroimalla saadaan

$$S = S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + k_B N \ln \frac{V}{V_0}.$$

Tässä S_0 , V_0 ja T_0 viittaavat johonkin referenssitilaan. Ekstensiivisinä suureina S_0 ja V_0 voidaan antaa vastaavien tiheyssuureiden avulla muodossa $S_0 = s_0 N$ ja $V_0 = v_0 N$. Kun vielä lämpökapasiteetti lausutaan yhtälön (3.29) mukaisesti muodossa $C_V = k_B N f / 2$ (ideaalikaasulle $U = k_B T N f / 2$), saadaan ideaalikaasun entropiaksi

$$S = s_0 N + k_B N \ln \left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{f/2} \frac{V}{v_0 N} \right]. \quad (4.57)$$

Suureet s_0 , v_0 ja T_0 ovat mikroskooppisia ainevakioita, joiden laskemiseksi tarvitaan tilastollisen mekaniikan menetelmiä.

4.9.3 Lämpökapasiteettiyhtälöt

Termodynaamiset vasteet eli responsit kertovat kuinka jonkin systeemiä kuvaavan tilamuuttujan A muutos vaikuttaa systeemin ominaisuuteen X , kun muut riippumattomat tilamuuttujat B, C, \dots pysyvät vakioina. Termodynaamiset vasteet ovat usein mitattavia suureita.

Olemme jo tutustuneet eräisiin termodynaamisiin vasteisiin, lämpökapasiteetteihin kappaleessa 3.4. Lämpökapasiteetit määriteltiin lausekkeiksi

$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} (\Delta Q / \Delta T)_{\text{ehto}}$, missä "ehto" tarkoittaa yleensä vakioilavuutta tai vakiopainetta. Koska lämpökapasiteetit ovat tasapainosysteemien ominaisuuksia, ne on määriteltävä systeemin infinitesimaalisten reversiibelien muutosten kautta, mikä esimerkiksi yhtälöissä (3.25) ja (3.26) on oletettava. Reversiibelin prosessin tapausessa lämpövuot voidaan lausua entropian muutosten avulla.

Kirjoittamalla entropian kokonaisdifferentiaali lämpötilan ja tilavuuden differentiaalien avulla

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

ja vertaamalla tätä yhtälöön (4.56)

$$dS = \frac{1}{T} C_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV,$$

saadaan C_V lausuttua entropian lämpötilariippuvuuden avulla:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (4.58)$$

Vastaavasti

$$dQ = T dS \Rightarrow \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (4.59)$$

joten isobaarinen lämpökapasiteetti on

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (4.60)$$

Kappaleessa 3.4 saimme yleiset lausekkeet isobaarisen isokoorisen lämpökapasiteetin erotukselle (yhtälö (3.27)):

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Tulos on kuitenkin hieman hankala, koska siinä esiintyy sisäisen energian riippuvuus tilavuudesta (vrt. kuitenkin yhtälö (4.55)). Seuraavassa johdamme käytännölliset yhtälöt lämpökapasiteettien C_V ja C_P erotukselle ja suhteelle, jotka tunnetaan lämpökapasiteettiyhtälöinä. Samalla tutustumme muutamiin termodynaamisiin vasteisiin.

Valitaan riippumattomiksi muuttujiksi paine ja lämpötila. Silloin

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S(V(P, T), T)}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (4.61)$$

Helmholtzin yhtälöstä ja differentiaalista (4.56) saadaan

$$dS = \frac{1}{T}C_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (4.62)$$

$$= \frac{1}{T}C_V dT + \frac{1}{T} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P + P \right] dV \quad (4.63)$$

$$= \frac{1}{T}C_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (4.64)$$

(katso myös yhtälö (5.5)), josta seuraa

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (4.65)$$

Kun yhtälö (4.61) kerrotaan lämpötilalla ja käytetään tulosta (4.65), saadaan

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (4.66)$$

missä C_P ja C_V ovat identifioitavissa yhtälöiden (4.60) ja (4.58) mukaisesti. Aputulos (A.5) (katso liite A) antaa osittaisderivaattojen välille relaation

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1.$$

Sijoittamalla tästä $(\partial P/\partial T)_V$ yhtälöön (4.66) saadaan

$$C_P = C_V - T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (4.67)$$

Määritellään *tilavuuden lämpölaajenemiskerroin*

$$\alpha_P \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4.68)$$

ja *isoterminen kokoonpuristuvuus*

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}. \quad (4.69)$$

Näiden avulla yhtälö (4.67) tulee muotoon

$$C_P - C_V = TV \frac{\alpha_P^2}{\kappa_T}. \quad (4.70)$$

Koska lämpölaajenemiskerroin ja isoterminen kokoonpuristuvuus ovat positiivisia lukuja, on $C_P > C_V$ aina. Laskemalla α_P ja κ_T ideaalikaasulle helposti todetaan, että $C_{P,id} - C_{V,id} = k_B N$.

Määritelmistä (4.60) ja (4.58) lämpökapasiteettien suhde on

$$\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P / \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

Toisaalta tuloksen (A.5) avulla

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T / \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S$$

ja

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S / \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T,$$

joten

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S}. \quad (4.71)$$

Määritellään *adiabaattinen kokoonpuristuvuus*

$$\kappa_p \equiv - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N}. \quad (4.72)$$

Adiabaattinen kokoonpuristuvuus määrää äänen nopeuden väliaineessa:

$$c_p = \frac{1}{\sqrt{m\rho\kappa_p}}, \quad (4.73)$$

missä m on hiukkasen massa ja $\rho = N/V$. Isotermisen ja adiabaattisen kokoonpuristuvuuden avulla yhtälö (4.71) voidaan kirjoittaa muotoon

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_p}. \quad (4.74)$$

Yhtälöt (4.70) ja (4.74) ovat merkittäviä siksi, että ne ilmaisevat lämpökapasiteettien riippuvuussuhteen *mitattavien* suureiden avulla.

4.10 Termodynamiikan kolmas pääsääntö (5.8)

Vuonna 1906 Walther Nernst (1864–1941) muotoili kvanttimekaniikasta tehtyjen havaintojen pohjalta lain, jonka mukaan entropian muutokset reversiibeissä prosesseissa häviävät, kun lähestytään absoluuttista nolapistettä:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (4.75)$$

Tämä ns. *Nernstin laki* tunnetaan usein termodynamiikan kolmantena pääsääntönä. Se on saanut pääsäännön aseman siksi, että se ei ole johdettavissa ensimmäisestä ja toisesta pääsäännöstä.

Planck esitti kolmannelta pääsäännöstä hieman vaativamman muodon:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0, \quad (4.76)$$

jonka mukaan myös entropian absoluuttinen arvo menee nolnaan, kun $T \rightarrow 0$. Jos entropia käsitetään aineen järjestyksen mittana, on yhtälön (4.76) vaatimus järkevää: absoluuttisessa nollapisteessä aine on täysin järjestynyt, eikä entropia voi enää pienetä. Kuitenkin, jos makroskooppinen määrä aineen molekyylejä miehittää alinta energiatilaa kun $T = 0$, ei entropia tarkkaan ottaen voi olla nolla. Eräät aineet voivat myös jäädä hyvin pitkäikäiseen metastabiiliin tilaan, jossa entropia ei saavuta alinta arvoaan.

Termodynamiikassa kolmannelta pääsäännöllä on sopimusluonteinen asema, mutta tilastollisessa mekaniikassa se voidaan perustella mikroskooppisesta näkökulmasta.

4.11 Termodynamiikan pääsäännöt: suppea kooste

Hyvin lyhyesti ilmaistuna termodynamiikan pääsäännöt ovat seuraavat:

- **Nollas pääsääntö:** Jos kaksi kappaletta on erikseen termodynaamisessa tasapainossa kolmannen kanssa, ovat ne tasapainossa myös keskenään.
- **Ensimmäinen pääsääntö:** Energia säilyy.
- **Toinen pääsääntö:** Lämpö ei siirry spontaanisti alemmasta lämpötilasta korkeampaan lämpötilaan
Vaihtoehtoisesti: Suljetun systeemin entropia maksimoituu tasapainotilassa.
- **Kolmas pääsääntö:** Lähestyttäessä absoluuttista nollapistettä entropian muutokset reversiibeileissä prosesseissa häviävät.

Lukijan on erityisesti pidettävä mielessä, että varsinkin toisella pääsäännöllä on useita keskenään ekvivalentteja muotoja, ja tässä on lueteltu vain lyhyet, epätäsmälliset muistisäännöt.

4.12 Pisan tarina, osa 1: taustaa ja tasapainoehdot termodynamiikan toisen pääsäännön avulla (~8.8)

4.12.1 Pisan muodostus ja ilmakehä

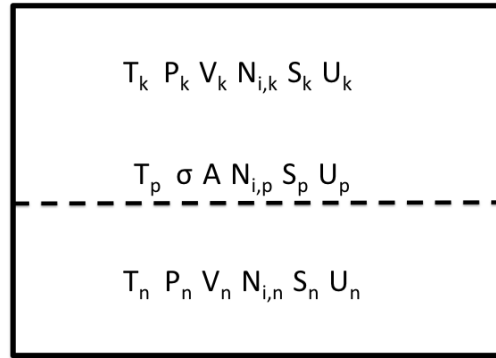
Ilma jota hengitämme on monimutkainen kokonaisuus kaasuja sekä kiinteitä ja nestemäisiä hiukkasia, joista viimeisiä kutsutaan myös pisaroiksi, erityisesti

jos ne ovat kooltaan suuria, halkaisijaltaan satoja nanometrejä tai enemmän. Kaasumolekyylejä on kuutiosenttimetrissä 10^{19} kappaletta, nestemäisiä tai kiinteitä hiukkasia tyypillisesti muutamia tuhansia. Hiukkaset vaikuttavat ilmakehän säteilytasapainoon suoraan sirottamalla ja absorboimalla auringon valoa ja maasta tulevaa lämpösäteilyä. Vielä merkittävämpi on hiukkasten epäsuora vaikutus, sillä ne toimivat pilvien tiivistymisytiminä. Jokaisessa pilvipisarassa on paitsi vettä, myös pieni määrä muuta ainetta, alkuperäinen hiukkanen, jonka pinnalle vesi tiivistyy. Maan ilmakehän olosuhteissa pilvipisaroita ei muodostu ilman hiukkasia. Tiivistymisytimiksi tarjolla olevien hiukkasten lukumäärä ja ominaisuudet vaikuttavat pilvien ominaisuuksiin, esimerkiksi siihen kuinka valkoisia ne ovat, satavatko pilvet, ja jos niin kuinka pian jälkeen. Hiukkaset voivat sekä lämmittää että viilentää ilmastoa riippuen siitä missä kohtaa ilmakehää ne ovat ja millaisia ne ovat, mutta kaikkien hiukkasten kokonaisvaikutus on viilentävä. Paitsi ilmastoon ja säähän, hiukkaset vaikuttavat keskeisesti myös ilmanlaatuun ja näkyvyyteen. Ilmansaasteiden uskotaan olevan suora syy noin 2,5 miljoonan ihmisen kuolemaan vuosittain, ja ilmakehän pienhiukkasten osuus tästä on 2,1 miljoonaa. Pienimmät hiukkaset tunkeutuvat syvälle keuhkoihin ja jopa verenkiertoon asti. Erityisen vaikea tilanne on tällä hetkellä Itä- ja Etelä-Aasiassa, mutta historiallisesti Euroopasakin on ollut vaikeita ilmanlaatuongelmia, esimerkiksi Lontoon savusumu ja Ruhrin alueen huono ilmanlaatu ovat tästä tunnettuja esimerkkejä.

Ilmakehän pienhiukkasia tuottavat sekä luonnolliset että ihmisen toimintaan liittyvät prosessit. Osa hiukkasista on päässyt ilmakehään valmiina hiukkasina, esimerkiksi polttoprosessien nokihiukkaset, aavikko- ja siitepöly sekä merisuola, joka jää jäljelle kun merivesipisarasta haihtuu vesi. 1990-luvun alussa uskottiin, että mikäli ilmaan pääsee tiivistymiskykyisiä kaasuja (eli höyryjä) ne tiivistyvät näiden ilmaan suoraan päässeiden hiukkasten pinnalle. Kuten termodynamiikan ensimmäisen pääsäännön esittelyn yhteydessä kappaleessa 3.1 todettiin, neste-kaasu tai kiinteä-kaasu rajapinnan muodostaminen vaatii energiaa. Koska ilmakehässä on kaikkialla hiukkasia, joilla on jo pinta, tämän kiinteä-kaasu tai neste-kaasu pinnan kasvattamisen ja muuttamisen toisenlaiseksi neste/kiinteä-kaasupinnaksi höyryjen tiivistyessä pitäisi olla energeettisesti edullisempaa kuin aivan uuden hiukkasen tai pisaran muodostaminen. Ilmakehän monimutkaisen kemiallisen koostumuksen vuoksi tämä asia ei kuitenkaan ole näin yksinkertainen. Viimeisen 20 vuoden kuluessa on selvinnyt, että merkittävä ja mahdollisesti suurin osa ilmakehän hiukkasista on syntynyt kokonaan höyryistä. Muodostumiseen osallistuvia höyryjä ja hiukkasmuodostusmekanismeja ilmakehän erilaisissa olosuhteissa ei kuitenkaan tunneta. Eniten käytetty ja yksinkertainen teoria ilmakehän hiukkas- ja pilvipisaramuodostuksen ymmärtämiseksi on nestepisaramalli, joka perustuu klassiseen termodynamiikkaan. Seuraavassa johdamme ensin tasapainoehdon btasomaiselle neste-kaasu rajapinnalle, ja sitten pallomaisen pisaran ja kaasun rajapinnalle. Jälkimmäinen tapaus antaa eväät ennustaa, minkä kokoinen pisara on tasapainossa (eli ei kasva eikä kutistu), jos höyryn laatu, tiheys ja lämpötila tunnetaan. Tästä voidaan edelleen ennustaa erikokoisten pisaroiden muodostumistodennäköisyyksiä erilaisissa olosuhteissa.

4.12.2 Tasopinnan faasitasapaino

Tarkastellaan ensin lämpöeristettyä, jäykkää laatikkoa (eristetty systeemi) jossa on nestettä n ja kaasua k . Kaasua, joka kyseisessä lämpötilassa voi esiintyä myös nesteeksi tiivistyneenä, kutsutaan *höyryksi*. Esimerkiksi kaasufaasisa olevaa vettä huoneenlämpötilassa kutsutaan vesihöyryksi. Ilman tyypeä sen sijaan ei normaaliolosuhteissa kutsuta typpihöyryksi, koska sen nestemäiseen olomuotoon saattaminen vaatii hyvin kylmiä lämpötiloja. Tässä käytämme sanoja "kaasu" ja "höyry" toistensa synonyymeinä. Tarkastellaan yleistä tapausta, jossa kaasu ja neste koostuvat useasta molekyylyityypistä i . Eri olomuotoja erottaa tasopinta jonka pinta-ala on A , pinta-ala pysyy vakiona $dA = 0$.



Kuva 4.15: Neste- n ja kaasufaasit k joita erottaa tasopinta lämpöeristetyssä, jäykkässä laatikossa.

Systeemi koostuu itse asiassa tarkasti ottaen kolmesta osasta: neste n , kaasu (tai höyry) k ja niiden välinen rajapinta p . Faasin $n(k)$ energia on $U_{n(k)}$, entropia $S_{n(k)}$ ja molekyylyityypin i lukumäärä faasissa $n(k)$ on $N_{i,n(k)}$. Olomuodon $n(k)$ tilavuus on $V_{n(k)}$. Rajapinta sisältää energian U_p , entropian S_p , ja molekyyylimäärät $N_{i,p}$. Rajapinnan tilavuus on nolla ja pinta-ala A . Tutkitaan reversiibeilejä prosesseja joissa rajapinta liikkuu ylös- tai alaspäin

Pinnan p energia muuttuu tällöin määrän (käyttäen yhtälöä 3.5)

$$dU_p = T_p dS_p + \sigma dA + \sum_i \mu_{i,p} dN_{i,p},$$

kaasufaasin k energia muuttuu

$$dU_k = T_k dS_k - P_k dV_k + \sum_i \mu_{i,k} dN_{i,k}$$

ja nestefaasin n energian muutos on

$$dU_n = T_n dS_n - P_n dV_n + \sum_i \mu_{i,n} dN_{i,n}.$$

Näistä yhtälöistä voidaan ratkaista entropian muutokset ja saadaan

$$dS_p = \frac{1}{T_p} (dU_p - \sigma dA - \sum_i \mu_{i,p} dN_{i,p})$$

$$dS_k = \frac{1}{T_k} (dU_k + P_k dV_k - \sum_i \mu_{i,k} dN_{i,k})$$

$$dS_n = \frac{1}{T_n} (dU_n + P_n dV_n - \sum_i \mu_{i,n} dN_{i,n}).$$

Systeemin kokonaisentropian muutos on edellisten kolmen termin summa

$$dS_{\text{tot}} = dS_p + dS_k + dS_n.$$

Etsimme tasapainotilaa, joka suljetussa systeemissä on entropian maksimi $S_{\text{tot}} = S_{\text{tot,max}}$ ja reversiibelille prosessille $dS_{\text{tot}} = 0$. Miksi tasapainossa ei päde erikseen $dS_p = dS_k = dS_n = 0$? Koska faasit voivat vaihtaa energiaa ja hiukkasia keskenään, mutta koko systeemi on eristetty ulkomaailmasta. Kun etsimme entropian maksimia, täytyy pitää mielessä seuraavat reunaehdot:

1. Kokonaisenergia säilyy

$$dU_{\text{tot}} = dU_p + dU_k + dU_n = 0 \Rightarrow dU_p = -(dU_k + dU_n).$$

2. Kokonaistilavuus säilyy

$$dV_{\text{tot}} = dV_k + dV_n = 0 \Rightarrow dV_n = -dV_k.$$

3. Molekyylien kokonaislukumäärät säilyvät

$$dN_{i,\text{tot}} = dN_{i,p} + dN_{i,k} + dN_{i,n} = 0 \Rightarrow dN_{i,p} = -(dN_{i,k} + dN_{i,n}).$$

4. Faasien rajapinnan pinta-ala pysyy vakiona

$$dA = 0.$$

Kun nämä ehdot sijoitetaan kokonaisentropian muutokseen

$$\begin{aligned} dS_{\text{tot}} = & \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_p} \right) dU_k + \left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_p} \right) dU_n + \left(\frac{P_k}{T_k} - \frac{P_n}{T_n} \right) dV_k \\ & - \sum_i \left(\frac{\mu_{i,k}}{T_k} - \frac{\mu_{i,p}}{T_p} \right) dN_{i,k} - \sum_i \left(\frac{\mu_{i,n}}{T_n} - \frac{\mu_{i,p}}{T_p} \right) dN_{i,n}. \end{aligned} \quad (4.78)$$

Seuraavaksi käytetään termodynamiikassa erittäin tavallista päättelyä. Jotta oltaisiin maksimikohdassa dS_{tot} täytyy olla nolla kaikkiin suuntiin liikuttaessa. Jos muutamme energiaa U_k , mutta pidämme U_n , V_k , $N_{i,k}$ ja $N_{i,n}$ vakioina dS_{tot} täytyy olla nolla. Tästä seuraa

$$dS_{\text{tot}} = \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_p} \right) dU_k,$$

$$dU_k \neq 0 \rightarrow T_k = T_p.$$

Samalla tavalla, jos muutamme vain energiaa U_n , saamme

$$T_n = T_p (= T_k). \quad (4.79)$$

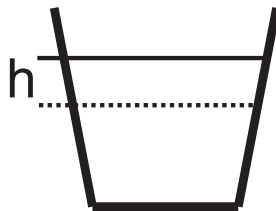
ottamalla muutettavaksi yhden muuttujan kerrallaan muiden pysyessä vakioina, saamme

muutetaan	tulos	
$V_k :$	$\frac{P_k}{T_k} = \frac{P_n}{T_n} \Rightarrow P_k = P_n$	(4.80)

$N_{i,k} :$	$\mu_{i,k} = \mu_{i,p}$	
$N_{i,n} :$	$\mu_{i,n} = \mu_{i,p} (= \mu_{i,k})$	(4.81)

Huomaa, että 'kaikkien suuntien järjely' on mahdollista vain kun kaikki esiintyvät muuttujat U_k , U_n , V_k , $N_{i,k}$ ja $N_{i,n}$ ovat riippumattomia: yhtä niistä voidaan muuttaa muuttamatta mitään muita. Kaikki reunaehdot täytyy siksi olla otettu huomioon ennen muotoa (4.78). Esimerkiksi muuttujajoukko U_k , U_n , V_k , V_n , $N_{i,k}$ ja $N_{i,n}$ ei ole toisistaan riippumaton. Joko V_k tai V_n täytyy lausua toisen avulla ennenkuin 'kaikkien suuntien järjelyä' voidaan käyttää

Lopputulos on, että kaikkien aineiden kemiallisten potentiaalien ja lämpötilan täytyy olla sama kaikissa faaseissa, myös pintafaasissa, ja paineen täytyy olla sama kaasussa ja nesteessä, kun niitä erottaa tasopinta. Yleispätevästi lämpötilan on aina oltava sama kaikissa faaseissa, muuten lämpö virtaa ja ei ole kyse tasapainosta. Kemiallisten potentiaalien on oltava samat, muuten hiukkaset virtaavat. Paineen ei sen sijaan tarvitse olla sama kaikkialla tasapainosysteemeissä kuten pian näemme.



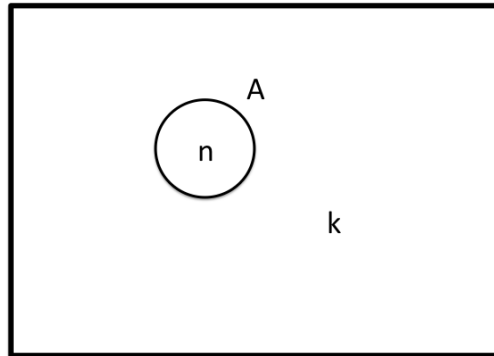
Kuva 4.16: Kaaviokuva vesilasista.

Huom: Usein faasitapainosta puhuttaessa todetaan virheellisesti, että paineenkin on oltava sama kaikkialla systeemeissä. Vesilasi toimii vastaesimerkkinä (4.16)

Hydrostaattinen paine syvyydellä h on nesteessä, jonka tiheys on ρ on $P = \rho g_{\text{grav}} h + P_{\text{ilmakehä}}$, missä g_{grav} on gravitaatiokiihtyvyys. Tämä on kuitenkin tasapainosysteemi, jos lämpötila kaikkialla lasissa on sama. Mikään ei virtaa. Ajasta riippumaton voimakenttä (gravitaatio) aiheuttaa paine-eroja systeemien eri osien välille. Ilmapylväs maan ilmakehässä sen sijaan ei ole tasapainosysteemi, koska lämpötila ei ole sama kaikkialla pylväässä, ja esiintyy lämmön virtausta.

4.12.3 Pisanan faasitasapaino

Tarkastellaan nyt tapausta, missä faaseja erottaa pallopinta.



Kuva 4.17: Neste- n ja kaasufaaseja k erottaa pallopinta, jonka pinta-ala on A . Systeemi on lämpöeristetyssä ja jäykässä laatikossa.

Tilavuudet ja faasien välisen rajapinnan pinta-ala ovat kytkeytyneet toisiinsa geometrinen yhteyksien vuoksi: Pallon säde on r , ja sen pinta-ala on $A = 4\pi r^2$. Kun säde muuttuu infinitesimaalisen määrän dr , pinta-alan muutos on $dA = 8\pi r dr$. Pallon tilavuus eli nestefaasin tilavuus on $V_n = \frac{4}{3}\pi r^3$, ja tämän tilavuuden muutos säteen muuttuessa määrän dr on $dV_n = 4\pi r^2 dr$. Etenemme samalla tavalla kuin johdettaessa yhtälöä (4.78) kokonaisentropian muutokselle. Ainoa ero tulee siitä, että nyt meidän on otettava huomioon pinta-alan muutoksesta johtuva termi $-\frac{\sigma}{T_p} dA$ pinnan energiassa, joten

$$\begin{aligned}
 dS_{\text{tot}} &= \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_k} \right) dU_k + \left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_p} \right) dU_n \\
 &+ \left(\frac{P_k}{T_k} - \frac{P_n}{T_n} \right) dV_k - \sum_i \left(\frac{\mu_{i,k}}{T_k} - \frac{\mu_{i,p}}{T_p} \right) dN_{i,k} \\
 &- \sum_i \left(\frac{\mu_{i,n}}{T_n} - \frac{\mu_{i,p}}{T_p} \right) dN_{i,n} - \frac{\sigma}{T_p} dA \\
 &= 0 \text{ tasapainossa}
 \end{aligned} \tag{4.83}$$

Nyt on tärkeää huomata, ettemme vielä ole käyttäneet kaikkia reunaehtoja ja tilavuudet V_k on vielä kytköksissä pinta-alaan A : Systeemin kokonaistilavuuden säilymisestä $dV_k + dV_n = 0$ seuraa $dV_k = -dV_n = 4\pi r^2 dr$ ja pinta-alan muutos $dA = 8\pi r dr$ voidaan ilmaista tilavuuden muutoksen avulla $dA = \frac{2dV_n}{r}$. Kun tämä sijoitetaan yhtälöön (4.83) saadaan

$$\begin{aligned}
 dS_{\text{tot}} &= \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_k} \right) dU_k + \left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_p} \right) dU_n \\
 &+ \sum_i \left(\frac{\mu_{i,k}}{T_k} - \frac{\mu_{i,p}}{T_p} \right) dN_{i,k} \\
 &+ \sum_i \left(\frac{\mu_{i,n}}{T_n} - \frac{\mu_{i,p}}{T_p} \right) dN_{i,n} \\
 &- \left(\frac{P_k}{T_k} - \frac{P_n}{T_n} + \frac{2\sigma}{T_p r} \right) dV_n \\
 &= 0 \text{ tasapainossa.}
 \end{aligned}$$

Nyt (mutta vasta nyt!) voimme käyttää 'kaikkien suuntien järkeilyä' ja saada tasapainoehdot (4.79) ja (4.81) lämpötilalle ja kemialliselle potentiaalille

$$T_k = T_n = T_p, \tag{4.84}$$

$$\mu_{i,k} = \mu_{i,n} = \mu_{i,p} \tag{4.85}$$

ja paineille uusi ehto

$$\frac{P_k}{T_k} - \frac{P_n}{T_n} + \frac{2\sigma}{T_p r} = 0$$

joka johtaa *Laplacen yhtälöön*

$$P_n = P_k + \frac{2\sigma}{r}. \tag{4.86}$$

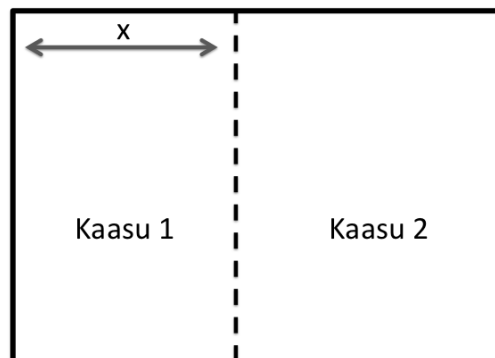
Paine pisanan sisällä on suurempi kuin ympäröivässä kaasussa (olettaen että pintajännitys $\sigma > 0$). Tämä paine-ero tuottaa ulospäin suuntautuvan voiman, joka vastustaa pintajännityksestä johtuvaa voimaa, joka puolestaan suuntautuu sisäänpäin ja pyrkii kutistamaan pisaraa.

Luku 5

Termodynaamiset potentiaalit eli vapaat energiat

5.1 Systemin sisäistä tilaa kuvaavat muuttujat

Tähän mennessä olemme käsitelleet tasapainoehtoja vain suljetuissa systeemeissä, joissa U, V, N_i ovat vakioita. Tasapainotila löydetään maksimoimalla entropia $S = S_{\max}$. Maksimointi tehdään muiden systeemin sisäistä tilaa kuvaavien parametrien $x(y, \dots)$ suhteen pitäen energia $U(x, \dots)$, tilavuus $V(x, \dots)$ ja hiukkasmäärät $N_i(x, \dots)$ vakioina. x voi olla esimerkiksi liikkuvan väliseinän paikka kuvassa 5.1.



Kuva 5.1: Suljettu systeemi, jonka sisällä liikkuva väliseinä erottaa kaksi erilaista kaasua toisistaan.

Lämpöeristetyssä jäykässä laatikossa kokonaisenergia U_{tot} , kokonaistilavuus V_{tot} ja kokonaishiukkasmäärät $N_{i,\text{tot}}$ ovat vakioita.

$$U_{\text{tot}} = U_1 + U_2$$

$$N_{i,\text{tot}} = N_{i,1} + N_{i,2}$$

$$V_{\text{tot}} = V_1 + V_2.$$

Etsimällä entropian S maksimi väliseinän paikan x suhteen löydämme väliseinän tasapainosijainnin. Reversiibelissä prosessissa jossa U_{tot} , V_{tot} ja $N_{i,\text{tot}}$ ovat vakioita entropia on myös vakio, koska $dS_{\text{tot}} = 0$.

5.2 Ympäristön kanssa vuorovaikuttavat systeemit (5.7, 6.1)

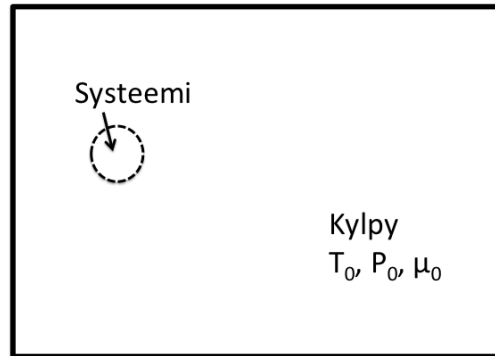
Mitä jos joitakin muita tilamuuttujia kuin energiaa, tilavuutta ja hiukkasmäärää pidetäänkin vakioina? Intensiiviset tilamuuttujat paine P , lämpötila T ja kemiallinen potentiaali μ_i voidaan pitää vakioina kytkemällä systeemi kylpyyn, jonka kanssa systeemi vaihtaa vastaavasti tilavuutta ΔV , lämpöä ΔQ ja hiukkasia ΔN_i . Kylpy on tasapainotilassa oleva systeemi, joka on paljon suurempi kuin meidän tarkastelemamme varsinainen systeemi. Kylvyn intensiiviset ominaisuudet $(P_0, T_0, \mu_{i,0})$ eivät suuren koon vuoksi muutu, vaikka kylpy vaihtaa tilavuutta, lämpöä tai hiukkasia systeemin kanssa. Kylvyn ekstensiiviset ominaisuudet $(V_0, N_{i,0}, S_0$ ja $U_0)$ tietenkin muuttuvat, mutta suhteellisesti ottaen hyvin vähän eli $\Delta V_0/V_0 \ll 1$, $\Delta N_{i,0}/N_{i,0} \ll 1$, $\Delta S_0/S_0 \ll 1$, $\Delta U_0/U_0 \ll 1$. Systeemi on kylpyyn verrattuna niin pieni, että kaikki systeemiin menevä tai systeemistä tuleva on kuin pisara meressä kylvyn kannalta.

Lämpökylpy: Vaihtaa lämpöä systeemin kanssa. Lämpö virtaa ulos tai sisään systeemistä siten, että systeemin lämpötila pysyy vakiona ja samana kuin kylvyn lämpötila kaikissa kvasistaattisissa prosesseissa. *Painekylpy:* Vaihtaa tilavuutta systeemin kanssa. Systeemin tilavuus muuttuu siten, että systeemin paine pysyy vakiona ja samana kuin kylvyn paine kvasistaattisissa prosesseissa.

Hiukkaskylpy: Vaihtaa hiukkasia systeemin kanssa. Systeemin hiukkasmäärä muuttuu siten, että systeemin kemiallinen potentiaali pysyy vakiona ja samana kuin kylvyn kemiallinen potentiaali kvasistaattisissa prosesseissa.

Todellisissa irreversiibeissä prosesseissa systeemin lämpötila, paine ja kemiallinen potentiaali eivät välttämättä ole samat kuin kylvyn tai samat kaikkialla systeemissä, tai edes yksikäsitteisesti määritelty. Oletamme, että kylvyn intensiiviset ominaisuudet $T_0, P_0, \mu_{i,0}$ ovat aina hyvin määriteltyjä, ja kaikki kylvyn prosessit ovat reversiibeilejä. Tämä on kylvyn keskeinen ominaisuus jatkon kannalta.

Systeemin ja kylvyn yhdistelmä on suljettu systeemi. S on systeemin entropia ja S_0 kylvyn entropia, joten kokonaisentropia on $S_{\text{tot}} = S + S_0$. Termodynamiikan toisen pääsäännön mukaan kaikki prosessit tapahtuvat siten, että



Kuva 5.2: Systeemin ja kylvyn muodostama yhdistetty systeemi on suljettu. Systeemi on paljon pienempi kuin kylpy.

kokonaisentropia pysyy vakiona tai kasvaa, $dS_{\text{tot}} \geq 0$ ($dS_{\text{tot}} = 0$ vain reversiibeille prosesseille).

Systeemin ja kylvyn entropioiden avulla lausuttuna tästä saadaan

$$dS_{\text{tot}} = dS + dS_0 \geq 0.$$

Kylvyn prosessit ovat aina reversiibeitä, joten kylpyyn virtaavalle lämpömäärälle ja kylvyn tekemälle työlle pätee

$$dQ_0 = T_0 dS_0,$$

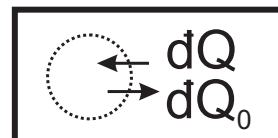
$$dW_0 = P_0 dV_0.$$

Kirjoitetaan kylvyn entropian muutos ylläolevan reversiibelin tapauksen kaavan avulla, jolloin saadaan kokonaisentropian muutokselle

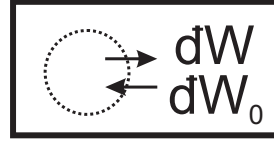
$$dS_{\text{tot}} = dS + dS_0 = dS + \frac{dQ_0}{T_0} = dS - \frac{dQ}{T_0}. \quad (5.1)$$

Säilymlait kertovat, että kaiken mikä lähti systeemistä, täytyy päätyä kylpyyn ja päinvastoin:

- Lämpövirtojen tasapaino: lämpö dQ joka systeemiin virtaa täytyy lähteä kylvystä. Kylpyyn virtaava lämpömäärä on siten $dQ_0 = -dQ$



- Systeemin tekemä työ δW päättyy kylpyyn .
- Kylvyn tekemä työ on siis $\delta W_0 = -\delta W$

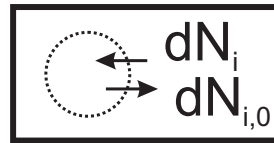


Kokonaistilavuus säilyy:

- Systeemin tilavuuden muutoksen ollessa dV kylvyn tilavuuden muutos on $dV_0 = -dV$.

Hiukkaset jotka tulevat systeemiin lähtevät pois kylvystä $dN_i = -dN_{i,0}$.

- Hiukkasten kylpyyn kuljettama energia lähtee pois systeemistä $\mu_i dN_i = -\mu_{i,0} dN_{i,0}$



Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö systeemille on

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum_i \mu_i dN_i,$$

josta ratkaistaan systeemiin tuleva lämpöenergia

$$\delta Q = dU + \delta W - \sum_i \mu_i dN_i$$

joka voidaan edellä lueteltujen säilymlakien avulla lausua muodossa

$$\delta Q = dU - \delta W_0 + \sum_i \mu_{i,0} dN_{i,0}.$$

Kylvyn tekemälle työlle voidaan käyttää reversiibeliä kaavaa

$$\delta Q = dU - P_0 dV_0 + \sum_i \mu_{i,0} dN_{i,0},$$

jonka jälkeen palataan systeemin tilavuuden ja hiukkasmäärien muutoksiin säilymlakien avulla

$$\delta Q = dU + P_0 dV - \sum_i \mu_{i,0} dN_i.$$

Kun tämä sijoitetaan termodynamiikan toiseen pääsääntöön (5.1), saadaan

$$dS_{\text{tot}} = dS - \frac{dU + P_0 dV - \sum_i \mu_{i,0} dN_i}{T_0} \geq 0.$$

Kerrotaan tämä epäyhtälö kylvyn lämpötilalla $T_0 \neq 0$

$$T_0 dS - dU - P_0 dV + \sum_i \mu_{i,0} dN_i \geq 0$$

siirretään kaikki termit epäyhtälön toiselle puolelle, jolloin saadaan *Clausiuksen epäyhtälö* muodossa

$$dU - T_0 dS + P_0 dV - \sum_i \mu_{i,0} dN_i \leq 0. \quad (5.2)$$

Tässä $T_0, P_0, \mu_{i,0}$ ovat kylvyn ominaisuuksia ja U, S, V, N_i systeemin ominaisuuksia.

Merkitään lyhyiden vuoksi

$$d\varphi = dU - T_0 dS + P_0 dV - \sum_i \mu_{i,0} dN_i.$$

Toisen pääsännön muodon $dS \geq 0$ sijasta meillä on kylvyn kanssa energiaa ja hiukkasia vaihtavalle systeemille $d\varphi \leq 0$, jonka täytyy päteä kaikille spontaanille prosesseille. Tasapainossa mikään spontaani prosessi ei ole mahdollinen, φ ei voi siis pienentyä, joten tasapainoa vastaa φ :n minimi (tietyillä kiinnitetyillä arvoilla $T_0, P_0, \mu_{i,0}$). Saamme valita minkä tahansa funktion φ jonka differentiaali on $d\varphi = dU - T_0 dS + P_0 dV - \sum_i \mu_{i,0} dN_i$ ja tämän vapaan energian φ minimi on tasapainotila.

Jos kytkentä ympäristöön on sellainen, että systeemin entropia, tilavuus ja hiukkasmäärä säilyvät vakioina $dS = dV = dN_i = 0$, Clausiuksen epäyhtälö tulee muotoon $d\varphi = dU \leq 0$, ja voimme valita vapaaksi energiaksi sisäisen energian $\varphi = U$. Tällöin tasapainoa vastaa energian minimi. Miten entropian arvo sitten pidetään vakiona? Jos systeemille sallitaan vain reversiibelit muutokset, tämä tarkoittaa lämpöeristystä, mutta irreversiibeileitä prosesseja läpikäyvälle systeemille käytännöllistä keinoa ei ole. Mekaniikassa tasapainotila on myös energian minimi: voima on energian derivaatta, ja kun derivaatta on nolla, voima on nolla, ja kappale pysyy kyseisessä tilassa (jonka määrittelee esimerkiksi paikka ja nopeus).

Jos kytkentä pitää vakiona tilavuuden ja hiukkasmäärän V, N_i , mutta sallii lämpövuon kylvystä/kylpyyn jonka lämpötila on T_0 , Clausiuksen epäyhtälö tulee muotoon

$$d\varphi = dU - T_0 dS \leq 0$$

ja voimme valita vapaaksi energiaksi funktion

$$\varphi = U - T_0 S.$$

Tarkistetaan, että vapaan energian φ differentiaali antaa oikean tuloksen: yleisesti ottaen

$$d\varphi = dU - T_0 dS + S dT_0,$$

mutta koska lämpötila oli vakio $dT_0 = 0$, saadaan

$$d\varphi = dU - T_0 dS,$$

kuten pitääkin. Tällaiselle systeemille tasapainotila löydetään etsimällä *Helmholtzin vapaan energian* F minimi, missä

$$F = U - T_0 S$$

Reversiibelissä prosessissa, jossa vakiona pidetään $T = T_0, V$ ja N_i on Helmholtzin vapaa energia vakio $dF = 0$, sillä olemme aina infinitesimaalisen lähellä tasapainotilaa.

Taulukko 5.1: Yhteenveto kaikista tavallisesti käytetyistä vapaista energioista eli termodynaamisista potentiaaleista.

vakiot reversiibelissä prosessissa	vapaasti vaihdettava suure	Clausiuksen epäyhtälön muoto $d\varphi < 0$	yleensä käytetty φ jonka minimi on tasapainotila
U, V, N_i		$-T_0 dS \leq 0 \Rightarrow dS \geq 0$	S Entropia (max!)
S, V, N_i		$dU \leq 0$	U (Sisäinen) energia
$T = T_0, V, N_i$	lämpö	$dU - T_0 dS \leq 0$	$F = U - T_0 S$ Helmholtzin vapaa energia
$P = P_0, T = T_0, N_i$	lämpö, tilavuus	$dU - T_0 dS + P_0 dV \leq 0$	$G = U - T_0 S + P_0 V$ Gibbsin vapaa energia
$S, P = P_0, N_i$	tilavuus	$dU + P_0 dV \leq 0$	$H = U + P_0 V$ Entalpia
$T = T_0, \mu_i = \mu_{i,0}, V$	lämpö, hiukkaset	$dU - T_0 dS - \sum \mu_{i,0} dN_i \leq 0$	$\Omega = U - T_0 S - \sum \mu_{i,0} N_i$ Suuri potentiaali

Kaikki tavallisimmin käytetyt termodynaamiset potentiaalit on koottu taulukkoon 5.1. Huomaa, että ekstensiivisten suureiden V , N_i , U , ja S vakiona pitämiseksi täytyy rakentaa seinämiä jotka eivät liiku, läpäise hiukkasia ja/tai lämpöä, mutta intensiivisten suureiden P , μ_i ja T vakiona pitämiseksi täytyy taata seinämien vapaa liikkuvuus tai esteettömät hiukkas- ja/tai lämpövuot.

Vapaat energiat ovat systeemiä ja kylpyä yhdessä kuvaavia apufunktioita. Voisimme aina tarkastella systeemin ja kylvyn muodostamaa kokonaisuutta ja soveltaa termodynamiikan toista pääsääntöä sen "entropian maksimi on tasapainotila" - muodossa. Käytettäessä vapaita energioita työ on tehty puoleen väliin, eli kylvyn, jolla on standardiominaisuudet, osuus on häivytetty lähes kokonaan. Vain kylvyn relevantit intensiiviset ominaisuudet P_0 , $\mu_{i,0}$, T_0 näkyvät taulukon 5.1 vapaissa energioissa. Minimoimalla sopivaa vapaita energiaa tulokset saadaan suoraviivaisemmin kuin aloittamalla aina alusta kokonaissysteemin (systeemi+ kylpy) entropian maksimoinnista.

5.3 Vapaat energiat ja niiden tasapainoarvojen derivaatat (2.9, 2.10, 6.2)

Jos systeemi on kytketty kylpyyn, jota karakterisoi jokin osajoukko muuttujista P_0, T_0 ja $\mu_{i,0}$, sen sisäiset muuttujat, kuten molekyylien järjestys tai jakautuminen systeemin eri osiin tai liikkuvien sisäisten väliseinien paikka, asettuvat tasapainoarvoihin, jotka minimoivat vapaan energian, joka saa tasapainossa arvon φ_{eq} . Tämä arvo riippuu kuitenkin kylvyn parametreista P_0, T_0 ja/tai $\mu_{i,0}$ ja kussakin tapauksissa systeemin vakiona pysyvistä ekstensiivisistä ominaisuuksista (V, N_i, S). Tutkitaan nyt miten vapaan energian tasapainoarvo muuttuu, kun olosuhteita P_0, T_0 ja/tai $\mu_{i,0}$ ja systeemin ominaisuuksia V, N_i, S muutetaan.

5.3.1 Helmholtzin vapaa energia

Lämpökylpyyn (jonka lämpötila T_0) kytketyille systeemille:

$$\varphi_{\text{eq}} = F_{\text{eq}} = U - T_0 S,$$

josta saadaan

$$dF_{\text{eq}} = dU - T_0 dS - S dT_0.$$

Reversiibleille muutoksille $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i$, joten $dF_{\text{eq}} = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i - T_0 dS - S dT_0$.

Tasapainossa systeemin lämpötila on sama kuin kylvyn $T = T_0$, josta seuraa

$$dF_{\text{eq}} = -S dT_0 - PdV + \sum \mu_i dN_i.$$

Tämä kertoo, miten Helmholtzin vapaan energian tasapainoarvo muuttuu, kun systeemin reunaehtoja T_0, V ja N_i muutetaan. Useimmiten tasapainoon viittaava alaindeksi $_{\text{eq}}$ samoin kuin kylvyn ominaisuuksiin viittaava alaindeksi $_0$ jätetään pois, ja näin teemme jatkossa, mutta edellä sitä on käytetty korostamaan sitä mistä muutoksessa on kyse.

Tuloksesta saadaan kemialliselle potentiaalille vaihtoehtoinen määritelmä, jossa hiukkasen lisäyksessä vakiona pidetään lämpötilaa ja tilavuutta epäkäytännöllisen entropian sijaan, joka esiintyy määritelmässä (4.7.3)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{i \neq j}}. \quad (5.3)$$

Helmholtzin vapaan energian differentiaalista saamme lisäksi identifikaatiot

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_i}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_i}. \quad (5.4)$$

jolloin toisista derivaatoista saamme Maxwellin relaatiot

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N_i}, \quad (5.5)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N_i}, \quad (5.6)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N_i}. \quad (5.7)$$

Lämpötila, tilavuus ja hiukkasmäärä ovat koetilanteessa helposti kiinnitettäviä suureita. Sen vuoksi Helmholtzin vapaalla energialla on paljon käyttöä fysiikassa ja kemiassa. Se on myös keskeinen suure tilastollisessa mekaniikassa.

Luonnollisten muuttujien käsite liitetään useimmiten juuri termodynaamisiin potentiaaleihin eli tyyppisiin vapaisiin energioihin (vapaan energian käsite tässä tapauksessa sisältää entropian ja sisäisen energian). Termodynaamisten potentiaalien kyseessä ollessa luonnolliset muuttujat määräytyvät kahdella vaihtoehdoisella tavalla, jotka ovat yhtäpitävät, eli aina seuraa sama muuttujien joukko kullekin potentiaalille, käytti kumpaa 'ehto' tahansa:

A) ne muuttujat, joiden vakiona ollessa kyseisen potentiaalminimi (S:n tapauksessa maksimi) antaa termodynaamisen tasapainotilan, esimerkiksi Helmholtzin vapaalle energialle F nämä ovat T, V ja N_i .

B) jos tietty termodynaaminen potentiaali on lausuttu luonnollisten muuttujien avulla, termodynaamisen potentiaalminimin ja sen osittaisderivaattojen avulla voidaan laskea kaikki systeemin termodynaamiset ominaisuudet. Esimerkiksi jos F on lausuttu muuttujien T, V ja N_i avulla, tämä sisältää kaiken tarvittaessa olevan tiedon systeemin termodynaamikasta. Jos sinulla sen sijaan on lauseke, jossa F annetaan esimerkiksi muuttujien T, P ja N_i avulla, tarvitaan lisäksi esimerkiksi tilanyhtälö, jotta systeemin kaikki termodynaamiset ominaisuudet voidaan laskea.

Tätä ei välttämättä näen mitenkään suoraan lausekkeesta, eli täytyy tietää miten eri potentiaalit on määritelty, jotta osaisi tunnistaa luonnolliset muuttujat. 'Peruskaavoista', kuten $dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$, 'näkyi suoraan', että T, V ja N_i ovat Helmholtzin vapaan energian luonnolliset muuttujat, mutta tästä johdetusta muodosta $dF = (PV\alpha_P + S)dT + PV\kappa_T dP + \sum_i \mu_i dN_i$ ei voidaakaan enää helposti päätellä mitään luonnollisista muuttujista.

Gibbsin ja Duhemin yhtälöä (4.39) seurasi toteamus, että P ja T ovat kemiallisen potentiaalmin luonnolliset muuttujat. Tämän voi perustella siten, että jos P ja T ovat vakiot, μ on aina vakio (yksikomponenttisyteemissä). Muuttujien P, V, T ja N kuvaamalle systeemille tämä merkitsee että V ja N :n arvoilla ei ole väliä, kunhan P ja T ovat vakioita, kemiallinen potentiaalmin on vakio. V ja T eivät ole yhtä hyvä pari määrittelemään kemiallista potentiaalia, sillä vaikka V ja T olisivat vakioita, jos N ja P muuttuvat (molempien on muututtava, koska muuttujia V, T, P ja N sitoo tilanyhtälö, eikä voi olla niin että esim V, T ja N ovat vakioita ja vain P muuttuu), kemiallinen potentiaali muuttuu.

5.3.2 Gibbsin vapaa energia

Systeemille, joka on kytketty paine- ja lämpökylpyyn (lämpötila T_0 , paine P_0):

$$\varphi_{\text{eq}} = G_{\text{eq}} = U - T_0S + P_0V, \quad (5.8)$$

jonka kokonaisdifferentiaali on

$$dG_{\text{eq}} = dU - T_0dS - SdT_0 + P_0dV + VdP_0.$$

Tasapainossa systeemin paine ja lämpötila ovat samat kuin kylvyn $P = P_0$ ja $T = T_0$ ja reversiibleille muutoksille $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i$, joten saadaan

$$dG_{\text{eq}} = -SdT_0 + VdP_0 + \sum \mu_i dN_i.$$

Tämä kertoo, miten Gibbsin vapaan energian tasapainoarvo muuttuu, kun systeemin reunaehdot T_0 , P_0 ja N_i muutetaan.

Kemialliselle potentiaalille saadaan nyt toinen vaihtoehtoinen määritelmä, jossa paine ja lämpötila pidetään vakiona hiukkasen lisäyksessä

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}}. \quad (5.9)$$

Gibbsin vapaan energian differentiaalinn muut kertoimet ovat

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_i}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_i}. \quad (5.10)$$

Gibbsin vapaaseen energiaan liittyvät Maxwellin relaatiot

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, N_i} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N_i}, \quad (5.11)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P, N_i}, \quad (5.12)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T, N_i}. \quad (5.13)$$

Olomuodonmuutoksissa eli faasitransitioissa paine ja lämpötila pysyvät vakioina, mutta systeemien sisäinen järjestys muuttuu. Gibbsin vapaa energia onkin sopiva termodynaaminen potentiaali faasitransitioiden tarkasteluun. Gibbsin funktiota käytetään usein fysiikassa ja kemiassa, koska T , P ja N_i voidaan helposti kiinnittää koejärjestelyin. Erityisen tärkeä Gibbsin vapaa energia on ensimmäisen kertaluvun faasitransitioiden yhteydessä, koska ne tapahtuvat vakiopaineessa ja -lämpötilassa.

Gibbsin vapaalle energialle saadaan mielenkiintoinen tulkinta, kun yhden komponentin fundamentaalinen yhtälö (4.38) sijoitetaan määritelmään (5.8) (lämpötilana $T = T_0$ ja paineena $P = P_0$):

$$G = TS - PV + \mu N - TS + PV = \mu N$$

eli

$$\mu = G/N. \quad (5.14)$$

Kemiallinen potentiaali yhden komponentin aineelle on siis Gibbsin vapaa energia hiukkasta kohden.

Tässä yhteydessä on syytä todeta, että muodosta $G = \mu N$ ei voida identifioida systeemin luonnollisia muuttujia (kuten ei myöskään vastaavalla tavalla johdettavista yhtälöistä muille termodynaamisille potentiaaleille). Voidaan kirjoittaa (sinänsä oikein) $dG = \mu dN + Nd\mu$, mutta μ ja N eivät yksin riitä määrittämään systeemin tilaa.

5.3.3 Entalpia

Systeemille joka on kytköksissä painekylpyyn P_0 :

$$\varphi_{\text{eq}} = H_{\text{eq}} = U + P_0V,$$

jonka kokonaisdifferentiaali on

$$dH_{\text{eq}} = dU + P_0dV + VdP_0.$$

Reversiibelille muutoksille systeemin paine on $P = P_0$ sekä $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i$, joten entalpian muutos on

$$dH_{\text{eq}} = VdP_0 + TdS + \sum \mu_i dN_i.$$

Tämä kertoo, miten entalpian tasapainoarvo muuttuu, kun systeemin reunaehdot S , P_0 ja N_i muutetaan.

Entalpian differentiaalimuodosta voidaan identifioida

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, N_i}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, N_i}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, P, N_j \neq i}. \quad (5.15)$$

Näiden avulla saadaan kolme uutta Maxwellin relaatiota:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S, N_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{P, N_i}, \quad (5.16)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N_i} \right)_{S, P, N_j \neq i} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{P, N_i}, \quad (5.17)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{S, P, N_j \neq i} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{S, N_i}. \quad (5.18)$$

Entalpiaa kutsutaan myös lämpöfunktiksi, sillä vakioaineessa tapahtuvissa prosesseissa entalpian muutos on yhtä suuri kuin siirtynyt lämpömäärä. Reversiibeliä tietä kuljettaessa nimittäin

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V \quad (5.19)$$

eli

$$\Delta Q = U_n - U_a + P(V_n - V_a) = U_n + PV_n - (U_a + PV_a) = H_n - H_a = \Delta H, \quad (5.20)$$

missä alaindeksit a ja n viittavaat alku- ja lopputiloihin.

Lämpökapasiteetti vakioaineessa voidaankin lausua entalpian avulla $C_p = (\partial H/\partial T)_P = (dQ/dT)_P$. Entalpiaa tarvitaan mm. jatkuvan aineen mekaniikassa. Entalpian muutos kuvaa myös olomuodonmuutoksissa siirtyvää lämpöä, ns. latenttia lämpöä.

5.3.4 Suuri potentiaali

Systeemi joka on kytketty lämpö- ja hiukkaskylpyyn $\mu_{i,0}$, T_0 :

$$\varphi_{\text{eq}} = \Omega_{\text{eq}} = U - T_0 S - \sum \mu_{i,0} N_i, \quad (5.21)$$

jonka kokonaisdifferentiaali on

$$d\Omega_{\text{eq}} = dU - T_0 dS - S dT_0 - \sum \mu_{i,0} dN_i - \sum N_i d\mu_{i,0}.$$

Reversiibeille muutoksille $T = T_0$, $\mu_i = \mu_{i,0}$, ja jälleen $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i$, joten

$$d\Omega_{\text{eq}} = -SdT_0 - PdV - \sum N_i d\mu_{i,0}.$$

Tämä kertoo, miten suuren potentiaalın tasapainoarvo muuttuu, kun systeemin reunaehdot T_0 , $\mu_{i,0}$ ja V muutetaan.

Entropia, paine ja hiukkasmäärä saadaan suuren potentiaalın ensimmäisistä derivaatoista

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu_i}, \quad P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu_i}, \quad N_i = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} \right)_{T, V, \mu_{j \neq i}}, \quad (5.22)$$

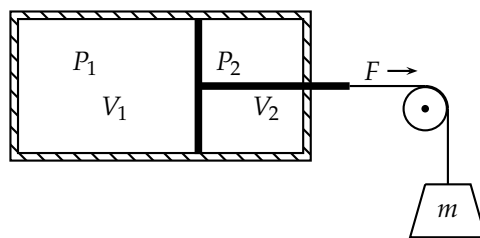
ja toisista derivaatoista johdetaan

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \mu_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \mu_i}, \quad (5.23)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu_i} \right)_{T, V, \mu_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial N_i}{\partial T} \right)_{V, \mu_i}, \quad (5.24)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu_i} \right)_{T, V, \mu_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial N_i}{\partial V} \right)_{T, \mu_i}. \quad (5.25)$$

Suuren potentiaalın luonnolliset muuttujat ovat T , V ja μ_i . Suuri potentiaali minimoituu, kun systeemi on asetettu hiukkaskylpyyn. Hiukkaskylvyssä systeemin seinät läpäisevät hiukkasia ja käytännössä myös lämpöä. Ympäristön kanssa vaihdettavat suureet ovat silloin hiukkasmäärä ja entropia. Hiukkaskylvyssä systeemin seinät voidaan ajatella täysin kuvitteellisiksi eli systeemi on avoin.



Kuva 5.3: Liikuteltavalla männällä kahteen osaan jaettu säiliö. Mäntä on kytketty punnukseen.

Suurelle potentiaalille saadaan fysikaalinen tulkinta fundamentaalisen yhtälön ja määritelmän (5.21) avulla:

$$\Omega = -PV. \quad (5.26)$$

Paine on siis etumerkkiä vailla suuren potentiaalin tiheys.

Vanhemmissa termodynamiikan kirjoissa suurta potentiaalia ei välttämättä edes mainita. Suuri potentiaali on kuitenkin hyödyllinen eräissä termodynaamisissa sovelluksissa ja erityisen keskeisessä asemassa se on tilastollisessa mekaniikassa.

5.4 Miksi termodynaamisia potentiaaleja kutsutaan myös vapaitsi energioiksi? (6.1)

Tarkastelemme kaasua säiliössä, joka on jaettu liikuteltavalla männällä (pinta-ala A) kahteen osaan kokonaistilavuuden $V_1 + V_2$ pysyessä vakiona (kuva 5.3). Mäntä liikkuu reversiibelisti. Voidaan kuvitella, että mäntä on kytketty kitkattoman väkipyörän välityksellä punnukseen (massa m). Jos $P_1A + mg > P_2A$, tekee massa kaasuun työtä ja voiman suunta on kuvan mukainen. Jos taas $P_1A + mg < P_2A$, kaasu tekee massaan työtä. Kun punnuksen korkeus muuttuu dh verran, on mekaanisen energian muutos eli tehty työ $dW = (P_1A + mg - P_2A)dh$. Reversiibelissä muutoksessa ovat hetkelliset paineet koko ajan samat molemmilla puolilla väliseinää eli $P_1 = P_2$, joten tehty työ on $dW = mgdh$, josta integroimalla saadaan $\Delta W = mg\Delta h$.

Ensimmäisen pääsäännön mukaan sisäisen energian muutos on

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W + \int \mu dN = \Delta U = \Delta Q - mg\Delta h$$

missä on oletettu, ettei säiliön kaasun ainemäärä muutu, ja kaasuun siirtynyt lämpö on ΔQ . Punnuksen energian muutokset $mg\Delta h$ ovat potentiaalienergian muutoksia, jotka ovat kokonaisuudessaan palautettavissa systeemiin

työn muodossa. Gravitaatiokentän puuttuessa samanlainen energian varastointi mekaaniseen muotoon voidaan toteuttaa esimerkiksi kitkattoman jousen avulla.

Reversiibelissä muutoksessa $\Delta Q = \int TdS$. Pidetään esimerkiksi säiliön lämpötila vakiona, jolloin virrannut lämpö on $\Delta Q = T\Delta S$. Ensimmäinen pääsääntö antaa tällöin

$$(\Delta U - T\Delta S)_{T,V,N} = -mg\Delta h \equiv -\Delta W_{\text{vapaa}}. \quad (5.27)$$

Tämä tarkoittaa, että sellaisessa reversiibelissä prosessissa, jossa T , V ja N ovat vakioita, työ voidaan kokonaisuudessaan varastoida Helmholtzin vapaaseen energian muutokseksi $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ ja palauttaa takaisin työn muodossa.

Irreversiibelissä prosessissa systeemin sisäiset spontaanit muutokset kasvattavat entropiaa. Clausiuksen epäyhtälön nojalla $\Delta Q_{\text{irr}} < \int TdS$. Siispä, kun lämpötila, kokonaistilavuus ja -hiukkasmäärä ovat vakioita, on voimassa

$$(\Delta F)_{T,V,N} < -\Delta W_{\text{vapaa}}. \quad (5.28)$$

Irreversiibelissä tapauksessa sisäinen Helmholtzin vapaa energia ja työ eivät siis ole täysin vaihtokelpoisia. Jos esimerkiksi kuvan 5.3 punnus laskee nopeasti, kuluu osa työstä kaasun sekoittamiseen männän liikkeessa.

Muut vapaat energiat ovat samalla tavalla täysin vaihtokelpoisia työn kanssa, kunhan vain tietty joukko tilamuuttujia pysyy vakiona ja prosessi on reversiibeli. Koska minkä tahansa näistä energioista voi sopivien reunaehtojen valitessa vaihtaa vapaasti työkseen ja takaisin, sanotaan niitä *vapaiksi energioiksi*.

On hyvä huomata, että tässä olemme tarkastelleet vain yksinkertaista PTV -systeemiä. Yleisemmässä tapauksessa työkontribuutioita voi olla muitakin kuin tilavuudenmuutostyö, ja myös hiukkaslajeja voi olla useampia. Jos merkitsemme $dW = YdX$, on sisäisen energian luonnollisten muuttujien joukko $\{S, X, N_i\}$, missä X voi sisältää useamman muuttujan. Seuraavassa oletamme, että systeemi on tilavuudenmuutostyötä tekevä yksinkertainen PTV -systeemi. Esitettävät tulokset ovat kuitenkin helposti yleistettävissä myös monista ainekomponenteista koostuvia tai vaikkapa magneettista työtä tekeviä systeemejä koskeviksi.

Esimerkki 5.1

Ideaalikaasun Gibbsin vapaa energia. Määritelmän mukaan

$$G = U - TS + PV. \quad (5.29)$$

Ideaalikaasun entropia yhtälöstä (4.57) on

$$\begin{aligned} S &= s_0N + k_B N \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{f/2} \frac{V}{v_0N} \right] \\ &= s_0N + k_B N \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{(f+2)/2} \frac{P_0}{P} \right], \end{aligned}$$

missä jälkimmäisessä muodossa on käytetty ideaalikaasun tilanyhtälöä. Sijoittamalla entropian lauseke, ideaalikaasun sisäinen energia (1.9) sekä tilanyhtälö yhtälöön (5.29) saadaan

$$\begin{aligned} G(T, P, N) &= \frac{f}{2}k_B NT - T \left\{ s_0 N + k_B N \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{(f+2)/2} \frac{P_0}{P} \right] \right\} + k_B NT \\ &= k_B NT \left\{ \frac{f+2}{2} - \frac{s_0}{k_B} - \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{(f+2)/2} \frac{P_0}{P} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Tulos on ideaalikaasun Gibbsin energia luonnollisten muuttujien avulla lausuttuna.

Esimerkki 5.2

Sekoitusentropia (6.6). Kappaleessa 4.8 tutkittiin kahden ideaalikaasun sekoittumista. Sama tarkastelu voidaan tehdä myös termodynamiikan yleistä formulaatiota käyttäen. Prosessi tapahtuu vakioämpötilassa ja -paineessa, joten sopiva termodynaaminen potentiaali kuvaamaan systeemiä on Gibbsin vapaa energia.

Edellisen esimerkin nojalla ideaalikaasun Gibbsin energia voidaan kirjoittaa muodossa

$$G(T, P, N) = k_B NT [\phi(T) + \ln P], \quad (5.31)$$

missä lämpötilasta riippuva funktio $\phi(T)$ sisältää myös kaikki vakiotermit.¹ Ennen sekoittumista

$$G_a = k_B N_1 T [\phi_1(T) + \ln P] + k_B N_2 T [\phi_2(T) + \ln P].$$

Huomaa, että funktio ϕ ei ole sama molemmille kaasuille. Sekoitumisen jälkeen kaasujen osapaineet ovat P_1 ja P_2 ($P = P_1 + P_2$) ja Gibbsin energia on

$$G_n = k_B N_1 T [\phi_1(T) + \ln P_1] + k_B N_2 T [\phi_2(T) + \ln P_2].$$

Näiden erotus $G_n - G_a \equiv \Delta G_{\text{mix}}$ on sekoittumiseen liittyvä Gibbsin energia:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{mix}} &= k_B N_1 T \ln \frac{P_1}{P} + k_B N_2 T \ln \frac{P_2}{P} \\ &= k_B N_1 T \ln \frac{x_1 P}{P} + k_B N_2 T \ln \frac{x_2 P}{P} \\ &= k_B N_1 T \ln x_1 + k_B N_2 T \ln x_2. \end{aligned} \quad (5.32)$$

¹Huomaa, että yhtälö (5.31) on dimensionaalisesti kelvoton. Kyseinen muoto on valittu tähän vain matemaattisen yksinkertaisuuden vuoksi.

Koska $S = -(\partial G/\partial T)_{P,N}$, sekoitusentropiaksi saadaan

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{mix}} &= -k_B N_1 \ln x_1 - k_B N_2 \ln x_2 \\ &= -k_B N(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),\end{aligned}\quad (5.33)$$

missä $N = N_1 + N_2$. Tulos on tietenkin sama kuin kappaleessa 4.8 johdettu. Jos kyseessä olisi ollut reaalikaasu, ei sekoitusentropiaa olisi voinut laskea näin yksinkertaisesti, koska vuorovaikuttaville kaasuille Gibbsin vapaata energiaa ei voi lausua summana osakaasujen Gibbsin energioista.

5.4.1 Joulen ja Thomsonin ilmiö (3.7)

Tarkastellaan lämpöeristetyin kaasun pakotettua virtausta huokoisen väliseinän läpi kuvan 5.4 mukaisessa systeemissä. Mäntien avulla paineet P_1 ja P_2 pidetään prosessin aikana vakioina siten, että $P_1 > P_2$ koko ajan. Olkoon alkutilassa $V_1 = V_a$, $V_2 = 0$ ja lopputilassa $V_1 = 0$, $V_2 = V_l$. Vaikka prosessi on ilmiselvästi irreversiibeli, on alku- ja lopputilat mahdollista yhdistää termodynaamisesti.

Systeemin tekemä työ differentiaalisessa siirroksessa koostuu väliseinällä erotettujen systeemin osien tilavuudenmuutostöistä:

$$dW = P_1 dV_1 + P_2 dV_2.$$

Koska P_1 ja P_2 ovat vakioita,

$$\Delta W = \int dW = P_1 \int_{V_a}^0 dV_1 + P_2 \int_0^{V_l} dV_2 = P_2 V_l - P_1 V_a. \quad (5.34)$$

Lämpöeristykseen vuoksi $\Delta Q = 0$, joten sisäisen energian muutos on

$$\Delta U = U_l - U_a = -\Delta W = P_1 V_a - P_2 V_l.$$

Järjestelemällä termit havaitaan, että

$$U_a + P_1 V_a = U_l + P_2 V_l.$$

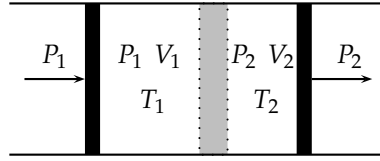
Prosessissa $U + PV$ eli entalpia säilyy siis vakiona:

$$\Delta H = H_l - H_a = 0,$$

ts. prosessi on *isentalpinen*.

Tarkastellaan nyt reversiibeliä reittiä isentalpisessa muutoksessa. Hiukasmäärän pysyessä vakiona

$$dH = TdS + VdP = 0$$



Kuva 5.4: Kaasun pakotettu virtaus huokoisen väliseinän läpi.

eli

$$(dS)_H = -\frac{V}{T}(dP)_H. \quad (5.35)$$

Tutkitaan lämpötilan muutosta prosessissa lausumalla se entropian ja paineen muutosten avulla

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S dP.$$

Kun muistetaan, että $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$ ja käytetään Maxwellin relaatiota $(\partial T/\partial P)_P = (\partial V/\partial S)_P$, saadaan dT muotoon

$$dT = \frac{T}{C_P}dS + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P dP.$$

Seuraavaksi tarvitaan aputulosta (A.6), johon sijoitetaan $w \rightarrow T, y \rightarrow S, x \rightarrow V$ ja $z \rightarrow P$. Saadaan

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P / \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P.$$

Tämän avulla

$$dT = \frac{T}{C_P}dS + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP,$$

missä on käytetty myös tulosta (A.4). Mutta $(\partial T/\partial S)_P = T/C_P$, ja kun huomioidaan yhtälö (5.35), saadaan

$$dT = \frac{T}{C_P} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{V}{T} \right] dP$$

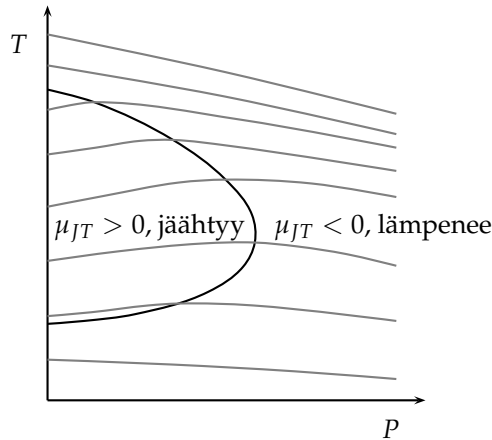
eli

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{T}{C_P} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{V}{T} \right] = \frac{V}{C_P}(T\alpha_P - 1), \quad (5.36)$$

missä α_P on kappaleessa 4.9 määritelty tilavuuden lämpölaajenemiskerroin ja

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \equiv \mu_{JT} \quad (5.37)$$

on Joulen ja Thomsonin kerroin.



Kuva 5.5: Joulen ja Thomsonin kerroin on positiivinen, kun isentalpien (harmaat käyrät) kulmakertoimet ovat positiiviset. Isentalpien maksimikohtien kautta piirretty käyrä kertoo inversiolämpötilan.

Koska prosessissa entropia kasvaa, nähdään yhtälöstä (5.35), että paine alenee eli dP on negatiivinen. Jos $T\alpha_P > 1$, on yhtälön (5.36) perusteella $\mu_{JT} > 0$ eli kaasu jäähtyy. Jos taas $T\alpha_P < 1$, kaasu lämpenee, koska $\mu_{JT} < 0$. Kaasun lämpötilakäyttäytymiseen vaikuttaa työkontribuutio (5.34): Jos $P_1V_a > P_2V_l$, kaasuun tehdään työtä ja se lämpenee. Jos taas $P_1V_a < P_2V_l$, kaasu tekee työtä ja se jäähtyy.

Joulen ja Thomsonin kertoimen merkinvaihdos tarkoittaa, että on olemassa tietty ns. *inversiolämpötila*, jossa $\mu_{JT} = 0$. Usein kaasuilla on ylempi ja alempi inversiolämpötila (kuva 5.5). Ideaalikaasulle kuitenkin

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{k_B N T}{P} = \frac{k_B N}{P} = \frac{V}{T},$$

joten ideaalikaasun Joulen ja Thomsonin kerroin on nolla. Huoneenlämmössä ilmapainetta lähellä olevissa paineissa reaalikaasut, lukuunottamatta kvanttikaasuja vety, helium ja neon, jäähtyvät Joulen ja Thomsonin ilmiöissä. Joulen ja Thomsonin ilmiötä käytetään hyväksi jäähdytyskoneissa ja nesteyttimissä.

Joulen ja Thomsonin kertoimen merkin vaihdoksen ymmärtämiseksi kirjoitetaan entalpia potentiaalienergian U_{pot} , kineettisen energian $U_{\text{kin}} = f/2k_B T N$ ja PV termin summana, $H = U_{\text{pot}} + U_{\text{kin}} + PV$, ja tutkitaan kuvaa 5.6 Lennardin ja Jonesin aineen paineesta, (kokonais) energiasta, vuorovaikutus- eli potentiaalienergiasta, PV -termistä sekä entalpiasta tilavuuden funktiona. Lennardin ja Jonesin malliaineessa, joka kuvaa esimerkiksi jalokaasuja varsin hyvin, kahden atomien tai molekyylien vuorovaikutus energia molekyylien

etäisyyden r funktiona on

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right], \quad (5.38)$$

missä σ_{LJ} on molekyylin kokoa ja ϵ_{LJ} molekyylien välisen vuorovaikutuksen voimakkuutta kuvaava parametri. Kahden molekyylin vetovoima on voimakkaimmillaan molekyylien ollessa etäisyydellä $r = 2^{1/6}\sigma_{LJ}$, $\phi_{LJ}(2^{1/6}\sigma_{LJ}) = -\epsilon_{LJ}$. Kun etäisyys on pienempi kuin $r = \sigma_{LJ}$, molekyylit hylkivät toisiaan, eli vuorovaikutusenergia on positiivinen, ja se kasvaa tällöin jyrkästi etäisyyden pientyessä.

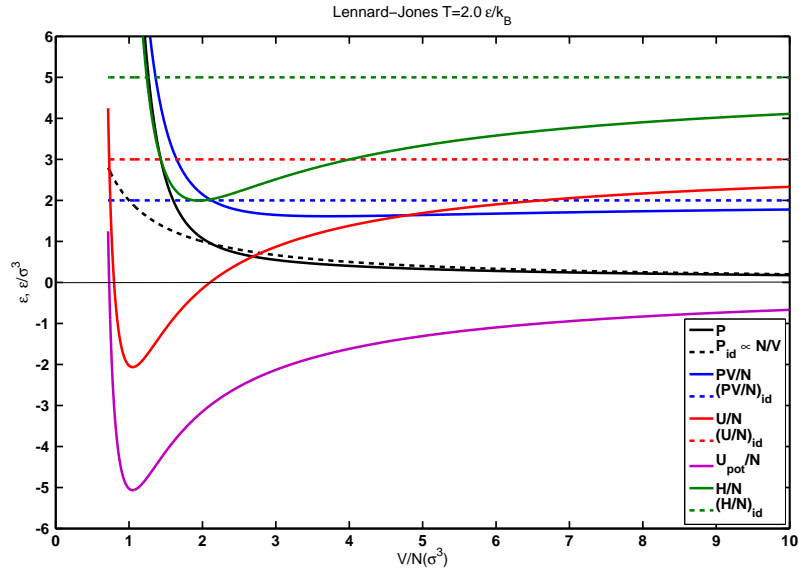
Paine alenee aina (katso yhtälö (6.5) ja luku 6.8.2) tilavuuden kasvaessa, jolloin molekyylien välimatkat kasvavat. Kun molekyylien väliset etäisyydet ovat keskimäärin yli σ_{LJ} , potentiaalienergia U_{pot} kasvaa (näillä etäisyyksillä molekyylit vetävät toisiaan puoleensa, potentiaalienergia on negatiivista ja se lähestyy nollaa kun tilavuus kasvaa), ja PV termi lähestyy ideaalikaasu tulosta $Nk_B T$ tilavuuden kasvaessa. Jotta entalpia $H = U_{\text{pot}} + U_{\text{kin}} + PV$ voisi pysyä vakiona tilavuuden kasvaessa täytyy lämpötilaan verrannollisen kineettisen energian ja PV -termin summan pientyä, eli lämpötilan laskea. Toisaalta molekyylien joutuessa lähelle toisiaan potentiaalienergia on positiivista (repulsio, hylkiminen), ja se kasvaa tilavuuden pientyessä eli molekyylien pakkautuessa lähemmäs toisiaan. Potentiaalienergiassa on jyrkkä nousu ylöspäin tilavuutta σ_{LJ}^3 pienemmillä keskimääräisillä molekyytilavuuksilla, joilloin molekyylit ovat kiinni toisissaan ja aine on kiinteää, mutta paine nousee jyrkästi jo tilavuutta $2\sigma_{LJ}^2$ pienemmillä molekyytilavuuksilla, missä potentiaalienergia vielä laskee tilavuuden pientyessä. Tällöin molekyylien 'kovien ytimien' viemä tila on noin puolet tai enemmän käytettävissä olevasta kokonaistilavuudesta, eli molekyylit alkavat törmäillä toisiinsa usein. Paine kasvaa tilavuuden pientyessä nopeammin kuin $1/V$ (vertaa Lennardin ja Jonesin aineen painekäyrää ideaalikaasun painekäyrään, joka käyttäytyy kuten $1/V$), eli PV termi kasvaa tilavuuden pientyessä, ja tämä kasvu voittaa potentiaalienergian laskun välillä $\sigma_{LJ}^3 < V/N < 2\sigma_{LJ}^3$. Niinpä näillä etäisyyksillä summa $U_{\text{pot}} + PV$ kasvaa tilavuuden pientyessä, eli pienenenee tilavuuden kasvaessa, joten entalpian vakiona pitämiseksi kineettisen energian eli lämpötilan on nouseva.

Suora yhteys Joulen ja Thomsonin kertoimen merkin ja kuvan 5.6 entalpiakäyrän välille saadaan osittaderivaattidentiteetistä (A.5) entalpialle, paineelle ja lämpötilalle

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \left(\frac{\partial P}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = -1,$$

josta edelleen seuraa

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{C_P} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial(V/N)} \right)_T \left(\frac{\partial(V/N)}{\partial P} \right)_T}{C_P}.$$



Kuva 5.6: Paine (yksiköissä $\varepsilon_{LJ}/\sigma_{LJ}^3$), PV -termi, kokonaisenergia U , vuorovai-
kituksen potentiaalienergia U_{pot} ja entalpia (painetta lukuunottamatta per
molekyyli ja yksiköissä ε_{LJ}) Lennardin ja Jonesin aineelle sekä ideaalikaasulle
(ideaalikaasulle $U_{\text{pot}} = 0$).

Koska lämpökapasiteetti vakioaineessa on aina positiivinen, $C_P > 0$, ja tila-
vuus kasvaa aina paineen alentuessa vakioämpötilassa ($\left(\frac{\partial(V/N)}{\partial P}\right)_T < 0$ (katso
luku 6.8.2)), on Joulen ja Thomsonin kertoimen merkki sama kuin derivaatan
 $\left(\frac{\partial H}{\partial(V/N)}\right)_T$, joka puolestaan nähdään kuvan 5.6 entalpiakäyrän käytöksestä.

5.5 Pisanen tarina, osa 2: vapaan energian muutos pisanen muodostumisessa

Tutkitaan jälleen pisanen muodostumista höyryssä. Pisanen ja höyryn väliset
tasapainoehdot johdettiin jo kappaleessa 4.12 suoraan termodynamiikan toisen
pääsäännön avulla. Lasketaan nyt miten vapaa energia muuttuu, kun höyryyn
muodostuu pisara: alkutilanteessa (johon viittaa alaindeksi 0) on vain homo-
geenista höyryä, lopputilanteessa pisara jota ympäröi höyry. Oletetaan, että
höyryn paine ja koostumus ei muutu pisanen muodostumisen seurauksena.
Systeemi on kytketty lämpökylpyyn, joten lämpötila pysyy koko ajan samana
kuin kylvyn lämpötila T_0 .

Homogeenisen höyryn tai nesteen energia voidaan lausua muodossa

$$U = T_0S - PV + \sum \mu_i N_i,$$

ja faasien välisen rajapinnan (pinta-ala A) energia muodossa

$$U = T_0S + A\sigma + \sum \mu_i N_i.$$

Alkutilanteessa on vain höyryn (k) energiaa

$$U_0 = T_0S_0 - P_0V_0 + \sum \mu_{i,k}^0 N_{i,k}^0.$$

Lopputilanteessa systeemin kokonaisenergia on summa höyryn, nesteen (n) ja rajapinnan(p) energioista

$$\begin{aligned} U &= T_0(S_k + S_n + S_p) - P_kV_k - P_nV_n + \sigma A + \sum \mu_{i,k} N_{i,k} + \sum \mu_{i,n} N_{i,n} + \sum \mu_{i,p} N_{i,p} \\ &= T_0S_{\text{tot}} - P_kV_k - P_nV_n + \sigma A + \sum \mu_{i,k} N_{i,k} + \sum \mu_{i,n} N_{i,n} + \sum \mu_{i,p} N_{i,p}, \end{aligned}$$

missä $S_{\text{tot}} = S_k + S_n + S_p$. Tässä tapauksessa sopiva vapaa energia voidaan valita ainakin kolmella eri tavalla. Oikea valinta riippuu siitä, mikä todellisessa koetilanteessa tai ajatuskokeessa pysyy vakiona.

1. Pidetään ensin kaasufaasin (höyryn) kemiallinen potentiaali $\mu_{i,k} = \mu_{i,k}^0$ ja systeemin kokonaistilavuus $V_0 = V_k + V_n$ vakioina. Tämä edellyttää, että systeemiin lisätään hiukkasia, jos kemiallinen potentiaali pyrkii laskeumaan, ja poistetaan, jos kemiallinen potentiaali pyrkii nousemaan. Suuri potentiaali on tällöin sopiva termodynaaminen potentiaali, ja alkutilassa se on

$$\Omega_0 = U_0 - T_0S_0 - \sum \mu_{i,k}^0 N_{i,k}^0 = -P_0V_0 = -P_0(V_n + V_k).$$

Lopputilan suuri potentiaali on

$$\begin{aligned} \Omega &= U - T_0S_{\text{tot}} - \sum \mu_{i,k}^0 N_{i,\text{tot}} = U - T_0S_{\text{tot}} - \sum \mu_{i,k}^0 (N_{i,k} + N_{i,n} + N_{i,p}) \\ &= -P_kV_k - P_nV_n + \sigma A + \sum (\mu_{i,n} - \mu_{i,k}^0) N_{i,n} + \sum (\mu_{i,p} - \mu_{i,k}^0) N_{i,p}. \end{aligned}$$

Suuren potentiaalin muutos pisaran muodostumisessa on siten

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &= (P_0 - P_n)V_n + (P_0 - P_k)V_k + \sigma A \\ &\quad + \sum (\mu_{i,n} - \mu_{i,k}^0) N_{i,n} + \sum (\mu_{i,p} - \mu_{i,k}^0) N_{i,p}. \end{aligned}$$

Jos oletamme, että paitsi kaasun kemialliset potentiaalit $\mu_{i,k}$, myös kaasun koostumus $x_{i,k}$ pysyy muuttumattomana myös kaasun paineen on pysyttävä vakiona Maxwellin relaation (5.13)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j \neq i} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,N_i}$$

seurauksena. Tämä nähdään kun määritellään partiaalinen molekyyllitilavuus

$$v_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (5.39)$$

(katso luku 7.1), josta saadaan

$$0 = d\mu_{i,k} \Big|_{x_{i,k},T} = v_{i,k} dP_k \Rightarrow dP_k = 0 \Rightarrow P_k = P_0.$$

On huomattava, että vaikka Maxwellin relaatioissa (5.13) on merkitty hiukkasmäärät N_i vakioiksi, intensiivisenä ominaisuutena kemiallinen potentiaali ei riipu hiukkasmäärän absoluuttisista arvoista, vaan niiden suhteista eli mooliosuuksista. Suuren potentiaalinn muutokseksi tulee tällöin

$$\Delta\Omega = (P_0 - P_n)V_n + \sigma A + \sum(\mu_{i,n} - \mu_{i,k}^0)N_{i,n} + \sum(\mu_{i,p} - \mu_{i,k}^0)N_{i,p}. \quad (5.40)$$

2. Pidetään sitten kaasun paine vakiona $P_k = P_0$, samoin eri hiukkastyypin kokonaislukumäärät $N_{i,\text{tot}} = N_{i,n} + N_{i,k} + N_{i,p} = N_{i,k}^0$.

Gibbsin vapaa energia on silloin sopiva termodynaaminen potentiaali. Alku- ja lopputiloissa Gibbsin vapaa energia on

$$G_0 = U_0 - T_0 S_0 + P_0 V_0 = \sum \mu_{i,k}^0 N_{i,k}^0 \quad (5.41)$$

$$\begin{aligned} G &= U - T_0 S_{\text{tot}} + P_0 V_{\text{tot}} = U - T_0 S_{\text{tot}} + P_0 (V_k + V_n) \quad (5.42) \\ &= (P_0 - P_n)V_n + \sigma A + \sum \mu_{i,k} N_{i,k} + \sum \mu_{i,n} N_{i,n} + \sum \mu_{i,p} N_{i,p}. \end{aligned}$$

Gibbsin vapaan energian muutos pisaran muodostuessa on

$$\begin{aligned} \Delta G &= (P_0 - P_n)V_n + \sigma A \\ &\quad + \sum \mu_{i,k} N_{i,k} + \sum \mu_{i,n} N_{i,n} + \sum \mu_{i,p} N_{i,p} - \sum \mu_{i,k}^0 N_{i,k}^0. \end{aligned}$$

Oletetaan jälleen, että kaasun koostumus pysyy pisaran muodostuessa vakiona, jolloin vakio paineesta ja Maxwellin relaatiosta (5.13) seuraa, että kemiallinen potentiaali pysyy vakiona $\mu_{i,k} = \mu_{i,k}^0$. Käyttämällä hiukkasmäärien säilymistä

$$N_{i,\text{tot}} = N_{i,n} + N_{i,k} + N_{i,p} = N_{i,k}^0$$

saadaan

$$\begin{aligned} \Delta G &= (P_0 - P_n)V_n + \sigma A + \sum \mu_{i,k}^0 (N_{i,k} - N_{i,k}^0) + \sum \mu_{i,n} N_{i,n} + \sum \mu_{i,p} N_{i,p} \\ &= (P_0 - P_n)V_n + \sigma A + \sum \mu_{i,k}^0 (-N_{i,n} - N_{i,p}) + \sum \mu_{i,n} N_{i,n} + \sum \mu_{i,p} N_{i,p} \end{aligned}$$

$$\Delta G = (P_0 - P_n)V_n + \sigma A + \sum(\mu_{i,n} - \mu_{i,k}^0)N_{i,n} + \sum(\mu_{i,p} - \mu_{i,k}^0)N_{i,p}. \quad (5.43)$$

3. Oletetaan nyt, että kokonaishiukkasmäärät $N_{i,\text{tot}} = N_{i,n} + N_{i,k} + N_{i,p} = N_{i,k}^0$ ja systeemin kokonaistilavuus $V_{\text{tot}} = V_k + V_n$ eivät muutu.

Helmholtzin vapaat energiat alku- ja lopputiloissa ovat

$$\begin{aligned} F_0 &= U_0 - T_0 S_0 = -P_0(V_n + V_k) + \sum \mu_{i,k}^0 N_{i,k}^0 \\ F &= U - T_0 S_{\text{tot}} = -P_k V_k - P_n V_n + \sigma A \\ &\quad + \sum \mu_{i,n} N_{i,n} + \sum \mu_{i,k} N_{i,k} + \sum \mu_{i,p} N_{i,p}. \end{aligned}$$

Helmholtzin vapaan energian muutos on siis

$$\begin{aligned} \Delta F &= (P_0 - P_n)V_n + (P_0 - P_k)V_k + \sigma A \\ &\quad + \sum (\mu_{i,k} - \mu_{i,k}^0) N_{i,k} + \sum (\mu_{i,n} - \mu_{i,n}^0) N_{i,n} + \sum (\mu_{i,p} - \mu_{i,k}^0) N_{i,p}. \end{aligned}$$

Olettaen ettei pisaran muodostus muuta kaasun painetta $P_0 = P_k$ ja koostumusta myös kemiallinen potentiaali pysyy vakiona $\mu_{i,k} = \mu_{i,k}^0$ ja saadaan

$$\Delta F = (P_0 - P_n)V_n + \sigma A + \sum (\mu_{i,n} - \mu_{i,k}^0) N_{i,n} + \sum (\mu_{i,p} - \mu_{i,k}^0) N_{i,p}.$$

Huomaa, että vain kaasu on yhteydessä kylpyihin, ja siksi vapaita energioita ei voi turvallisesti laskea nesteeseen (esim. Ω_n) kaasun (esim. Ω_k) ja pintafaasin (esim. Ω_p) vapaiden energioiden summana (Mitkä näistä antavat oikean tuloksen? Miksi?)

$$\Omega \neq \Omega_n + \Omega_k + \Omega_p$$

$$G \neq G_n + G_k + G_p$$

$$F \neq F_n + F_k + F_p$$

Energia voidaan kuitenkin aina turvallisesti laskea systeemin eri osien energioiden summana

$$U = U_n + U_k + U_p,$$

ja olemme johtaneet kaavamme tästä lähtökohdasta.

Oletuksilla jotka teimme, suuren potentiaalin, Gibbsin vapaan energian ja Helmholtzin vapaan energian muutokset pisaran muodostuessa ovat yhtä suuret $\Delta\Omega = \Delta G = \Delta F$. Kaikki oletukset ovat oleellisesti samoja: pisara on pieni ja kaasutankki suuri, joten pisaran muodostuminen ei merkittävästi vaikuta kaasun ominaisuuksiin. Tasapainoehdot, jotka jo löydettiin suoraan entropian differentiaalinnollakohdasta luvussa 4.12, voidaan nyt johtaa vapaiden energioiden muutoksista etsimällä muutoksen $\Delta\Omega$, ΔG tai ΔF derivaatan nollakohdista. Käytännössä lämpötila T , kaasun paine P_0 ja kemiallinen potentiaali $\mu_{i,k}^0$ pidetään vakiona, ja derivaatat otetaan

- tilavuuden V suhteen, vakioina tällöin $N_{i,n}$ ja $N_{i,p}$
- nesteen hiukkasmäärien $N_{i,n}$ suhteen, vakiona tällöin $V, N_{j,n}, j \neq i$ ja $N_{i,p}$ kaikilla i ,
- pintafaasin hiukkasmäärien $N_{i,p}$ suhteen, vakiona tällöin $V, N_{j,p}, j \neq i$ ja $N_{i,n}$ kaikilla i .

Näistä saadaan seuraavat tutut tasapainoehdot, eli paineille Laplacen yhtälö

$$P_n - P_0 = \frac{2\sigma}{r},$$

missä r on tasapainopisaran säde, ja kemiallisille potentiaaleille yhtäsuurus

$$\mu_{i,n} = \mu_{i,k} = \mu_{i,p}.$$

Lämpötilaa koskevaa tasapainoehtoa ei vapaiden energioiden muutosten derivaatoista saada, koska lämpötila on jo lausekkeiden johdossa oletettu vakioiksi, ja sillä seurauksella muotoa TS olevat termit ovat kumoutuneet näistä lausekkeista. Jotta muodostumisen vapaiden energioiden $\Delta\Omega, \Delta G$ tai ΔF derivaattojen nollakohdat antaisivat nämä yksinkertaiset ehdot paineille ja kemiallisille potentiaaleille², täytyy käyttää Gibbsin ja Duhemin yhtälöä (4.7.2) vakiolämpötilassa $dT = 0$ kaasun ja nesteen kohdalla

$$V_k dP_k = \sum N_{i,k} d\mu_{i,k},$$

$$V_n dP_n = \sum N_{i,n} d\mu_{i,n}$$

ja Gibbsin adsorptioisotermiä (4.41) pintafaasin kohdalla

$$-Ad\sigma = \sum N_{i,p} d\mu_{i,p}.$$

²Oikeastaan voisi ottaa lopputilojen vapaiden energioiden Ω, G tai F , derivaatat, mutta alkutilojen vapaat energiat ovat tehdyillä oletuksilla vakioita Ω_0, G_0, F_0 , joten $d\Delta\Omega = d\Omega - d\Omega_0 = d\Omega$, ja vastaavasti Gibbsin ja Helmholtzin vapaille energioille. Jatkossa huomataan, että vapaiden energioiden erotukset johtavat yksinkertaisempiin kaavoihin kuin lopputilojen vapaat energiat.

Luku 6

Faasien ja faasimuutosten termodynamiikkaa

6.1 Johdantoa

Vaikka olemmekin jo sivunneet faaseja ja niiden tasapainoa "Pisaran tarina" - esimerkeissämme, palaamme nyt aiheeseen perusteellisemmin. Jos systeemi koostuu yhdestä homogeenisestä aineesta, sen sanotaan koostuvan yhdestä *faasista* eli aineen olomuodosta. Esimerkiksi vesi voi olla höyryä, nestettä tai kiinteää (eli jätää). Aineen olomuotoa karakterisoi jokin termodynaaminen muuttuja, tyypillisesti tiheys tai kemiallinen koostumus. Esimerkiksi kaasufaasi on paljon harvempi kuin nestefaasi. Myös kiinteällä ja nestemäisellä faasilla on erilainen tiheys, ja sen lisäksi niillä on myös erilainen mikroskooppinen rakenne.

Tietyissä olosuhteissa tasapainosysteemi voi koostua kahdesta tai useammasta keskenään tasapainossa olevasta faasista, jotka itsessään ovat homogeenisiä. Tällaisia systeemejä kutsutaan *heterogeenisiksi*. Esimerkiksi, kun paine on 1 atm ja lämpötila 0°C, nestevesi ja jää voivat esiintyä samassa tasapainosysteemissä.

Tilamuuttajat määräävät tasapainosysteemin tilan. Tilamuuttujien muutokset voivat aiheuttaa poikkeaman tasapainosta ja aineen siirtymisen faasista toiseen eli *faasitransition* (olomuodonmuutoksen). Faasimuutos ei kuitenkaan tapahdu välttämättä heti, vaan aine saattaa joutua hyvinkin pitkäaikaiseen *metastabiiliin* tilaan, jossa faasimuutos on mahdollinen, mutta tapahtuu vasta, jos systeemin jonkin tilamuuttujan paikallinen fluktuaatio on riittävän suuri. Sen sijaan, jos aine on *epästabiili*, pienikin häiriö saa aikaan faasimuutoksen. Tässä kappaleessa tarkastellaan faasien tasapainoa ja stabiilisuutta sekä faasitransitioihin liittyviä ilmiöitä yksinkertaisissa *PTV*-systeemeissä.

6.2 Faasitasapaino

Kappaleessa 4.12 johdimme tasopinnan erottamille faaseille tasapainoehtoiksi (tässä merkitään faaseja yleisesti merkinnöillä 1 ja 2 kaasuun ja nesteeseen viittaavien $k:n$ ja $n:n$ sijaan)

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} \\ P^{(1)} &= P^{(2)} \\ \mu^{(1)} &= \mu^{(2)}, \end{aligned} \tag{6.1}$$

mikä takaa reunaehdoista riippuen, että

$$dS \Big|_{U,V,N_i} = 0,$$

$$dU \Big|_{S,V,N_i} = 0,$$

$$dH \Big|_{S,P,N_i} = 0,$$

$$dF \Big|_{T,V,N_i} = 0,$$

$$dG \Big|_{T,P,N_i} = 0,$$

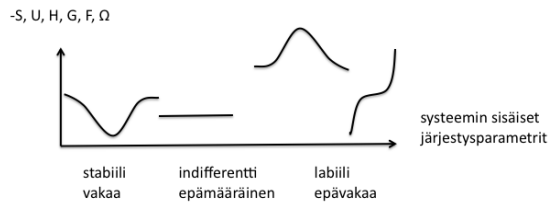
$$d\Omega \Big|_{T,V,\mu_i} = 0,$$

eli systeemi on tasapainossa.

Yhtälöt (6.1) ovat PTV -systeemin tasapainoehdot. Huomaa, että systeemin jakaminen kahteen faasiin asettamalla systeemiin kuvitteellinen väliseinä (kuva 4.15) on pelkkä apuneuvo tasapainoehtojen johtamiseksi. Tulokset ovat toki voimassa systeemin koostuessa kahdesta (tai useammasta) todellisesta faasista, mutta silloin faasien on pystyttävä vaihtamaan vapaasti sekä mekaanista energiaa että lämpöenergiaa ja hiukkasia. Muussa tapauksessa tasapainoehtoihin (6.1) tulee muutoksia. Esimerkkejä tästä näimme kappaleessa 4.12 ja tulemme näkemään kappaleessa 7.3.

6.3 Stabiilisuus

Edellä lausutut tasapainoehdot takaavat, että olemme löytäneet relevantin termodynaamisen potentiaalın differentiaalın nollakohdan, mutta eivät vielä sitä,



Kuva 6.1: Vakaa, indifferentti ja epävaka tasapaino.

onko kyseessä minimi (kuten pitäisi stabiilissa tasapainossa olla sisäisen energian, entalpian, Gibbssin vapaan energian, Helmholtzin vapaan energian ja suuren potentiaalinh kohdalla) vai maksimi (kuten pitäisi stabiilissa tasapainossa olla entropian kohdalla).

Kuvassa 6.1 on erityyppisiä derivaatan nollakohtia. Jos vakaassa tasapainossa olevaa systeemiä poikkeutetaan hiukan tasapainoasemasta, se palaa takaisin alkuperäiseen tasapainotilaan kuopan pohjalle. Jos indifferentissä tasapainossa olevaa systeemiä poikkeutetaan, se jää uuteen tasapainotilaan. Jos epävakaassa tasapainossa olevaa systeemiä poikkeutetaan tasapainotilasta, se ajautuu yhä kauemmas alkuperäisestä tilasta, kunnes mahdollisesti löytää uuden tasapainotilan. Jotta tasapaino olisi vakaa, meidän on varmistuttava siitä, että derivaatan nollakohta on oikeastaan minimi, eikä maksimi tai satulapistetyyppinen (oikeanpuoleisin kuvan 6.1 käyristä). Minimissä pieni poikkeama mihin suuntaan tahansa johtaa aika termodynaamisen potentiaalinh kasvuun, eli minimissä pätee esimerkiksi $(\delta U)_{S,V,N} \geq 0$. Tästä seuraa oleellisesti tuttu vaatimus toisen derivaatan positiivisuudesta minimissä, kuten seuraavassa nähdään.

Tutkitaan ensin esimerkkinä tilannetta, jossa entropia, tilavuus ja hiukkasmäärä ovat vakioita, joten sisäinen energia on sopiva termodynaaminen potentiaali. Kuvitellaan jälleen eristetty systeemi jaetuksi kahteen osaan. Oletetaan, että entropia fluktuoi määrän

$$\delta S^{(1)} = -\delta S^{(2)} \quad (6.2)$$

mutta tilavuuden tai hiukkasmäärän fluktuaatioita ei esiinny. huomaa että systeemin kokonaisentropia pysyy vakiona. Entropian muutoksesta aiheutuva sisäisen energian toisen kertaluvun fluktuaatio voidaan kirjoittaa osien 1 ja 2 energiafluktuaatioiden summana, jotka puolestaan molemmat kehitetään Tay-

lorin sarjaksi entropiafluktuatioiden avulla, joten tasapainossa on pädetävä

$$\begin{aligned}
 (\delta U)_{S,V,N} &= (\delta U)_{V,N}^{(1)} + (\delta U)_{V,N}^{(2)} \\
 &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}^{(1)} (\delta S^{(1)}) + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}^{(2)} (\delta S^{(2)}) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V,N}^{(1)} (\delta S^{(1)})^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V,N}^{(2)} (\delta S^{(2)})^2 + \dots \\
 &\geq 0.
 \end{aligned}$$

Ensin todetaan, että ensimmäiset derivaatat ovat nolliä tasapainotilassa. Lisäksi huomataan, että

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{T}{C_V}$$

ja käytetään ehtoa (6.2) sekä termisen tasapainon vaatimusta $T^{(1)} = T^{(2)}$, saadaan

$$(\delta U)_{S,V,N} = \frac{1}{2} (\delta S^{(1)})^2 T \left[\frac{1}{C_V^{(1)}} + \frac{1}{C_V^{(2)}} \right] \geq 0. \quad (6.3)$$

Koska systeemin jako kahteen osaan voidaan tehdä millä tavalla hyvänsä (tämä on saman tyyppinen ajatuskulku kuin 'kaikkien suuntien järkeily'), on epäyhtälö (6.3) voimassa aina vain, kun $T/C_V \geq 0$ eli

$$C_V \geq 0. \quad (6.4)$$

Tämä onkin järkeenkäypä vaatimus, koska $C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{V,N}$ ja on vaikea kuvitella lämpötilan laskevan jos systeemiin virtaa lämpöä.

Tarkastellaan seuraavaksi Helmholtzin vapaata energiaa $F(T, V, N)$. Helmholtzin vapaa energia minimoituu systeemissä, jossa lämpötila, tilavuus ja hiukkasmäärä ovat vakioita. Jaetaan tällainen systeemi kahteen osaan 1 ja 2 siten, että osien tilavuudet ovat $V^{(1)}$ ja $V^{(2)}$ ja hiukkasmäärät $N^{(1)}$ ja $N^{(2)}$. Oletetaan, että systeemissä 1 tapahtuu tilavuuden fluktuatio $\delta V^{(1)}$ ja vastaavasti systeemissä 2 fluktuatio $\delta V^{(2)} = -\delta V^{(1)}$, jolloin kokonaistilavuus säilyy vakiona. Oletetaan lisäksi, että hiukkasmäärän fluktuatioita ei esiinny.¹

Tasapainon vaatimusten mukaisesti

¹Huomaa, että intensiivisiä ominaisuuksia, kuten lämpötilaa, ei voi jakaa samalla tavalla kuin ekstensiivisiä ominaisuuksia.

$$\begin{aligned}
(\delta F)_{T,V,N} &= (\delta F)_{T,N}^{(1)} + (\delta F)_{T,N}^{(2)} \\
&= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}^{(1)} (\delta V^{(1)}) + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}^{(2)} (\delta V^{(2)}) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N}^{(1)} (\delta V^{(1)})^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N}^{(2)} (\delta V^{(2)})^2 + \dots \\
&\geq 0.
\end{aligned}$$

Taas ensimmäiset derivaatat ovat nollia tasapainossa. Koska

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{1}{V\kappa_T}$$

ja koska tässäkin systeemin jako on mielivaltainen, on isotermisen kokoonpuristuvuuden oltava positiivinen:

$$\kappa_T \geq 0. \quad (6.5)$$

Tämäkin tulos on maalaisjärjen mukainen, sillä kokoonpuristuvuus on määritelty $\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}$, ja paineen kasvaessa tilavuuden täytyy kaiken järjen mukaan pienentyä.

Lisää stabiilisuusehtoja voidaan johtaa tarkastelemalla muiden ekstensiivisten suureiden fluktuaatioita ja muita termodynaamisia potentiaaleja. Jos termodynaaminen potentiaali on

$$d\Phi = \sum_{i=1}^r I_i dX_i - \sum_{j=r+1}^n X_j dI_j, \quad (6.6)$$

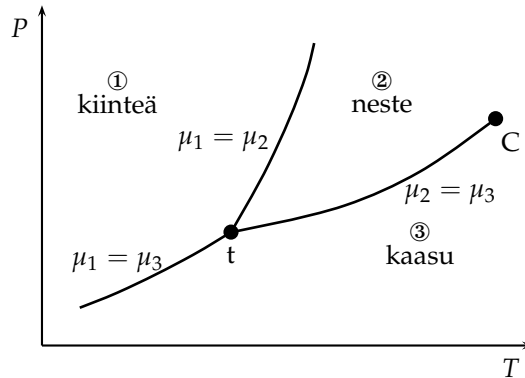
missä X_j :t ovat ekstensiivisiä ja I_j :t intensiivisiä muuttujia, ovat stabiilisuusehdot lausuttavissa muodossa

$$0 \leq \left(\frac{\partial I_i}{\partial X_i}\right)_{X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_r, I_{r+1}, \dots, I_n}. \quad (6.7)$$

6.4 Faasidiagrammi ja Gibbsin faasisääntö (8.2, 8.3, 8.4)

Tarkastellaan aluksi kahta saman aineen tasapainossa olevaa faasia A ja B. Tasapainoehtojen (6.1) mukaan

$$\begin{aligned}
T_A &= T_B \\
P_A &= P_B \\
\mu_A &= \mu_B.
\end{aligned}$$



Kuva 6.2: Yksinkertaisen PTV -systeemin faasidiagrammi (P, T) -tasossa.

Voidaan siis lausua

$$\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T), \quad (6.8)$$

missä P ja T ovat tasapainoehdojen mukaiset paine ja lämpötila. Tasapainotiloja kuvaavat yhtälön (6.8) ratkaisut (P, T) -tasossa eli tasapainokäyrät, ja kuvaajaa kutsutaan *faasidiagrammiksi* eli *faasikuvaajaksi*. Esimerkki faasidiagrammista on esitetty kuvassa 6.2. Tasapainossa olevat faasiparit AB ovat faasit 1-2 (kiinteä-neste), 2-3 (neste-kaasu) ja 1-3 (kiinteä-kaasu). Nestefaasin tai kiinteän faasin kanssa tasapainossa olevaa höyryä kutsutaan *kylläiseksi* tai *saturoituneeksi*. Yhdessä (ja vain yhdessä) pisteessä t kaikki kolme faasia (kaasu-neste-kiinteä) ovat keskenään tasapainossa. Tämä piste on *kolmoispiste*, ja siinä on voimassa

$$\mu_1(P_t, T_t) = \mu_2(P_t, T_t) = \mu_3(P_t, T_t).$$

Kaasun ja nesteen tasapaino on mahdollinen vain lämpötiloissa, jotka ovat *kriittisen pisteen* C alapuolella.

Kuvan 6.2 tapauksessa neste jäätyy, kun paine kasvaa riittävästi. Näin käykin useimmille aineille, mutta vesi sen sijaan sulaa paineen kasvaessa. Kuvan 6.2 koordinaatistossa nesteen ja kiinteän faasin tasapainokäyrä vedelle kallistuisi hieman vasemmalle. *Sulamispiste* / *jäätymispiste* on lämpötila, jossa vallitsevassa paineessa neste ja kiinteä faasi ovat tasapainossa. Ilmakehän olosuhteissa nesteen ja kiinteän aineen paine on ilmakehän kokonaispaine.

Faasidiagrammin paine kaasun osalta on kyseisen aineen osapaine, ei kaasufaasin kokonaispaine. Kaasu-neste tasapainokäyrä kertoo *tasapainohöyryn paineen* lämpötilan funktiona. Jos suljettuun säiliö täytetään osittain nesteellä, nesteestä haihtuu molekyylejä muodostaen kaasufaasin. Kaasufaasin molekyyleillä on tietty todennäköisyys osua nestepintaan ja muuttua osaksi nestettä, eli tiivistyä. Kun nämä kaksi prosessia ovat dynaamisessa tasapainossa (eli yksittäisiä molekyylejä siirtyy koko ajan molempiin suuntiin, mutta nettovuoto on nolla), nesteestä lähtee aikayksikössä yhtä paljon molekyylejä kuin sinne palaa, ja nesteen molekyyliä osapaine kaasufaasissa on tasapainohöyryn

paine tai kylläisen höyryn paine tai saturaatiohöyrynpaine. Kun lämpötila on korkeampi, nesteen pinnalta karkaaminen on helpompaa molekyylien suuremman kineettisen energian ansiosta. Haihtuminen on nesteen pinnalla tapahtuva ilmiö, kun taas kiehumisessa kaasua syntyy nesteen sisällä. Jos on olemassa nestepinta, sen yläpuolella höyry pyrkii asettumaan tasapainohöyryn paineeseen: jos höyryn paine on alempi, nestettä haihtuu (enemmän kuin kaasua tiivistyy), kunnes saavutetaan kylläinen höyrynpaine tai neste loppuu. Jos taas höyryn paine on korkeampi, kaasua tiivistyy (enemmän kuin nestettä haihtuu), kunnes ollaan päästy tasapainotilanteeseen.

Kaasufaasin kokonaispaine ja tutkittavan aineen osapaine ovat yhteydessä kiehumispisteen määritelmän kautta: Nesteen *kiehumispiste* on lämpötila, jossa tasapainossa olevien kaasun ja nesteen paine eli tasapainohöyrynpaine on yhtä suuri kuin ulkoinen kokonaispaine, eli arkioloissa ilmanpaine. Kuumassa vedessä muodostuu vesihöyrykuplia, joiden paine on tasapainohöyrynpaine. Jos tämä paine on alempi kuin ilmanpaine, kuplat eivät pääse kasvamaan, koska niitä puristaa kokoon paine joka on ilmapaine lisättynä hydrostaattisella paineella (joka riippuu siitä kuinka syvällä veden pinnan alapuolella ollaan). Kiehumispisteessä kuplan paine on yhtä suuri kuin ulkoinen paine, ja kuplat pääsevät kasvamaan ja nousemaan nesteen pintaa kohti. Kuvan 6.2 faasidiagrammissa kiehumispiste löydetään valitsemalla P -akselilta ulkoinen paine, esimerkiksi 1atm, piirtämällä sitä vastaava vaakasuora viiva, ja etsimällä lämpötila, jossa kaasu-neste tasapainokäyrä kolmoispisteen t ja kriittisen pisteen C välillä leikkaa tämän vakiopaineviivan. Kun kokonaispaine kasvaa, kiehumislämpötilakin nousee. Tähän perustuu painekattilan käyttö ruuanlaitossa. Ruoka kypsennetään korkeassa paineessa, jolloin päästään korkeampaan lämpötilaan kuin 100 °C, ja kypsyminen on nopeampaa. Hiljaa tai rajusti kiehuva vesi ovat nimittäin molemmat normaalissa ilmanpaineessa lämpötilassa 100 °C. Vuoristossa, missä ilmanpaine on alempi, ruuan kypsyminen avonaisessa kattilassa puolestaan on hitaampaa kuin meren pinnan tasolla, koska kiehumispiste on alempi, ja neste ei pääse lämpenemään sen yläpuolelle.

Faasidiagrammi voidaan esittää myös (v, T) -tasossa ($v = V/N$) tai (ρ, T) -tasossa, kuten kuvassa 6.3. Huomataan, että tiheydessä on hyppäys tasapainossa olevien faasien välillä. Kriittisessä pisteessä tiheysero kutistuu nolnaan, ja sen yläpuolella ei ole enää erillisiä kaasu- ja nestefaaseja.

Kuvien 6.2 ja 6.3 tapauksessa on vain yksi ainekomponentti ja tasapainossa olevia faaseja on enintään kolme. Kuinka monta faasia voi olla yhtä aikaa tasapainossa keskenään, jos systeemissä on r ainekomponenttia?

Oletetaan PTV -systeemi, jossa komponenttien $j = 1, \dots, n$ mooliosuudet faasissa p ovat $x_{j,p}$. Tasapainossa olevien faasien määrä olkoon p_{\max} . Koska mooliosuuksille pätee

$$\sum_{j=1}^n x_{j,p} = 1$$

kaikissa faaseissa $p = 1, \dots, p_{\max}$, on riippumattomia mooliosuuksia $n - 1$ kappaletta. Kun otetaan huomioon muuttujat P ja T , on riippumattomia muuttujia kaikkiaan $p_{\max}(n - 1) + 2$ kappaletta.

Tasapainossa faasien kemialliset potentiaalit ovat samat kullekin molekyyli-
lajille:

$$\begin{aligned}\mu_{1,1} &= \mu_{1,2} = \cdots = \mu_{1,p_{\max}} \\ \mu_{2,1} &= \mu_{2,2} = \cdots = \mu_{2,p_{\max}} \\ &\dots \\ \mu_{n,1} &= \mu_{n,2} = \cdots = \mu_{n,p_{\max}}.\end{aligned}$$

Laskemisen helpottamiseksi valitaan vaikkapa faasi 1 vertailufaasiksi, jonka kanssa kaikilla muilla faaseilla tulee olla samat kemialliset potentiaalit. Ylläolevat ehdot toteutuvat jos ja vain jos kaikille komponenteille j (joita on n kappaletta) pätee

$$\begin{aligned}\mu_{j,p=2} &= \mu_{j,p=1} \\ \mu_{j,p=3} &= \mu_{j,p=1} \\ &\dots \\ \mu_{j,p=p_{\max}} &= \mu_{j,p=1}.\end{aligned}\tag{6.9}$$

Tämä antaa $n(p_{\max} - 1)$ sidosehtoa. Jotta yhtälöryhmällä (6.9) olisi ratkaisu olemassa, pitää riippumattomia muuttujia olla vähintään yhtä paljon kuin sidosehtoja:

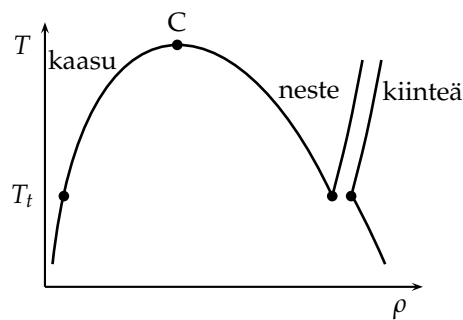
$$p_{\max}(n - 1) + 2 \geq n(p_{\max} - 1)$$

eli

$$p_{\max} \leq n + 2.\tag{6.10}$$

Yhtälö (6.10) on *Gibbsin faasisääntö*.

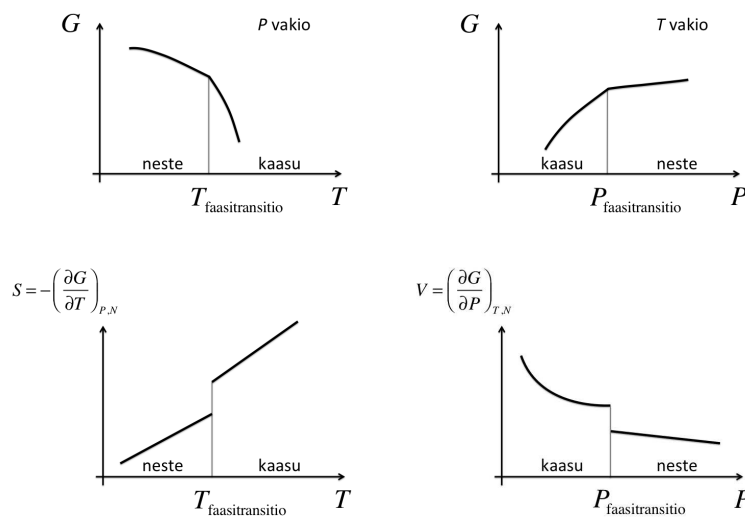
Esimerkiksi puhtaalle (eli yhden komponentin) aineelle $n = 1$ ja $p_{\max} \leq 1 + 2 = 3$, kuten pitääkin. Puhtailla aineilla on aina vain yksi kaasumainen faasi ja tavallisesti vain yksi nestemäinen faasi, mutta kiinteässä olomuodossa voi



Kuva 6.3: Faasidiagrammi (ρ, T) -tasossa. Lämpötilassa T_t aineella on kolmospiste. C on kriittinen piste.

esiintyä useita eri faaseja. Näin on esimerkiksi vedelle. Useammasta nestefaasista on esimerkkinä helium jolla on sekä tavallinen nestefaasi että supranestefaasi. Gibbsin faasisääntö pätee myös kaikenlaisille faaseille eli esimerkiksi korkeintaan kolme kiinteää faasia voi olla tasapainossa keskenään.

6.5 Faasimuutoksen kertaluku



Kuva 6.4: Gibbsin vapaa energia lämpötilan ja paineen funktiona ja sen lämpötila- ja painederivaattojen käyttäytyminen ensimmäisen kertaluvun faasitransitiossa. Kuviin on merkitty 'neste' ja 'kaasu' faasien nimiksi havainnollisuuden vuoksi, mutta yhtä hyvin 'neste' voi olla mikä tahansa alemmassa lämpötilassa valitseva faasi ja 'kaasu' edelliseen verrattuna korkeammassa lämpötilassa vallitseva faasi. Huomaa, että oikeanpuoleiset kuvat eivät ole sikäli yleispäteviä, että esimerkiksi vedelle kiinteä (alemman lämpötilan faasi) \rightarrow neste (ylemman lämpötilan faasi) faasimuutoksessa tilavuus laskee, ei kasva, kuten kuvissa. Entropia sen sijaan kasvaa aina kun siirrytään alemman lämpötilan faasista ylemmän lämpötilan faasiin.

Faasimuutokset jaetaan ensimmäisen ja toisen kertaluvun transitiioihin. Jaottelun perusteena ovat Gibbsin vapaan energian derivaatat. Tasapainoehtojen mukaisesti faasimuutoksessa paine, lämpötila ja kemiallinen potentiaali ovat vakioita. Koska $\mu = (\partial G/\partial N)_{P,T}$ on tämä Gibbsin funktion derivaatta aina jatkuva ylitettäessä tasapainokäyrä. Sen sijaan k :n derivaatat paineen ja lämpötilan suhteen voivat olla epäjatkuvia.

Ensimmäisen kertaluvun transitiossa derivaatat

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} \quad \text{ja} \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N}$$

ovat epäjatkuvia. Gibbsin vapaan energian ja sen derivaattojen käyttäytyminen lämpötilan funktiona 1. kertaluvun muutoksessa on esitetty kuvassa 6.4. *Toisen kertaluvun eli jatkuvassa transitiossa* epäjatkuvuus esiintyy vasta toisissa derivaatoissa.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad , \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} \quad , \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N^2} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P}$$

$$\text{ja} \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial N} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,N}$$

Taulukossa 6.1 vertaillaan ensimmäisen ja toisen kertaluvun faasitransitioiden piirteitä. Kaikki "arkipäivän" faasimuutokset ovat ensimmäistä kertalukua. Tavallinen esimerkki toisen kertaluvun muutoksesta on paramagneettisen ja ferromagneettisen faasin välinen transiatio.

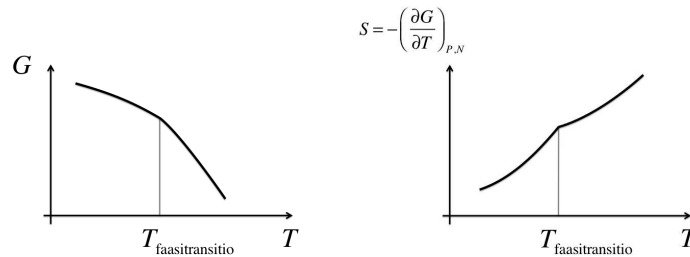
Taulukko 6.1: Ensimmäisen ja toisen kertaluvun faasitransitioiden vertailu.

Ensimmäisen kertaluvun transiatio:	Toisen kertaluvun transiatio:
Jotkut G:n derivaatat epäjatkuvia	Kaikki G:n derivaatat jatkuvia
Faasitransiatio alkaa nukleaatiolla	Ei nukleaatiota
Muutokseen liittyy latentti lämpö	Ei latenttia lämpöä
Epäjatkuvia G:n toisia derivaattoja	Epäjatkuvia G:n toisia derivaattoja

Ensimmäisen kertaluvun faasitransitioon liittyy *faasimuutoslämpö* eli *latentti lämpö*:

$$\Delta Q = T \Delta S = \Delta U + P \Delta V = \Delta(U + PV) = \Delta H, \quad (6.11)$$

missä toiseksi viimeinen yhtäsuuruus seuraa paineen vakioisuudesta muutoksessa. Kyseessä on siis entalpian muutos.

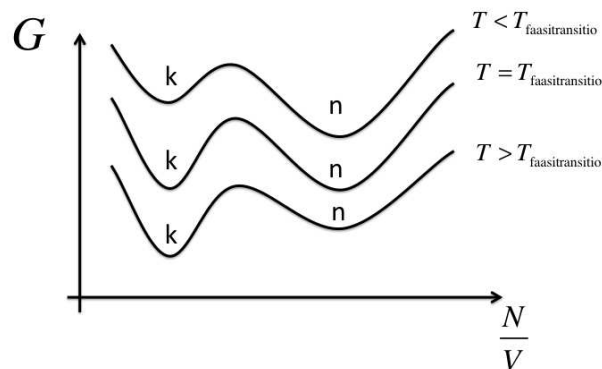


Kuva 6.5: Gibbsin vapaa energia lämpötilan funktiona ja sen lämpötiladerivaatan käyttäytyminen toisen kertaluvun faasitransitiossa.

6.6 Vapaa energia-diagrammit (8.1)

Seuraavaksi tarkastellaan, miten ensimmäisen kertaluvun faasimuutos näkyy vapaan energian käyttäytymisessä. Käytetään esimerkkinä Gibbsin vapaata energiaa k , joka kuten muutkin termodynaamiset potentiaalit, on systeemin sisäisten järjestysparametrien funktio. Tässä tarkastelemme yksinkertaista tapausta, jossa järjestysparametrina toimii molekyylien tiheys $\rho = N/V$. Tässä tarkastelussa ajatellaan koko systeemissä olevan sama tiheys, eli aine on kokonaan joko nesteinä tai kaasuna, eli neste-kaasu rajapintaa ei systeemissä ole ollenkaan.

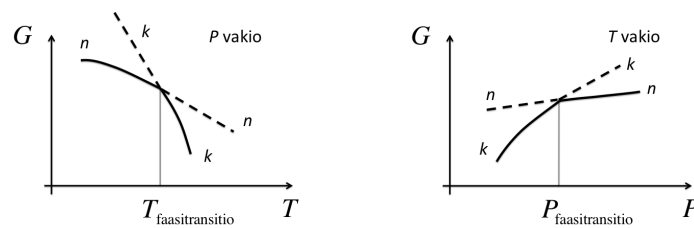
Kuva 6.6 esittää Gibbsin vapaata energiaa tiheyden funktiona eri lämpötiloissa T .



Kuva 6.6: Gibbsin vapaa energia molekyyli tiheyden funktiona eri lämpötiloissa T .

Tasapainotila annetuilla ulkoisilla parametreilla (Gibbsin energian tapauksessa tietty paine ja lämpötila sekä vakiohiukkasmäärä) löytyy vapaan energian minimistä. Minimejä löytyy kuitenkin kuvan kaikissa lämpötiloissa kaksi: alemman tiheyden minimi vastaa kaasua (k), ylemmän tiheyden minimi nestettä (n). Saman paineen voi siis samassa lämpötilassa aikaansaada joko harva kaasu tai tiheä neste. Minimeistä alempi on vakaa eli stabiili faasi, mutta toinenkin minimi eli metastabiili faasi on olemassa. Ajatellaan systeemiä, joka on nesteenä eli oikeanpuoleisessa minimissä faasiotransitiolämpötilaa alemmassa lämpötilassa (ylin käyrä kuvassa 6.6). Kun lämpötila nousee (paineen pysyessä vakiona) minimien suhteellinen korkeus muuttuu, ja transitiolämpötilassa ne ovat yhtä korkealla. Lämpötilan noustua transitiolämpötilan yläpuolelle kaasua vastaava minimi onkin alempana. Systeemi pysyy kuitenkin edelleen nesteenä, koska se ei ”näe” välissä olevan kukkulan taakse, ja jää loukkuun ylempään minimiin.

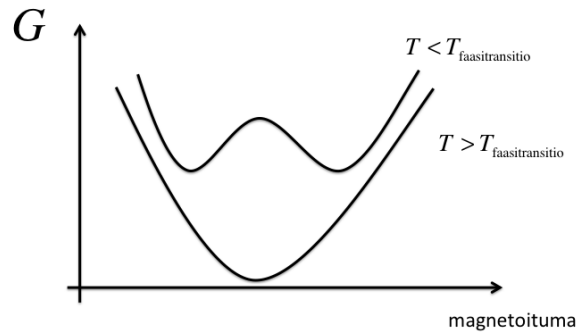
Kuvassa 6.7 on piirretty minimien korkeudet lämpötilan funktiona. Tämä vastaa luvun 5.3 tasapainoarvon G_{eq} käytöksen tutkimista. Periaatteessa, eli jos systeemi kykenisi hakeutumaan globaaliin minimiin, se seuraisi koko ajan lämpötilan muuttuessa kuvan mustaa käyrää. Valli minimien välissä saa kuitenkin systeemin jatkamaan katkoviivalla merkityllä käyrällä lämpötilan muuttuessa transitioarvon yli, kunnes sitä häiritään tai sen sisäiset fluktuatiot riittävän pitkän odottelun jälkeen saavat sen löytämään alemman minimin. Tätä uuden, energeettisesti edullisemman eli vakaa faasin muodostumista metastabiilissa faasissa kutsutaan *nukleatioksi*. Prosessi, jolla se tapahtuu, on aidosti dynaaminen, ja siksi tasapainotermodynamiikan kuvailualueen ulkopuolella. Esimerkiksi neste-kaasu transitiossa kyse on molekyyli-ryppäiden muodostumisesta molekyylien törmäilyjen seurauksena. Toisaalta ryppäät hajoavat jos niiden sidosenergia ei ole riittävän suuri, ja nukleation (eli faasimuutoksen alkamisen) nopeus määräytyy hajoamis- ja törmäilyprosessien kilpailusta.



Kuva 6.7: Gibbsin vapaan energian nestettä (n) ja kaasua (k) vastaavien tasapainoarvojen kehitys lämpötilan (vasen kuva) ja paineen (oikean puoleinen kuva) muuttuessa.

Kuva 6.8 esittää Gibbsin vapaan energian käyttäytymistä toisen kertaluvun faasitransitiossa. Tässä esimerkkinä on transitiio paramagneettisesta fer-

romagneettiseen faasiin lämpötilan laskiessa. Korkeammassa lämpötilassa on vain yksi minimi nollamagnetoitumassa, joka transitiolämpötilassa jakautuu kahdeksi minimiksi. Tässä tapauksessa systeemi ei voi jäädä loukkuun "vanhaan" korkeamman energian minimiin nollamagnetoitumaan. Alhaisessa lämpötilassa molemmat minimi ovat samalla korkeudella, vastaten magnetoitumaa esimerkiksi ylös ja alas, ja ovat molemmat vakaita tiloja.



Kuva 6.8: Gibbsin vapaa energia järjestysparametrina toimivan magnetoituman funktiona toisen kertaluvun para-ferromagneettisessa faasitransitiossa.

6.7 Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälö (8.5, 8.6)

Tasapainoehdoista voidaan johtaa lauseke tasapainokäyrän tangentille. Oletetaan kaksi faasia, 1 ja 2, joita erottaa faasikäyrä (kuva 6.9). Tasapainoehdojen mukaisesti faasikäyrällä

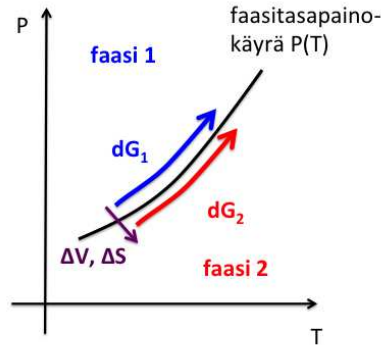
$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T).$$

Koska $G = \mu N$, on myös

$$G_1(T, P, N) = G_2(T, P, N). \quad (6.12)$$

Kokonaisainemäärän pysyessä vakiona Gibbsin vapaan energian muutos on $dG = -SdT + VdP$. Kuljetaan tasapainokäyrää pisteestä (P, T) pisteeseen $(P + dP, T + dT)$ kuvan 6.9 mukaisia reittejä pitkin. Toinen reiteistä on siis kokonaan faasissa 1 ja toinen faasissa 2. Vastaavat Gibbsin energian muutokset ovat

$$\begin{aligned} dG_1 &= -S_1dT + V_1dP \\ dG_2 &= -S_2dT + V_2dP. \end{aligned}$$



Kuva 6.9: Faaseja 1 ja 2 erottava tasapainokäyrä, Gibbsin vapaan energian muutokset faaseissa 1 ja 2, sekä faasimuutoksessa tapahtuva tilavuuden muutos ja entalpian muutos.

Mutta koska molemmissa tapauksissa päädytään samaan pisteeseen ja muutos on reversiibeli, on $dG_1 = dG_2$ eli

$$-S_1 dT + V_1 dP = -S_2 dT + V_2 dP,$$

josta saadaan

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{koeks}} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V},$$

missä "koeks" tarkoittaa *koeksistenssia* eli tasapainotilaa. Entalpian differentiaali on

$$dH = VdP + TdS + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (6.13)$$

Kun faaseja erottaa tasopinta ja vakioainemäärä siirtyy tasapainossa faasista toiseen, pysyvät siis paine ja lämpötila vakioina, jolloin $dH_{\text{faasien välillä}} = TdS_{\text{faasien välillä}}$. Entropian muutos siirryttäessä faasista toiseen voidaan lausua entalpian muutoksen eli latentin lämmön avulla, $\Delta S_{\text{faasien välillä}} = \Delta Q_{\text{faasien välillä}}/T = \Delta H_{\text{faasien välillä}}/T$, ja näin saadaan *Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälö*

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{koeks}} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H_{\text{faasien välillä}}}{\Delta V_{\text{faasien välillä}}}. \quad (6.14)$$

Huomaa, että Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälö pätee vain faaseja rajoittavalla tasapainokäyrällä. Tasapaino voi olla minkä tahansa *PTV*-systemissä

esiintyvien faasien välillä, jolloin tietysti ΔH on kyseiseen transitoon liittyvä latentti lämpö. Esimerkiksi:

Transitio		Latentti lämpö
korkeampi T	alempi T	
kaasu \leftrightarrow	neste	höyrystymislämpö
neste \leftrightarrow	kiinteä	sulamislämpö
kaasu \leftrightarrow	kiinteä	sublimoitumislämpö

Latentti lämpö ΔH on positiivinen siirryttäessä alemman lämpötilan faasista (esim. vesijää) korkeamman lämpötilan faasiin (esim. nestevesi).

Tämän voi päätellä kuvien 6.6 ja 6.7 käyrien käytöksestä: olkoon $T_1 < T_{\text{trans}}$, jolloin neste on vakaa faasi ja $G_n^1 < G_k^1$, ja $T_2 > T_{\text{trans}}$, jolloin puolestaan kaasu on vakaa faasi ja $G_k^2 < G_n^2$. Tästä seuraa, että siirryttäessä lämpötilasta T_1 lämpötilaan T_2 täytyy Gibbsin vapaan energian muutoksen kaasussa olla suurempi kuin nesteessä (katso kuvaa 6.6: ero ylimmän ja alimman käyrän välillä kaasua vastaavan minimin korkeudessa täytyy olla suurempi kuin nestettä vastaavan minimin korkeudessa, jotta kaasua vastaava minimi muuttuisi alimmaksi minimiksi)

$$G_n^1 - G_n^2 < G_k^1 - G_k^2.$$

Merkitään $\Delta T = T_2 - T_1 > 0$, jolloin saadaan

$$\frac{G_n^1 - G_n^2}{\Delta T} < \frac{G_k^1 - G_k^2}{\Delta T},$$

ja edelleen

$$-\frac{G_n^2 - G_n^1}{\Delta T} < -\frac{G_k^2 - G_k^1}{\Delta T}.$$

Kun lämpötilaero viedään infinitesimaalisen pieneksi saadaan

$$-\left(\frac{\partial G_n}{\partial T}\right)_{P,N} < -\left(\frac{\partial G_k}{\partial T}\right)_{P,N}.$$

Koska entropia voidaan lausua Gibbsin vapaan energian derivaattana lämpötilan suhteen

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N},$$

on siis $S_n < S_k$ ja $\Delta S_{\Delta T > 0} = S_k - S_n > 0$. Entalpian differentiaalista (6.13) nähdään, että $\Delta S = 1/T\Delta H$, joten koska T on positiivinen luku, $\Delta H_{\Delta T > 0} > 0$. Tämä merkitsee, että esimerkiksi siirryttäessä nesteestä kaasuun eli haihtumistapahtumassa nesteen molekyylit vaativat energiaa. Tämän voi tuntea uimisen jälkeen iholla: vaikka vesi ja ympäröivä ilma olisi lämmintä, tuntuu märkänä laiturilla seisominen kylmältä, kun vesimolekyylit riistävät haihtumiseen tarvitsemansa energian ihosta. Tällä periaatteella toimivat myös jotkut veden tai

viinin viilentämiseen tarkoitetut huokoiset saviastiat, jotka upotetaan veteen jotta ne kylmestyisivät vedellä: Kun tämä vesi haihtuu astian pinnalta, se viilenee jopa 15 °C ympäristöä alempaan lämpötilaan. Saunon iho on viilein pinta saunan yläosassa. Kuumalla kiukaalla höyrystynyt vesi tekee saunan ilman ylikylläiseksi veden suhteen ihmisen ihon lämpötilassa, ja vesi tiivistyy tämän vuoksi ihon pinnalle luovuttaen latentin lämpönsä, joka saa olon tuntumaan kuumalta.

Yleensä myös tilavuuden muutos ΔV on positiivinen siirryttäessä alemman lämpötilan faasista korkeamman lämpötilan faasiin, mutta nestejästä nesteveeteen siirryttäessä tilavuus pienenee. Tämä johtaa veden kohdalla kiinteä-neste tasapainokäyrän kallistumiseen vasemmalle kuvan 6.2 faasidiagrammissa.

Edellä latentti lämpö ΔH on faasimuutokseen liittyvä lämpö tietyllä ainemäärällä. Taulukoissa latentit lämmöt ilmoitetaan ominaisuureina $\Delta h = \Delta H/\text{massayksikkö}$, jolloin Δh :n yksikkönä on kJ/kg tms.

6.7.1 Kylläisen höyryn paineen lämpötilariippuvuus

Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälöstä voidaan johtaa lauseke kylläisen höyryn paineelle eli sen höyryn paineelle, joka on tasapainossa vastaavan nesteen kanssa annetussa faasitasapainokäyrän pisteessä (P, T) .

Olkoon nyt Δh höyrystymislämpö moolia kohden. Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälöstä saadaan

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{koeks}} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H}{\Delta V} = \frac{1}{T} \frac{\Delta h}{\Delta v} = \frac{1}{T} \frac{\Delta h}{v_k - v_n}, \quad (6.15)$$

missä $v = V/n$ on moolitilavuus. Koska kaasun moolitilavuus v_k on paljon suurempi kuin veden moolitilavuus v_n , voidaan v_n approksimoida nolllaksi yhtälössä (6.15). Koska ideaalikaasulaista $v_k = RT/P$, saadaan

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{koeks}} = \frac{1}{T} \frac{\Delta h}{RT/P} = \frac{\Delta h}{RT^2} P.$$

Jaetaan lämpötila- ja painetermit eri yhtälön eri puolille ja integroidaan josain lämpötilassa T_1 tunnetusta kylläisen höyryn paineesta $P_{\text{sat}}(T_1)$ kylläisen höyryn paineeseen $P_{\text{sat}}(T_2)$ lämpötilassa T_2 :

$$\int_{P_{\text{sat}}(T_2)}^{P_{\text{sat}}(T_1)} \frac{dP}{P} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta h}{RT^2} dT = \frac{\Delta h}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2},$$

missä on oletettu, että latentti lämpö ei riipu lämpötilasta. Integroinnin tuloksena saadaan

$$\ln \frac{P_{\text{sat}}(T_2)}{P_{\text{sat}}(T_1)} = \frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

josta kylläisen höyryn paine voidaan ratkaista:

$$P_{\text{sat}}(T_2) = P_{\text{sat}}(T_1) \exp \left[\frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (6.16)$$

eli

$$P_{\text{sat}}(T) = \text{vakio} \times \exp\left(-\frac{\Delta h}{RT}\right). \quad (6.17)$$

Tarkempi lauseke saadaan, jos tiedetään latentin lämmön lämpötilariippuvuus, esimerkiksi $\Delta h(T) = a + bT$, missä a ja b ovat vakioita.²

Kylläisen höyrynpaineen lämpötilariippuvuuden voi havaita monissa arkipäivän tapahtumissa. Pyykki kuivuu paremmin korkeassa lämpötilassa, jossa tasapainohöyryn paine on korkea. Tietysti lisäksi tarvitaan hyvä tuuletus, jotta höyryn todellinen paine pyykin lähellä eli lähesty kylläistä höyrynpainetta. Pakastimeen muodostuu jäätä, jos ovea pidetään liiaksi auki, koska huoneenlämpöisen ilman sisältämä vesihöyry onkin ylikylläistä kun se joutuu pakastimen kylmään lämpötilaan jossa kylläinen höyrynpaine on paljon alempi. Tällöin vesi pyrkii tiivistymään ja itse asiassa härmistyy jääksi. Keuhkoissa ruumiinlämpöiseksi ja vedellä kyllästyneeksi tullut ilma onkin viileään ulkoilmaan puhallettaessa ylikylläinen vesihöyryn suhteen, ja ilman pölyhiukkasten ympärille muodostuu vesipisaroita, jotka näemme sumuna. Silmälasin linssin pinnalle tiivistyminen on helpompaa, joten ilmiön näkee huoneenlämpötilassakin. On tärkeää muistaa, että kylläinen höyrynpaine on nesteen ominaisuus: nesteen koostumus ja lämpötila määräävät tasapainohöyrynpaineen. Esimerkiksi saunassa veden tiivistyessä iholle ihon lämpötila (eikä saunan ilman lämpötila) määrää kuinka ylikylläistä vesihöyry on ihon pinnalle tiivistyvän vesikalvon suhteen. *Suhteellinen kosteus* kertoo prosenteissa veden todellisen osapaineen verrattuna kylläiseen höyrynpaineeseen. 100 % suhteellisessa kosteudessa vesihöyry on kylläistä.

6.8 Faasimuutokset ja van der Waalsin tilanyhtälö (7.2, 7.3)

6.8.1 Van der Waalsin tilanyhtälö

Ideaalikaasun tilanyhtälön mukaan $P \propto \rho$ ($\rho = N/V$). Ideaalikaasussa ei siten voi esiintyä olomuodonmuutoksia, koska ei ole mahdollista löytää kahta tiheyttä, jotka vastaisivat samaa lämpötilaa, painetta ja kemiallista potentiaalia. Yksinkertainen ja havainnollinen tapa esitellä faasimuutosten teoriaa on kuvata ainetta van der Waalsin tilanyhtälöllä (1.14). Se on muodoltaan kolmannen asteen polynomi, eli sopivilla parametrien a ja b arvoilla yhtälöllä on looppirakenne. Silloin tietyssä osassa (ρ, P) -tasoa yhtälöllä $P_{\text{vdW}}(\rho) = \text{vakio}$ on kaksi ratkaisua (itse asiassa kolme, mutta yksi niistä on suljettava pois termodynamiisin perustein, kuten pian nähdään). Seuraavissa luvuissa selviää, millä ehtoilla ratkaisut ovat olemassa ja mikä niistä vastaa aiemmin esitettyjä tasapainovaatimuksia. Ensin kuitenkin esitämme heuristisen johdon van der Waalsin tilanyhtälölle.

²Jos $\Delta h(T)$ tunnetaan, voidaan myös laskea lämpökapasiteetti vakiopaineessa, koska $C_p = (\partial H / \partial T)_{P,N}$.

Ideaalikaasulle

$$P_{\text{kin}} V_{\text{vapaa}} = k_B N T, \quad (6.18)$$

missä P_{kin} on molekyylien kineettisestä energiasta johtuva paine ja V_{vapaa} on tilavuus, jossa molekyylit voivat vapaasti liikkua. Ideaalikaasulle systeemin kineettinen energia E_{kin} on sama kuin kokonaisenergia E_{tot} , mutta vuorovaikuttavalle aineelle

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{vv}},$$

missä E_{vv} on vuorovaikutusenergia. Koska jokainen molekyyli vuorovaikuttaa kaikkien potentiaalinen efektiivistä kantamaa lähempänä olevien molekyylien kanssa ja koska näiden molekyylien lukumäärä on verrannollinen niiden lukumäärätiheyteen N/V , voidaan olettaa, että vuorovaikutusenergia

$$E_{\text{vv}} \propto - \left(\frac{N}{V} \right) N,$$

missä miinus-merkki on seurausta potentiaalinen attraktiivisesta luonteesta. Toisaalta paine $P \propto E/V$, joten

$$P = P_{\text{kin}} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2; \quad a = \text{vakio}. \quad (6.19)$$

Jos kukin molekyyli vie tilavuuden b , on molekyylien liikkeeseen vapaata tilaa

$$V_{\text{vapaa}} = V - Nb. \quad (6.20)$$

Sijoitetaan P_{kin} ja V_{vapaa} yhtälöistä (6.19) ja (6.20) yhtälöön (6.18):

$$\left[P + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - Nb) = k_B N T. \quad (6.21)$$

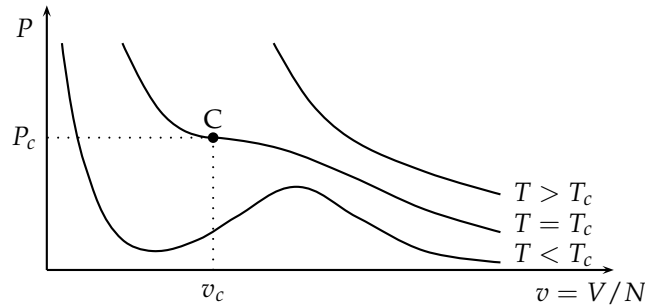
Jos tiheys vielä lausutaan *molekyylitilavuuden* v avulla $v \equiv V/N = 1/\rho$, saadaan van der Waalsin tilanyhtälö yksinkertaiseen muotoon

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T. \quad (6.22)$$

Saimme myös parametreille a ja b fysikaalisen tulkinnan: a liittyy molekyylien välisen vuorovaikutuksen voimakkuuteen ja b on molekyylin "koko". Van der Waalsin tilanyhtälö voidaan helposti yleistää myös seoksille.

6.8.2 Stabiilisuus ja kriittinen piste

Piirretään van der Waalsin tilanyhtälön (6.22) mukaisia isotermejä (v, P) -tasoon (kuva 6.10). Kuvasta havaitaan ensinnäkin, että riittävän matalissa lämpötiloissa ($T < T_c$) isotermeillä on lokaali maksimi ja lokaali minimi. On



Kuva 6.10: Van der Waalsin yhtälön isotermejä.

siis mahdollista löytää pistepareja (v_1, v_2) , joita vastaa sama paine. Tästä seuraa, että van der Waalsin tilanyhtälö pystyy kuvaamaan kaasun ja nesteen tasapainon. Kuvasta nähdään myös, että tietyn lämpötilan $T = T_c$ yläpuolella isotermit ovat monotonisesti väheneviä. C on kriittinen piste (P_c, v_c) ja T_c on kriittinen lämpötila. Kriittisen pisteen yläpuolella aine on homogeenista fluidia, jossa faasiseparaatiota ei esiinny.

Paineen riippuvuus tilavuudesta voidaan yhdistää aineen stabiilisuuteen, kun muistetaan, että termodynaamisesti stabiilille aineelle isoterminen kokoonpuristuvuus $\kappa_T > 0$. Määritelmän (4.69) mukaan

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

Vertaamalla kuvan (6.10) käyrien kulmakertoimiin ($= \partial P / \partial v$), tehdään seuraavat päätelmät:

$$\text{Jos } \begin{cases} T > T_c, & \kappa_T > 0 \text{ kaikkialla} \\ T = T_c, & \kappa_T \rightarrow -\infty \text{ kriittisessä pisteessä} \\ T < T_c, & \kappa_T < 0, \text{ kun } (\partial p / \partial v) > 0. \end{cases}$$

Kriittisen pisteen alapuolella aine on siis epävakaa alueessa, jossa paine kasvaa tilavuuden myötä.

Kriittisen pisteen kautta kulkevalla isotermillä on kriittisessä pisteessä derivaatan nollakohta,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T_c} = 0 \quad (6.23)$$

ja käännepiste,

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0. \quad (6.24)$$

Näistä ehdoista voidaan ratkaista kriittisen pisteen koordinaatit. Kirjoitetaan

van der Waalsin tilanyhtälö muotoon

$$P = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (6.25)$$

ja sovelletaan ehtoja (6.23) ja (6.23). Ensimmäisen derivaatan nollakohta

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{k_B T}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0$$

antaa

$$k_B T_c = 2a \frac{(v_c - b)^2}{v_c^3}. \quad (6.26)$$

Toisen derivaatan nollakohdasta

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2k_B T}{(v - b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0$$

saadaan

$$k_B T_c = 3a \frac{(v_c - b)^3}{v_c^4}. \quad (6.27)$$

Yhtälöistä (6.26) ja (6.27) ratkaistaan

$$v_c = 3b.$$

Kun v_c sijoitetaan esimerkiksi yhtälöön (6.26), saadaan

$$k_B T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}.$$

Tilanyhtälöstä voidaan nyt ratkaista

$$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}.$$

Van der Waalsin aineen kriittisen pisteen koordinaatit ovat siten

$$v_c = 3b \quad (6.28)$$

$$k_B T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \quad (6.29)$$

$$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}. \quad (6.30)$$

Kriittisen pisteen paikka riippuu vain tilanyhtälön ainevakioista a ja b , eli ainevakiot voidaan määrätä, jos kriittinen piste tunnetaan.

Ideaalikaasun tilanyhtälö lausuu paineen riippuvuuden tilavuudesta ja lämpötilasta *universaalissa* eli ainevakioista riippumattomassa muodossa. Jos halutaan tilanyhtälö, joka kuvaa sekä kaasua että nestefaasia, ei täysin aineesta

Aine	T_c (K)	z_c
Ne	44,8	0,305
Ar	150,7	0,292
Kr	209,4	0,290
Xe	289,8	0,288
N ₂	126,0	0,292
O ₂	154,3	0,292
CO	133,0	0,294
CH ₄	190,3	0,289
H ₂ O	647,4	0,229

Taulukko 6.2: Eräiden aineiden kriittisiä lämpötiloja ja kokoonpuristuvuustekijöitä.

riippumatonta tilanyhtälöä voidaan kirjoittaa. Van der Waalsin tilanyhtälö voidaan kuitenkin ilmaista erällä tapaa universaalissa muodossa redusoitujen muuttujien

$$\bar{P} = P/P_c; \quad \bar{T} = T/T_c; \quad \bar{v} = v/v_c$$

avulla. Sijoittamalla nämä yhtälöön (6.22) saadaan *dimensioton van der Waalsin yhtälö*

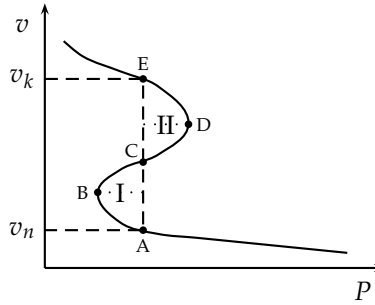
$$\left(\bar{P} + \frac{3}{\bar{v}^2}\right) \left(\bar{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\bar{T}, \quad (6.31)$$

jossa ainevakiot eivät esiinny. Yhtälö (6.31) ilmaisee *vastaavien tilojen lain* (law of corresponding states): samoissa olosuhteissa ($\bar{P}, \bar{T}, \bar{v}$) kaikki fluidit käyttäytyvät samalla tavalla.

Kirjoitetaan nyt tilanyhtälö (ei välttämättä van der Waalsin tilanyhtälö) muotoon $z = Pv/k_B T$, missä z on *kokoonpuristuvuustekijä*. Redusoitujen muuttujien avulla:

$$z = \frac{\bar{P}P_c\bar{v}v_c}{k_B\bar{T}T_c} = \frac{P_c v_c}{k_B T_c} \frac{\bar{P}\bar{v}}{\bar{T}} = z_c \frac{\bar{P}\bar{v}}{\bar{T}}. \quad (6.32)$$

Yhtälön (6.32) mukaan vastaavien tilojen laki pätee kaikille aineille, jos kriittinen kokoonpuristuvuustekijä z_c sama. Van der Waalsin aineelle $z_c = 3/8 = 0,375$. Vertaamalla taulukon 6.2 kokeellisiin tuloksiin havaitaan, että van der Waalsin tilanyhtälö jossain määrin yliarvioi kokoonpuristuvuustekijän kriittisessä pisteessä. Huomataan myös, että z_c ei ole vakio. Pyöreähköille ja ei-polaarisille molekyyille kokoonpuristuvuustekijä $z_c \approx 0,29$, mutta polaarille ja muodoltaan huomattavasti pallomaisesta poikkeaville molekyyille kokoonpuristuvuustekijä on pienempi. Tämä tarkoittaa, että ei ole mahdollista löytää yleistä tilanyhtälöä $\bar{P} = f(\bar{T}, \bar{v})$, joka kuvaisi kvantitatiivisesti oikein aineen termodynaamisia ominaisuuksia kriittisen pisteen lähellä tai ylipäänsä korkeassa paineessa. Tarkemmissa tilanyhtälöissä joudutaankin turvautumaan



Kuva 6.11: Maxwellin konstruktio.

lisäparametrien käyttöön. Van der Waalsin tilanyhtälö antaa kuitenkin laadullisesti oikeita ennusteita ja on siksi riittävä tarkasteltaessa monia faasimuutoksiin liittyviä ilmiöitä.

6.8.3 Maxwellin konstruktio

Kuvan 6.10 mukaan kun lämpötila on kriittistä lämpötilaa alempi $T < T_c$ on mahdollista löytää lukupareja (v_k, v_n) , joista toinen, v_k , sijaitsee harvan aineen puolella (höyry) ja toinen, v_n tiheän aineen puolella (neste), ja jotka molemmat vastaavat samaa painetta. Mutta miten näistä pareista voidaan löytää se, joka kuvaa nesteen ja höyryn tasapainoa?

Gibbsin ja Duhemin yhtälön (4.39) mukaan

$$d\mu = - \left(\frac{S}{N} \right) dT + \left(\frac{V}{N} \right) dP = -sdT + vdP.$$

Jos nyt tarkastellaan yhtä kuvan 6.10 isotermiä, on $dT = 0$ ja

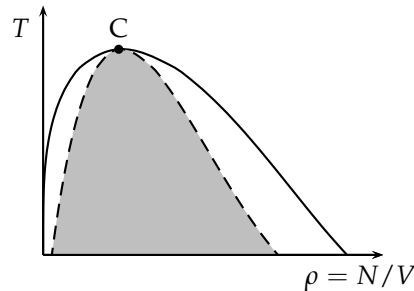
$$d\mu = vdP. \quad (6.33)$$

Yhtälö (6.33) voidaan integroida nesteestä kaasuun pitkin isotermiä, ja kun muistetaan, että tasapainoehdojen mukaan $\mu_k = \mu_n$, saadaan

$$\int_{\mu_n}^{\mu_k} d\mu = \mu_k - \mu_n = \int_{v_n}^{v_k} vdP = 0.$$

Integrandi $v(P)$ on moniarvoisuutensa vuoksi hieman hankala, ja siksi onkin parasta turvautua geometriseen tarkasteluun. Vaihdetaan v - ja P -akselien paikat ja jaetaan integraali kuvan 6.11 mukaisesti neljään osaan:

$$\begin{aligned} \int_{v_n}^{v_k} vdP &= \int_A^B vdP + \int_B^C vdP \\ &+ \int_C^D vdP + \int_D^E vdP \\ &= \text{Ala I} - \text{Ala II}. \end{aligned} \quad (6.34)$$



Kuva 6.12: Binodal (yhtenäinen viiva) ja spinodal (katkoviiva). Harmaa alue on epästabiili.

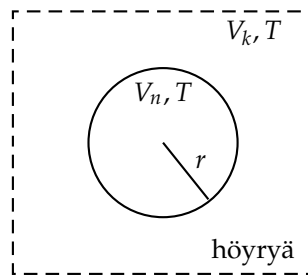
Tasapainotila siis löydetään, kun alat I ja II asetetaan yhtä suuriksi. Tätä kutsutaan *Maxwellin konstruktioksi*.

Maxwellin konstruktion käyttö edellyttää, että tilanyhtälö tunnetaan. Muussa tapauksessa tasapaino-ominaisuuksien määrittäminen hankaloituu, mutta esimerkiksi tasapainohöyrinpaine voidaan approksimoida Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälöstä. Vaihtoehtoisesti faasitasapaino voidaan löytää ratkaisemalla (numeerisesti) samanaikaiset ehdot $P(v_k) = P(v_n)$ ja $\mu(v_k) = \mu(v_n)$.

6.8.4 Epästabiilit ja metastabiilit tilat

Kun Maxwellin konstruktion tai muun menetelmän avulla löydettyt eri isotermejä vastaavat molekyyli-tilavuudet tai tiheydet höyry-neste tasapainossa piirretään lämpötilan funktiona, muodostavat ne ns. *binodal*-käyrän. Kuvassa 6.12 binodal on esitetty (ρ, T) -tasossa (yhtenäinen viiva). Paineikäyrän lokaalit minimi- ja maksimikohdat ($dp/dv = 0$) määrittelevät *spinodal*-käyrän, kuvassa 6.12 katkoviivalla esitetty käyrä. Käyrät sivuavat kriittisessä pisteessä C. Harmaassa alueessa kokoonpuristuvuus on negatiivinen ja aine on epästabiili. Epästabiiliin tilaan joutunut aine romahtaa väistämättä takaisin stabiiliin tilaan. Epästabiili tila on olemassa vain hetkellisesti, eikä sen ominaisuuksia voi kuvata termodynamiikan keinoin.

Binodal- ja spinodal-käyrien väliin jäävä alue on *metastabiili*. Tässä alueessa aine on stabiili pienten flukтуаatioiden suhteen, suuret flukтуаatiot sen sijaan johtavat faasimuutokseen. Metastabiiliin kaasuun syntyy pieniä molekyyli-ryppäitä, nestefaasiin taas kuplia. Ilmiötä kutsutaan *nukleaatioksi*, ja se on ensimmäisen kertaluvun faasimuutoksen alkuaskel. Pienten uuden faasin alkioiden on ylitettävä energiakynnys ennen kuin ne voivat kasvaa makroskooppiseksi pisaroiksi tai kupliksi, muutoin ne hajoavat ja palautuvat alkuperäiseen faasiin. Metastabiilissa alueessa faasi-alkiolle on energeettisesti edullista siirtyä stabiiliin faasiin, mutta toisaalta pinnanmuodostus vanhan ja uuden faasin välille vaatii energiaa. Vasta, kun edellinen energiakontribuutio on itseisarvoltaan jälkimmäistä suurempi, voi faasi-alkio kasvaa "rajatta". Tietenkin suljetus-



Kuva 6.13: Pisara tasapainossa höyryn kanssa.

sa systeemissä faasialkioiden kasvu muuttaa vanhan faasin tiheyttä niin, että lopulta kasvu pysähtyy.

6.9 Pisan tarina, osa 3: Tasapainoehdot ja muodostumisen vapaa energia mitattavien suureiden avulla

Tähän mennessä luvussa 6 on tarkasteltu tasopinnan erottamia faaseja. Pallaamme nyt pallomaiseen nestepisaraan kaasussa, jolle johdimme tasapainoehdot kappaleessa 4.12 ja muodostumisen vapaan energian kappaleessa 5.5. Tässä kappaleessa lausumme paineiden tasapainoehdon eli Laplacen yhtälön (4.86) ja pisan muodostumisen vapaan energian muutoksen (5.43) sellaisessa muodossa, että esiintyvät suureet ovat helposti mitattavia ja siten yleisesti taulukoituja. Historiallisista syistä puhumme Gibbssin vapaan energian muutoksesta, vaikka näimme kappaleessa 5.5, että Helmholtzin vapaan energian ja suuren potentiaalin muutokset ovat itseasiassa yhtä suuria kuin Gibbssin vapaan energian muutos kunhan höyryä on pisan sisältämiin molekyyleihin verrattuna hyvin paljon.

6.9.1 Kelvinin yhtälö

Pisan kanssa tasapainossa olevan höyryn paine voidaan laskea tasopinnan tasapainohöyrynpaineen ja pisan säteen funktiona lähtien Laplacen yhtälöstä

$$P_n - P_k = \frac{2\sigma}{r} \quad (6.35)$$

ja kemiallisten potentiaalien yhtäsuuruudesta (4.85)

$$\mu_k(P_k, T) = \mu_n(P_n, T) (= \mu_p).$$

Tässä rajoitumme yksinkertaisuuden vuoksi yhden komponentin systeemiin. Gibbsin ja Duhemin yhtälön (4.39) mukaan

$$d\mu = v dP - s dT,$$

missä $v = V/N$ ja $s = S/N$. Kirjoittamalla Gibbsin ja Duhemin yhtälö erikseen höyrylle ja pisaralle ja ottamalla huomioon, että tasapainossa höyryn ja pisaran kemialliset potentiaalit ovat samat eli $d\mu_k = d\mu_n$ ja että $dT = 0$, saadaan

$$v_n dP_n = v_k dP_k,$$

josta ratkaistaan

$$dP_n = \frac{v_k}{v_n} dP_k. \quad (6.36)$$

Useamman komponentin tapauksessa käytetään Maxwellin yhtälöä (5.13), josta saadaan

$$d\mu_i \Big|_{x_i, T} = v_i dP,$$

ja päästään samankaltaiseen tulokseen. Toisaalta Laplacen yhtälöstä (6.35) differentioimalla seuraa

$$dP_n - dP_k = d \left(\frac{2\sigma}{r} \right). \quad (6.37)$$

Yhtälöistä (6.36) ja (6.37) saadaan

$$\left(\frac{v_k - v_n}{v_n} \right) dP_k = d \left(\frac{2\sigma}{r} \right). \quad (6.38)$$

Pintajännitys riippuu lämpötilasta. Guggenheim (1945) on esittänyt empiirisen korrelaation

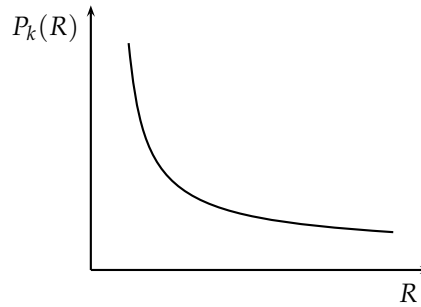
$$\sigma(T) = \sigma_0 (1 - T/T_c)^n, \quad (6.39)$$

missä σ_0 ja n ovat sovitusparametreja ja T_c on kriittinen lämpötila. Pisaran tapauksessa pintajännitys riippuu myös pisaran säteestä, millä on merkitystä kun pisara on hyvin pieni. Tiedetään, että $v_n \ll v_k$, joten $v_k - v_n \approx v_k$. Kun lisäksi oletetaan, että höyry on ideaalikaasua, on $v_k = k_B T / P_k$, ja yhtälö (6.38) tulee muotoon

$$\frac{k_B T}{v_n} \frac{dP_k}{P_k} = d \left(\frac{2\sigma}{r} \right). \quad (6.40)$$

Oletetaan nesteen molekyylitulavuus v_n vakioksi painenvaihteluiden suhteen. Näin voidaan tehdä, koska nesteet ovat yleensä lähes kokoonpuristumattomia. Kun vielä unohdetaan pintajännityksen kokoriippuvuus, voidaan yhtälö (6.40) integroida äärettömän pisaran rajalta (tasopinta) r -säteiseen pisaraan:

$$\frac{k_B T}{v_n} \int_{P_{k,\text{sat}}(\infty)}^{P_{k,\text{sat}}(r)} \frac{dP_k}{P_k} = 2\sigma \int_{\infty}^r d \left(\frac{1}{r'} \right),$$



Kuva 6.14: Tasapainohöyrynpaine pisanan säteen funktiona.

josta saadaan *Kelvinin yhtälö*

$$P_{k,\text{sat}}(r) = P_{k,\text{sat}}(\infty) \exp\left(\frac{2\sigma v_n}{k_B T r}\right). \quad (6.41)$$

Tästä nähdään, että tasopintaa vastaava tasapainohöyrynpaine $P_k(\infty)$ on aina pienempi kuin sen höyryn paine, jonka kanssa pisara on tasapainossa. Tasapainohöyrynpaineen riippuvuus pisanan säteestä on esitetty kaavamaisesti kuvassa 6.14.

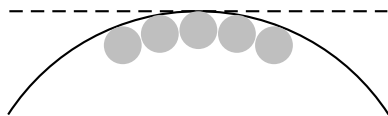
Fysikaalinen tulkinta tälle ns. *Kelvinin efektille* saadaan, kun verrataan molekyylien sijoittumista nestepinnalla pisanan ja tasopinnan tapauksessa. Pisanan pinnalla molekyyli kokee toisten molekyylien aiheuttaman attraktiivisen vuorovaikutuksen heikommin kuin tasopinnalla, koska kaareutumisen vuoksi naapurimolekyylejä on vähemmän. Jos tarkasteltavan molekyylin kohdalle kuvitellaan tangenttitaso, sijaitsevat tasopinnan naapurimolekyylit tällä tasolla, kun taas pisarassa molekyylit jäävät tason "alapuolelle" (kuva 6.15) ja siten ne tavallaan "näkevät" pisaraa ympäröivän kaasun laajemmassa kulmassa. Tästä syystä pintamolekyylit karkaavat helpommin kaasufaasiin ja tarvitaan suurempi höyrynpaine (tiheämpi höyry) estämään pisanan vähittäinen haihtuminen.

Kelvinin yhtälö voidaan myös kirjoittaa muotoon

$$r = \frac{2\sigma v_n}{kT \ln(P_k/P_{k,\text{sat}}(\infty))}, \quad (6.42)$$

joka kertoo, että tietylle aineelle vakioämpötilassa ja vakiohöyrynpaineessa P_k vain r -säteiset pisarat voivat olla tasapainossa höyryn kanssa. Suuremmat pisarat jatkavat tiivistymällä kasvua "rajatta" ja poistuvat höyrystä, kun taas pienemmät pisarat haihtuvat takaisin höyryksi.

Kelvinin yhtälöllä on suuri merkitys aerosolifysiikassa, joka tutkii pieniä ilmassa leijuvia nestemäisiä tai kiinteitä hiukkasia. Tyypillisesti Kelvinin efekti on otettava huomioon, jos pisanan läpimitta on pienempi kuin 50 nm. Kuitenkin esimerkiksi suurimolekyylisistä orgaanisista yhdisteistä koostuville pisaroille voi Kelvinin efekti olla merkittävä jo, kun pisanan läpimitta on 200 nm.



Kuva 6.15: Molekyylien sijoittuminen pisaran pinnalla.

Pisaran ja kaasun tasapainoa tarkasteltaessa on syytä huomata, että toinen systeemin osasista ei saavuta termodynaamista rajaa, nimittäin nestepisara. Termodynaamisen käsittelyn kannalta onkin ymmärrettävä, että tässä pisarassa ei voida käsittää todellisena fysikaalisena objektina vaan hypoteettisena nestepisarana, jolla on tasapainovaatimusten mukainen kemiallinen potentiaali. Tästä seuraa muun muassa, että hyvin pienelle pisaralle Laplace'n yhtälöstä laskettu paine pisaran sisällä (joka voi olla hyvin suuri, laske!) on tämän hypoteettisen nestefaasin paine. Paine todellisen fysikaalisen pisaran sisällä on aivan jotain muuta (jos se on edes hyvin määritelty). Kuitenkin termodynaaminen menetelmä pystyy kuvaamaan varsin pieniäkin pisaroita tai muita vastaavia objekteja kohtalaisen hyvin. Tässä suhteessa termodynamiikka on varsin anteeksiantava teoria.

6.9.2 Muodostumisen vapaa energia

Pyrimme nyt muokkaamaan pisaran muodostumisen vapaan energian sellaiseen muotoon, että voimme piirtää vapaan energian pisaran säteen funktiona, ja tästä käyrästä päätellä minkä säteinen pisara on tasapainossa tietyn paineisen ja lämpötilaisen kaasun kanssa, ja millaisesta tasapainosta on kyse. Saadun tasapainokoon on tietenkin oltava sama kuin Laplace'n tai Kelvinin yhtälöstä saatu tulos, koska kyse on samojen periaatteiden soveltamisesta termodynamiikan koneistoa hiukan eri tavalla käyttäen. Muodostumisenergiaa tarkasteltaessa saadaan kuitenkin lisätietoa Laplace'n tai Kelvinin yhtälön käyttöön verrattuna, sillä nyt saadaan tietoa myös tasapainopisaran muodostumiseen vaadittavasta (vapaasta) energiasta, josta voidaan johtaa myös pisaran muodostumistodennäköisyys. Muodotumistodennäköisyyslaskut ovat kuitenkin tämän kurssin rajauksen ulkopuolella.

Vakiolämpötilassa Gibbsin ja Duhemin yhtälö yhden komponentin systeemille kuuluu $d\mu = v dP$. Kun tämä kirjoitetaan nesteelle, ja oletetaan jälleen neste kokoonpuristumattomaksi, ja integroidaan kaasun paineesta nesteen paineeseen

$$\int_{P_k}^{P_n} d\mu_n = \int_{P_k}^{P_n} v_n dP, \quad (6.43)$$

josta saadaan

$$\mu_n(P_n) - \mu_n(P_k) = v_n(P_n - P_k) \quad (6.44)$$

Kertomalla tämä nesteessä olevien molekyylien määrällä $-N_n$ ja käyttäen yhteyttä $N_n v_n = V_n$ päästään tulokseen

$$-[\mu_n(P_n) - \mu_n(P_k)]N_n = V_n(P_k - P_n).$$

Muodostumisen vapaan energian lausekkeessa (5.43) esiintyy juuri tämä termi (kun merkitään $P_0 = P_k$) joten saadaan

$$\begin{aligned} \Delta G &= (P_k - P_n)V_n + \sigma A + (\mu_n - \mu_k)N_n + (\mu_p - \mu_k)N_p \\ &= -[\mu_n(P_n) - \mu_n(P_k)]N_n + \sigma A + (\mu_n(P_n) - \mu_k)N_n + (\mu_p - \mu_k)N_p \\ &= (\mu_n(P_k) - \mu_k)N_n + \sigma A + (\mu_p - \mu_k)N_p. \end{aligned} \quad (6.45)$$

Nyt pitäisi päästä eroon pintamolekyylien määrästä N_p . Tämä molekyylimäärä on kytköksissä siihen, miten pisaran raja on määritelty. Tosiasiassa pisaran reunamalla fluidi harvenee vähitellen nesteen tiheydestä kaasun tiheyteen, eikä voida tarkasti ottaen sanoa, missä pisara loppuu ja kaasu alkaa. Pisaran säteen valinta on siis jossain rajoissa mielivaltainen. Ilman mielivaltaisuutta (ja nimellisen säteen valinnasta riippumatta) voidaan kuitenkin laskea kuinka monta molekyyliä pisaran sisältävässä tilavuudessa on enemmän kuin jos koko tuo tilavuus olisi täytetty homogeenisella kaasulla. Pisaran tilavuuden sisältämän kaasun molekyylien määrä on mitätön pisaran molekyylimäärään verrattuna jo useasti käytetyn tiedon $v_k \gg v_n$ perusteella, joten se voidaan jättää huomiotta. Merkitään pisaran sisältämien molekyylien todellista määrää N_{tot} . Termodynaamisessa nestepisaramallissa oletetaan, että r -säteisen pisaran sisällä on nesteen tiheys ja sen ulkopuolella kaasun tiheys. Molekyylien määrä tässä mallipisarassa on $N_n = 4/3\pi r^3/v_n$, ja se riippuu siis valitusta säteestä r . Pintamolekyylien määrä asetetaan sellaiseksi, että $N_{\text{tot}} = N_n(r:n \text{ valinta}) + N_p(r:n \text{ valinta})$. Tavallisesti yksikomponenttisessä pisaramallissa valitaan pisaran nimellinen säde siten että $N_p = 0$. Useampien komponenttien muodostamisissa pisaroissa tätä ehtoa ei voi toteuttaa kaikkien komponenttien kohdalla yhdellä säteen r valinnalla, ja silloin käytetään ehtoa

$$\sum_i N_{i,p} v_{i,n} = 0,$$

joka yhdelle komponentille antaakin $N_p = 0$. Tätä valintaa kutsutaan tasamoolipinnaksi (englanniksi equimolar surface). Valitsemalla tasamoolipinta pisaran säteen määritelmäksi muodostumisen vapaa energia saadaan yksinkertaiseen muotoon

$$\Delta G = (\mu_n(P_k) - \mu_k)N_n + \sigma A.$$

Nyt meidän on vielä lausuttava kemiallisten potentiaalien erotus $\mu_n(P_k) - \mu_k$ mitattavien suureiden avulla. Tämä tapahtuu siten, että sekä $\mu_n(P_k)$ että $\mu_k = \mu_k(P_k)$ lausutaan tasapainossa olevien nesteen ja kaasun kemiallisten potentiaalien avulla, jotka ovat tasapainoehdon vuoksi tietenkin yhtäsuuret. On huomattava, että $\mu_n(P_k)$ ei ole pisarassa olevan nesteen kemiallinen potentiaali, koska se ei ole nesteen paineessa, vaan kaasun paineessa. Todellinen nesteen kemiallinen potentiaali $\mu_n(P_n)$ supistui pois yhtälössä (6.45). Sijoittamalla

yhtälössä (6.44) nesteen paineen tilalle kassun paine ja kaasun paineen tilalle kylläisen höyryn paine (tasopinnan yläpuolella) $P_{k,\text{sat}}$ saadaan nesteen kemiallisille potentiaaleille relaatio

$$\mu_n(P_k) - \mu_n(P_{k,\text{sat}}) = v_n(P_n - P_{k,\text{sat}}). \quad (6.46)$$

Kaasulle voidaan kirjoittaa yhtälöä (6.43) vastaavasti

$$\int_{P_{k,\text{sat}}}^{P_k} d\mu_k = \int_{P_{k,\text{sat}}}^{P_k} v_k dP,$$

johon ideaalikaasulaista sijoitetaan $v_k = kT/P_k$, jolloin kaasun kemiallisille potentiaaleille saadaan relaatio

$$\mu_k(P_k) - \mu_k(P_{k,\text{sat}}) = kT \ln \frac{P_k}{P_{k,\text{sat}}}. \quad (6.47)$$

Pidetään mielessä, että tasapainoehdon nojalla $\mu_n(P_{k,\text{sat}}) = \mu_k(P_{k,\text{sat}})$, jolloin vähentämällä yhtälöt (6.46) ja (6.47) toisistaan saadaan

$$\mu_n(P_k) - \mu_k(P_k) = -kT \ln \frac{P_k}{P_{k,\text{sat}}} + v_n(P_k - P_{k,\text{sat}}).$$

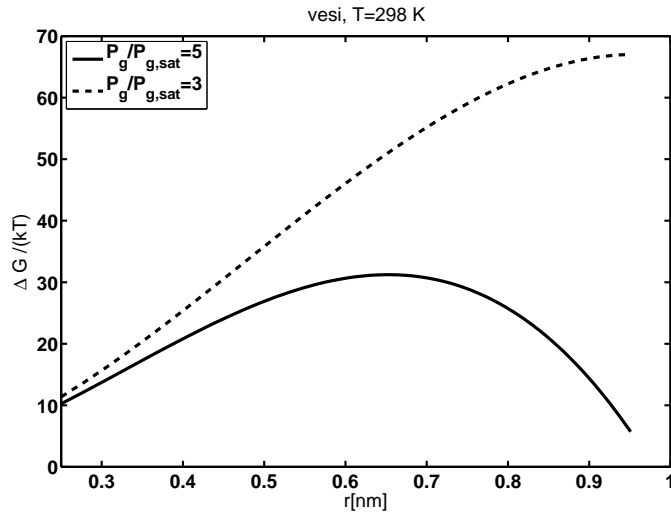
Tehdään yksinkertainen suuruusluokkatarkastelu: Ilmakehän olosuhteissa esimerkiksi vedelle (suhteellinen kosteus 100 %, lämpötila 298 K) $P_k - P_{k,\text{sat}} \approx 10^4$ Pa, veden molekyylitilavuus nesteessä $v_n = 10^{-30}$ m³ ja Boltzmannin vakio $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K. Tästä nähdään, että $kT \ln \frac{P_k}{P_{k,\text{sat}}} \approx 10^{-21}$ J ja $v_n(P_k - P_{k,\text{sat}}) \approx 10^{-26}$ J, joten yhtälön (6.9.2) jälkimmäinen termi on mitättömän pieni ensimmäiseen termiin verrattuna, ja lopulta muodostumisen vapaa energia voidaan kirjoittaa käytännölliseen muotoon

$$\Delta G = -N_n kT \ln \frac{P_k}{P_{k,\text{sat}}} + \sigma A.$$

Kirjoittamalla pallon tilavuuden ja pinta-alan lausekkeet $V_n = N_n v_n = 4/3 \pi r^3$ ja $A = 4\pi r^2$ voidaan muodostumisen vapaa energia nyt piirtää joko säteen r tai molekyylien lukumäärän N_n funktiona tietyssä valitussa lämpötilassa ja höyryn osapaineessa P_k . Esimerkiksi lausumalla molekyylien lukumäärä säteen avulla saadaan

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{kT}{v_n} \ln \frac{P_k}{P_{k,\text{sat}}} + 4\pi \sigma r^2. \quad (6.48)$$

Kylläiselle höyrynpaineelle ja pintajännitykselle (jotka ovat yksikomponenttisysteemissä vain lämpötilan funktioita) löytyy monille aineille arvoja ja mittaustuloksiin sovitettuja yhtälöitä taulukkokirjoista. Kuvassa 6.16 on piirretty muodostumisen vapaan energia vesipisaralle säteen funktiona lämpötilassa 298 K ja kahdessa eri vesihöyryn osapaineessa, joita vastaavat suhteelliset kosteudet ovat 300% ja 500%.



Kuva 6.16: Muodostumisen vapaa energia vesipisaralle pisanan säteen funktiona kahdessa eri vesihöyryn osapaineessa.

Kuvasta todetaan, että muodostumisen vapaalla energialla ei olekaan minimiä, kuten vakaassa tasapainossa pitäisi vaan maksimi. Tämän maksimin paikan antaa Kelvinin yhtälö (6.42) tai yleisemmin Laplacen yhtälö (6.35) Tasapainopisara onkin epävakaassa tasapainossa: jos siitä lähtee molekyyliä pois, se haihtuu takaisin höyryksi, ja jos siihen lisätään molekyyliä, se kasvaa rajatta kunnes höyry loppuu tai pisara tulee niin painavaksi että se lähtee putoamaan alas painovoiman vaikutuksesta. Pienillä pisaroilla kasvaminen edellyttää siirtymistä ylöspäin vapaassa energiassa. Nämä pisarat ovatkin taipuvaisia haihtumaan höyryksi. Yhtälön (6.48) ensimmäinen tilavuustermi ($\propto r^3$) on ylikylläisessä höyryssä negatiivinen kuvaten sitä, että neste on näissä olosuhteissa vakaa eli vapaalta energialtaan alempi faasi. Pinnan muodostaminen kahden faasin välille maksaa kuitenkin energiaa, ja tätä kuvaa yhtälön jälkimmäinen pintatermi ($\propto r^2$). Pisanan säteen on kasvettava riittävän suureksi, ennenkuin faasitransitiossa saavutettu hyöty kumoaa pinnanmuodostuksesta aiheutuvan sakan. Vesimolekyylien törmäilyt pisaraan ja toisaalta molekyylien irtoaminen pisarasta kilpailevat keskenään, ja koska kyse on satunnaisprosesseista, on mahdollista että pisara saavuttaa tasapainokoon eli niin sanotun *kriittisen koon* siitä huolimatta että se joutuu kiipeämään vapaan energian ylämäkeen. Kriittisen koon saavuttanut pisara on nukleoitunut. Käyristä nähdään, että tasapainopisanan säde on sitä suurempi, mitä alempi on vesihöyryn osapaine, ja myös nukleaatiovalli eli vapaan energian valli, jonka päälle pisanan on kiivettävä, on korkeampi alemmassa veden osapaineessa. Jos höyryn osapaine on kylläinen höyrynpaine tai sitä alempi, kuvan 6.16 käyrillä

ei ole maksimia vaan ne jatkavat nousuaan ylöspäin rajattomasti. Tällöin nestefaasi ei ole stabiili faasi. Tätä vastaa kuvassa (6.10) se $T < T_C$ -käyrän osa korkealla molekyylitulavuudella v , jossa kutakin painetta vastaa vain yksi molekyylitulavuus, eli tiheydet binodalin oikealla puolella kuvassa (6.12). Jos vesihöyryn osapaine on tarpeeksi suuri, maksimi häviää ja käyrät suuntautuvat alusta asti alaspäin. Tällöin kaasu ei ole enää metastabiili faasi vaan neste on ainoa millään tavalla vakaa aineen tila. Tätä vastaa kuvassa (6.10) se $T < T_C$ käyrän osa alhaisella molekyylitulavuudella v , jossa kutakin painetta vastaa vain yksi molekyylitulavuus, eli tiheydet binodalin vasemmalla puolella kuvassa (6.12).

Derivoimalla yhtälöä (6.48) säteen r suhteen saadaan

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right|_{P_k, T} &= -\frac{4\pi}{3} 3r^2 \frac{kT}{v_n} \ln \frac{P_k}{P_{k, \text{sat}}} + 8\pi\sigma r \\ &= -4\pi r^2 \frac{kT}{v_n} \ln \frac{P_k}{P_{k, \text{sat}}} + 8\pi\sigma r. \end{aligned} \quad (6.49)$$

Kun tämä asetetaan nolaksi, saadaan tasapainopisaralle (joka merkitään nyt yläindeksillä *)

$$r^* = \frac{2\sigma v_n}{kT \ln(P_k/P_{k, \text{sat}})}, \quad (6.50)$$

eli Kelvinin yhtälö (6.42). Aiemmin johdimme Kelvinin yhtälön Laplacen yhtälöstä, joka puolestaan johdettiin kappaleessa 4.12 entropian differentiaalinen nollakohdasta. Nyt näemme että saman tuloksen saamme etsimällä muodostumisen vapaan energian differentiaalinen nollakohdan, kuten pitääkin.

Nukleaatiovoin korkeus eli kriittisen klusterin muodostumisen vapaan energia saadaan laskettua sijoittamalla tulos (6.50) vapaan energian lausekkeeseen (6.48). Helpoimmin tämä tapahtuu sijoittamalla $kT \ln(P_k/P_{k, \text{sat}}) = 2\sigma v_n/r^*$ lausekkeeseen (6.48) jolloin saadaan

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^{*3} \frac{1}{v_n} \frac{2\sigma v_n}{r^*} + 4\pi\sigma r^{*2} = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \sigma,$$

missä r^* saadaan yhtälöstä (6.50).

Lasketaan vielä nukleaatiovoin korkeuden derivaatta kaasun osapaineen P_k suhteen vakiolämpötilassa muistaen, että kylläinen höyrynpaine $P_{k, \text{sat}}$, pintajännitys σ ja nesteen molekyylitulavuus v_n ovat vakiolämpötilassa vakioita yksikomponenttisyteemissä. Derivaatta on helpompi ottaa $\ln P_k$:n kuin P_k :n suhteen

$$\left. \frac{\partial \Delta G^*}{\partial \ln P_k} \right|_T = \frac{8}{3} \pi \sigma r^* \left. \frac{\partial r^*}{\partial \ln P_k} \right|_T$$

joten laskettavaksi tulee

$$\left. \frac{\partial r^*}{\partial \ln P_k} \right|_T = \frac{-2\sigma v_n}{kT [\ln(P_k/P_{k, \text{sat}})]^2} \left. \frac{\partial \ln(P_k/P_{k, \text{sat}})}{\partial \ln P_k} \right|_T = \frac{-2\sigma v_n}{kT [\ln(P_k/P_{k, \text{sat}})]^2}$$

koska

$$\left. \frac{\partial \ln(P_k/P_{k,\text{sat}})}{\partial \ln P_k} \right|_T = \left. \frac{\partial(\ln P_k - \ln P_{k,\text{sat}})}{\partial \ln P_k} \right|_T = 1.$$

Nukleaatiovallin korkeuden derivaataksi saadaan

$$\left. \frac{\partial \Delta G^*}{\partial \ln P_k} \right|_T = -\frac{8}{3} \pi \sigma r^* \frac{2\sigma v_n}{kT[\ln(P_k/P_{k,\text{sat}})]^2} = -\frac{4}{3} \pi r^* \frac{2^2 \sigma^2 v_n}{kT[\ln(P_k/P_{k,\text{sat}})]^2}.$$

Tässä huomataan, että r^* :n jälkeen kirjoitettu osamäärä on tekijää v_n/kT vailla yhtä suuri kuin r^{*2} . Lavennetaan tekijällä v_n/kT , jolloin saadaan

$$\left. \frac{\partial \Delta G^*}{\partial \ln P_k} \right|_T = -\frac{4}{3} \frac{kT}{v_n} \pi r^* \frac{2^2 \sigma^2 v_n^2}{[kT \ln(P_k/P_{k,\text{sat}})]^2} = \frac{-kT}{v_n} \frac{4}{3} \pi r^{*3} = -kTN_n^*.$$

Kirjoitetaan tulos muotoon

$$\left. \frac{\partial \frac{-\Delta G^*}{kT}}{\partial \ln P_k} \right|_T = N_n^*,$$

joka on paljon käytetty *ensimmäinen nukleaatioteoreema*. Tämä tulos, jonka tässä johdimme yksinkertaiselle pisaramallille, voidaan johtaa myös hyvin yleisistä statistisen mekaniikan tarkasteluista. Kineettisillä (ei termodynamiikan piiriin kuuluvilla) tarkasteluilla voidaan osoittaa, että pisaroiden muodostumisnopeus (aika- ja tilavuusyksikköä kohti) eli nukleaationopeus $J \propto \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right)$, joten mitatun nukleaationopeuden logaritmin derivaatasta nukleoituvan höyryn osapaineen logaritmin suhteen voidaan päätellä kriittisen klusterin molekyyli-lukumäärä

$$\left. \frac{\partial \ln J}{\partial \ln P_k} \right|_T \approx N_n^*.$$

Tulos on tärkeä, koska sen avulla makroskooppisesta mittauksesta saadaan tietoa molekyyli-tason ilmiöistä. Toinen nukleaatioteoreema kertoo yhteyden nukleaationopeuden lämpötiladerivaatan (kun höyryn osapaine tai vaihtoehtoisesti kyllästysaste pidetään vakiona) ja kriittisen klusterin sidosenergian välillä.

Luku 7

Liuosten termodynamiikkaa

7.1 Partiaaliset molekyyliuureet

Edellä esitetty termodynamiikan perusformalismin on suoraviivaisesti yleistettävissä monikomponenttisiin systeemeihin. Esimerkiksi termodynaamisten potentiaalien differentiaalit säilyvät sellaisinaan, kunhan tehdään muutokset $\mu dN \rightarrow \sum_i \mu_i dN_i$ tai $N d\mu \rightarrow \sum_i N_i d\mu_i$. Yhdestä ainekomponentista koostuvien systeemien tiheyssuureita (tai ominaisuureita) vastaavat seoksissa *partiaaliset molekyyliuureet*, jotka kertovat, miten seoksen ekstensiiviset ominaisuudet muuttuvat, kun seokseen lisätään pieni määrä ainekomponenttia i komponenttien $j \neq i$ määrien pysyessä vakioina.

Olkoon Y ekstensiivinen tilamuuttuja. Sen kokonaisdifferentiaali on

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial N_1} \right)_{P,T,N_2,N_3,\dots} dN_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial N_2} \right)_{P,T,N_1,N_3,\dots} dN_2 + \dots$$

Differentiaalien dN_i kertoimet

$$y_i \equiv \left(\frac{\partial Y}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_{j \neq i}}, \quad (7.1)$$

ovat suureen Y partiaalisia molekyyliuureita. Ne ovat intensiivisiä suureita.

Koska Y on ekstensiivinen suure ja koska hiukkasmäärät ovat myös ekstensiivisiä, on voimassa skaalausehto

$$Y(\lambda N_1, \lambda N_2, \dots) = \lambda Y(N_1, N_2, \dots).$$

Tästä voidaan helposti johtaa tulos (katso luku 4.7.1)

$$Y = y_1 N_1 + y_2 N_2 + \dots \quad (7.2)$$

Suure Y voidaan siis lausua partiaalisten molekyyliuureiden ja hiukkasmäärien avulla.

Esimerkkinä partiaalisista molekyyliuureista tarkastelemme partiaalisia molekyyli tilavuuksia kahden komponentin eli binäärisessä liuoksessa. Määritellään keskimääräinen molekyyli tilavuus

$$\bar{v} = \frac{V}{N_1 + N_2}. \quad (7.3)$$

Liuoksille usein tiedetään niiden massatiheys mooliosuuden ja lämpötilan funktiona $\rho_m(x, T)$. Koska

$$\rho_m = \frac{m}{V} = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2}{V}, \quad (7.4)$$

missä M_1 ja M_2 ovat molekyylien massat, saadaan ratkaisemalla tilavuus yhtälöstä (7.4) ja sijoittamalla yhtälöön (7.3)

$$\bar{v} = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2}{N_1 + N_2} \frac{1}{\rho_m} = \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho_m}. \quad (7.5)$$

Tästä nähdään, että myös \bar{v} on lausuttavissa helposti mitattavien suureiden avulla. Partiaalinen molekyyli tilavuus v_1 on

$$v_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial N_1} \right)_{N_2} = \frac{\partial}{\partial N_1} [\bar{v}(N_1 + N_2)] = (N_1 + N_2) \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial N_1} \right)_{N_2} + \bar{v}. \quad (7.6)$$

Tässä

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial N_1} \right)_{N_2} &= \frac{\partial \bar{v}}{\partial x_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial N_1} \right)_{N_2} = \frac{\partial \bar{v}}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)_{N_2} \\ &= - \left(\frac{x_2}{N_1 + N_2} \right) \frac{\partial \bar{v}}{\partial x_2}. \end{aligned} \quad (7.7)$$

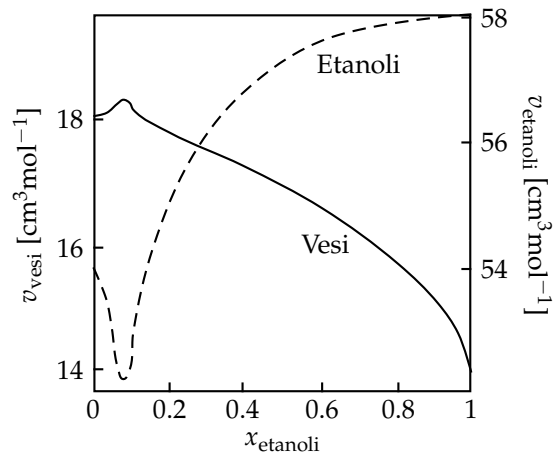
Sijoittamalla tulos (7.7) yhtälöön (7.6) saadaan

$$v_1 = \bar{v} - x_2 \frac{\partial \bar{v}}{\partial x_2}. \quad (7.8)$$

Vastaavasti voidaan johtaa

$$v_2 = \bar{v} - x_1 \frac{\partial \bar{v}}{\partial x_1} = \bar{v} + (1 - x_2) \frac{\partial \bar{v}}{\partial x_2}. \quad (7.9)$$

Käytännön sovellutuksissa on lausuttava keskimääräisen molekyyli tilavuuden derivaatta mitattavan suureen eli liuoksen massatilavuuden avulla lähtien kaavasta (7.5)



Kuva 7.1: Veden ja etanolin moolitilavuuksien riippuvuus etanolin mooliosuudesta lämpötilassa 25°C.

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial x_2} = \frac{\partial \left[\frac{M_1(1-x_2) + M_2x_2}{\rho_m(x_2)} \right]}{\partial x_2} \quad (7.10)$$

$$= \frac{(-M_1 + M_2)\rho_m - \frac{\partial \rho_m}{\partial x_2} [M_1(1-x_2) + M_2x_2]}{\rho_m^2} \quad (7.11)$$

$$= \frac{(M_2 - M_1)}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_m^2} \frac{\partial \rho_m}{\partial x_2} [M_1(1-x_2) + M_2x_2] \quad (7.12)$$

$$= \frac{(M_2 - M_1)}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_m} \frac{\partial \rho_m}{\partial x_2} \bar{v} \quad (7.13)$$

Liuosten termodynaamisissa sovelluksissa käytetään partiaalisten molekyyli- ja moolitilavuuksien sijaan usein partiaalisia moolisuureita. Esimerkiksi partiaalinen moolitilavuus määritellään

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i}, \quad (7.14)$$

missä n_i on aineen i moolimäärä. Veden ja etanolin partiaaliset moolitilavuudet vesi-etanoliliuoksessa on esitetty kuvassa 7.1. Kuvasta nähdään, että moolitilavuuksien riippuvuus mooliosuudesta on hyvin monimutkainen.

Vastaavalla tavalla kuin partiaalinen molekyyli- ja moolitilavuus voidaan määrittää partiaaliset energiasuureet, entropia jne.

7.2 Laimeiden liuosten höyrynpaine

Tarkastellaan liuosta, joka koostuu liuottimesta (engl. solvent) ja pienestä määrästä liuotettavaa ainetta (engl. solute). Liuotin voi olla esimerkiksi vesi. Olennaista on, että liuotettavaa ainetta on niin pieni määrä liuoksessa, että sen molekyylit ovat kaukana toisistaan eivätkä sitoudu aggregaateiksi, esimerkiksi miselleiksi, tai separoidu kokonaan eri faasiksi.

Tasapainossa nesteen (n) ja höyryn (k) kemiallisten potentiaalien täytyy olla samat sekä liuottimelle (w) että liuotettavalle aineelle (s):

$$\mu_{w,n} = \mu_{w,k} \quad (7.15)$$

$$\mu_{s,n} = \mu_{s,k}. \quad (7.16)$$

Kun on kyse tasopinnasta, myös paineet ovat samat höyryssä ja nesteessä. Oikoon P_0 puhtaan liuottimen tasapainohöyrynpaine ja $P_0 + \delta P$ liuottimen tasapainohöyrynpaine liuosinnan yläpuolella. Koska liuotettavan aineen määrä on pieni, voidaan liuottimen kemiallinen potentiaali kirjoittaa paine-eron δP ja liuottimen moolisisuuden muutoksen δx_w potenssisarjana.

Liuottimen kemiallinen potentiaali liuoksen tasapainohöyrynpaineessa $P_0 + \delta P$ on siten kirjoitettavissa muotoon

$$\begin{aligned} \mu_w(P_0 + \delta P, T, x_w + \delta x_w) &= \mu_w(P_0, T, x_w = 1) + \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial x_w} \right)_{T,P} \delta x_w \\ &+ \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial P} \right)_{T,x_w} \delta P + \mathcal{O}((\delta P)^2), \end{aligned} \quad (7.17)$$

missä $\mu_w(P_0, T, x_w = 1) = \mu_w^0$ on puhtaan liuottimen kemiallinen potentiaali. Koska liuotettavan aineen vaikutus liuottimen ominaisuuksiin on pieni, voidaan yhtälössä (7.17) esiintyvä painederivaatta lausua puhtaan aineen ominaisuuksien avulla

$$\left(\frac{\partial \mu_w}{\partial P} \right)_{T,x_w} \approx \left(\frac{\partial \mu_w^0}{\partial P} \right)_{T,N_w} = \left(\frac{\partial V^0}{\partial N_w} \right)_{P,T} = \frac{V^0}{N_w} \equiv v_w^0, \quad (7.18)$$

missä v_w^0 on puhtaan liuottimen molekyylitilavuus ja V^0 sen tilavuus. Yhtälön (7.18) toinen yhtäsuuruus seuraa Maxwellin relaatiosta $(\partial V / \partial n)_{T,P} = (\partial \mu / \partial P)_{T,n}$ (vrt. yhtälö (5.13)).

Yhtälöstä (5.32)

$$\Delta G_{\text{mix}} = kT(N_w \ln x_w + N_p \ln x_p)$$

saadaan

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial\mu_w}{\partial x_w}\right)_{T,P} \delta x_w &= \Delta\mu_{\text{mix},w} = \left(\frac{\partial\Delta G_{\text{mix}}}{\partial N_w}\right)_{N_p,P,T} \\
&= kT \ln x_w + kT \left[N_w \frac{1}{x_w} \left(\frac{\partial x_w}{\partial N_w}\right)_{N_p} + N_p \frac{1}{x_p} \left(\frac{\partial x_p}{\partial N_w}\right)_{N_p} \right] \\
&= kT \ln x_w + kT(N_w - N_p) \left[\left(\frac{\partial x_w}{\partial N_w}\right)_{N_p} + \left(\frac{\partial x_p}{\partial N_w}\right)_{N_p} \right] \\
&= kT \ln x_w. \tag{7.19}
\end{aligned}$$

Tämä tulos pätee ideaalikaasulle ja nesteellekin, kun kyseessä on ns. ideaaliliuos.¹

Sijoittamalla saadut osittaisderivaatat yhtälöön (7.17) joka kirjoitetaan erikseen kaasulle ja nesteelle, ja sijoittamalla nämä tasapainoehtoon (7.15) saadaan

$$\begin{aligned}
\mu_{w,k}(P_0, T, x_w = 1) + kT \ln x_{w,k} + v_{w,k}^0 \delta P_k &= \\
\mu_{w,n}(P_0, T, x_w = 1) + kT \ln x_{w,n} + v_{w,n}^0 \delta P_n. \tag{7.20}
\end{aligned}$$

Paine tasopinnan erottamissa tasapainofaaseissa on sama sekä puhtaan aineen (P_0) että liuoksen tapauksessa. $P_0 + \delta P_n = P_0 + \delta P_{k,\text{tot}} \approx P_0 + \delta P_{w,k}$ kun liuoksen aineen paine kaasussa on mitätön. Tällöin $\delta P_n = \delta P_{w,k}$ ja merkitään tätä paine-eroa yksinkertaisesti δP . Puhtaan aineen tasapainoehtoon nojalla $\mu_{w,k}(P_0, T, x_w = 1) = \mu_{w,n}(P_0, T, x_w = 1)$, ja yhtälöstä (7.20) voidaan siten ratkaista

$$\delta P = \frac{kT}{v_{w,k}^0 - v_{w,n}^0} \ln \frac{x_{w,n}}{x_{w,k}}. \tag{7.21}$$

Liuottimen molekyyli-tilavuus nesteessä on pieni verrattuna molekyyli-tilavuuteen kaasussa, eli $v_{w,l}^0 \ll v_{w,g}^0$. Kun lisäksi oletetaan, että höyry noudattaa ideaalikaasulakia

$$v_{w,k}^0 = \frac{RT}{P},$$

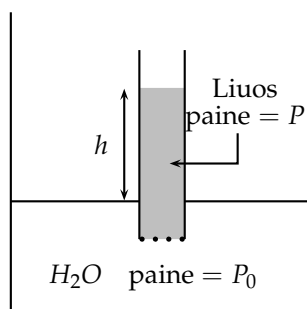
saadaan yhtälöstä (7.21)

$$\delta P = P \ln \frac{x_{w,n}}{x_{w,k}} = P(\ln x_{w,n} - \ln x_{w,k}). \tag{7.22}$$

Yhtälön (7.22) ensimmäinen logaritmitermi voidaan kirjoittaa liuotettavan aineen mooliosuuden avulla:

$$\ln x_{w,n} = \ln(1 - x_{s,n}) = -x_{s,n} + \mathcal{O}(x_{s,n}^2). \tag{7.23}$$

¹Ideaaliliuoksessa vuorovaikutuksen voimakkuus samanlaisten ja erilaisten molekyylien välillä on keskimäärin sama. Ideaaliliuoksen ainekomponentille i pätee $f_i = x_i f_i^0$, missä $f = \exp(\mu/(RT))$ on *fugasiteetti* ja yläindeksi 0 viittaa puhtaaseen aineeseen.



Kuva 7.2: Osmoosi.

Kun otetaan huomioon vain yhtälön (7.23) ensimmäinen termi, ja oletetaan, että liuotettava aine ei juurikaan haihdu, ts. $x_{w,k} \approx 1$ eli $\ln x_{w,k} \approx 0$ saadaan yhtälöstä (7.22) *Raoultin laki*

$$\frac{\delta P}{P} = -x_{s,n}. \quad (7.24)$$

Raoultin lain mukaan $\delta P < 0$ eli liuottimen tasapainohöyrynpaine on liuoksen tapauksessa pienempi kuin puhtaan liuottimen tapauksessa.

7.3 Osmoosi

Puoliläpäisevä kalvo läpäisee liuottimen mutta ei liuotettavan aineen molekyylejä. Luonnossa puoliläpäiseviä kalvoja esiintyy erityisesti soluissa. Jos puoliläpäisevällä kalvolla suljetun putkilon pää asetetaan vesiastian ja putkiloon liuotetaan vähän esimerkiksi sokeria, havaitaan, että liuos pinta putkilossa asettuu veden pintaa korkeammalle (kuva 7.2) Tämä osoittaa, että vettä on siirtynyt astiasta putkiloon. Liuoksen ja nesteen pinnan välinen korkeusero h kertoo, että puhtaan veden ja liuoksen välillä on paine-ero, ns. *osmoottinen paine* $P - P_0 = \delta P$. Hydrostaatiikan mukaisesti osmoottinen paine on $\delta P = \rho_m g h$, missä ρ_m on nesteen massatiheys.

Termodynaamisesti on selvää, että yhtälön (6.1) mukaiset tasapainoehdot eivät ole voimassa sellaisenaan osmoottisissa systeemissä, koska liuotettavan aineen molekyylit eivät pääse kalvon läpi. Kalvo on jäykkä, joten se ei pysty välittämään mekaanista energiaa, mikä fysikaalisesti ilmenee paine-erona veden ja liuoksen välillä. Tasapainossa puhtaan veden ja liuoksessa olevan veden kemialliset potentiaalit ovat kuitenkin samat:

$$\mu_w(P_0, T, x_w = 1) = \mu_w(P, T, x_w), \quad (7.25)$$

missä vasemmalla puolella on puhtaan veden kemiallinen potentiaali ja x_w on veden mooliosuus liuoksessa. Yhtälön (7.25) oikea puoli käsitellään kuten edel-

lisessä kappaleessa:

$$\begin{aligned}\mu_w(P, T, x_w) &= \mu_w(P_0, T, x_w = 1) + kT \ln x_w + v_{w,n}^0 \delta P + \dots \\ &= \mu_w(P_0, T, x_w = 1) + kT \ln(1 - x_p) + v_{w,n}^0 \delta P + \dots\end{aligned}\quad (7.26)$$

$$= \mu_w(P_0, T, x_w = 1) - kT x_p + v_{w,n}^0 \delta P + \dots, \quad (7.27)$$

missä x_p on liuotettavan aineen mooliosuus. Kehitelmästä (7.27) puuttuvat termit kuvaavat liuottimen ja liuotettavan aineen molekyylien vuorovaikutuksesta aiheutuvaa kontribuutiota kemiallisen potentiaaliin.

Yhdistämällä tulokset (7.25) ja (7.27), ja toteamalla että puhtaan veden kemiallinen potentiaali supistuu pois saadaan

$$\mu_w^0(P, T) - v_{w,n}^0 \delta P = \mu_w^0(P, T) - kT x_p$$

eli

$$v_{w,n}^0 \delta P = kT x_p. \quad (7.28)$$

Koska laimeassa liuoksessa $x_p \ll 1$, on $V^0 \approx V$, ja siten

$$v_{w,n}^0 = \frac{V^0}{N_w} \approx \frac{V}{N'}$$

missä N on molekyylien kokonaismäärä. Nyt yhtälö (7.28) voidaan kirjoittaa

$$\frac{V}{n} \delta P \approx kT x_p = \frac{n_p}{N} kT$$

eli

$$\delta P \approx \frac{kT N_p}{V}. \quad (7.29)$$

Tämä on *van't Hoffin* yhtälö. Hieman yllättävästi se on muodoltaan ideaalikaasuyhtälö, mutta toisaalta tulos on järkevä, koska laimeassa liuoksessa liuotettavan aineen molekyylit ovat kaukana toisistaan eivätkä juuri vuorovaikuta keskenään.

Liite A

Termodynaamisten derivaattojen käsittelystä

Termodynaamisten ongelmien ratkaisu vaati usein termodynaamisten osittais-derivaattojen muuttamista toiseen muotoon, muutenkin kuin vain Maxwellin relaatioiden avulla. Vaikka tarvittavat muunnokset voidaan aina johtaa "alusta alkaen", on seuraavassa esitettävistä yhtälöistä paljon hyötyä.

Tarkastellaan funktiota $x = x(y, z)$. Sen differentiaali on

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz. \quad (\text{A.1})$$

Vastaavasti, jos vapaiksi muuttujiksi valitaan x ja z , eli $y = y(x, z)$,

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz. \quad (\text{A.2})$$

Yhtälön (A.2) avulla dx voidaan kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} dx &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \\ &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz. \end{aligned}$$

Viemällä dx - ja dz -termit yhtälön eri puolille saadaan

$$\left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \right] dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz. \quad (\text{A.3})$$

Yhtälössä (A.3) dx :ää ja dz :aa voidaan varioida toisistaan riippumatta, jolloin näiden kertoimet (hakasulkulausekkeet) voidaan asettaa erikseen nolliksi.

Valitaan ensin $dx \neq 0$ ja $dz = 0$. Yhtälöstä (A.3) saadaan

$$1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0$$

eli

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}. \quad (\text{A.4})$$

Valitaan sitten $dx = 0$ ja $dz \neq 0$. Tästä seuraa, että

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0.$$

Jakamalla $(\partial x/\partial z)_y$:llä ja käyttämällä yhtälöä (A.4) saadaan

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (\text{A.5})$$

Tämä tulos tunnetaan myös Eulerin permutaationa.

Olkoon nyt w mielivaltainen funktio ja $x = (y, z)$. Jaetaan yhtälö (A.1) puolittain dw :llä:

$$\frac{dx}{dw} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \frac{dy}{dw} + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \frac{dz}{dw}.$$

Jos oletetaan, että z on vakio eli $dz = 0$, saadaan

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z$$

eli

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{\left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z}{\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_z}. \quad (\text{A.6})$$