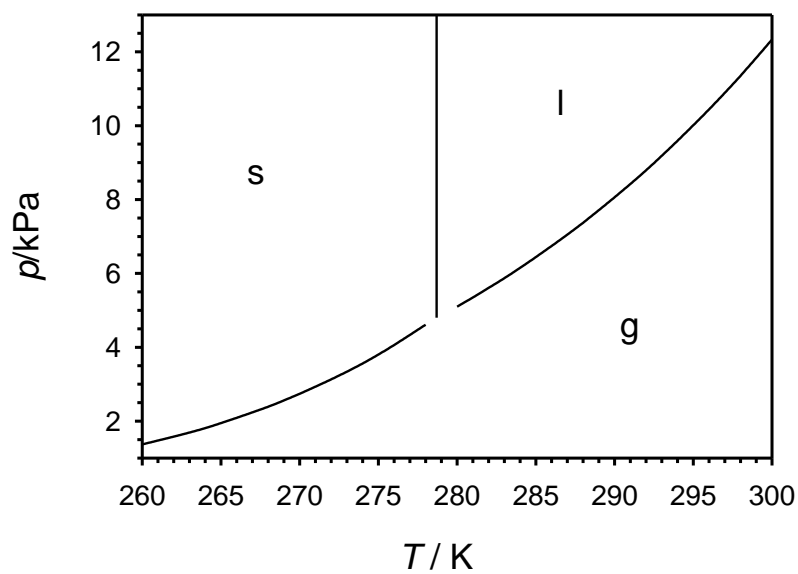


**Jaakko I. Partanen**  
**Lauri J. Partanen**

**Luentomoniste opintojaksoon**  
**BJ80A1000 Kemiallinen termodynamiikka**  
**Osa 1**  
**Kemiallisen termodynamiikan perusteet**



**Lappeenrannan teknillinen yliopisto**  
**Teknillinen tiedekunta**  
**LUT Kemia**  
**Fysikaalisen kemian laboratorio**

UDK 544.3

**Luentomoniste opintojaksoon**  
**BJ80A1000 Kemiallinen termodynamiikka**  
**Osa 1**  
**Kemiallisen termodynamiikan perusteet**

**Jaakko I. Partanen**  
**Lauri J. Partanen**

Lappeenranta 2010

ISBN 978-952-214-952-7  
ISSN 1799-1714

# Sisällysluettelo

<b>0. Taustatiedot</b>	<b>1</b>
0.1 Johdanto	1
0.2 Termodynamiikan peruskäsitteitä	1
0.3 Lämpötila	4
0.4 Koostumusmuutajat	6
0.5 Keskeisimpiä matemaattisia käsitteitä	10
Funktion approksimointi sarjakehitelmällä	11
Osittaisderivaatat	13
Kokonaisdifferentiaali	14
Toiset osittaisderivaatat	16
<b>1. Kaasut</b>	<b>18</b>
1.1 Ideaalikaasu	18
Boylen laki	18
Paineen yksiköt	19
Ideaalikaasulämpötila	20
Ideaalikaasun tilanyhtälö	23
Moolimassan määrittäminen	27
Ideaalikaasuseokset	27
Barometrinen jakaumislaki	28
1.2 Kondensoitujen faasien tilanyhtälö	31
Lämpötilakerroin ja puristuvuus	31
Tilanyhtälön johtaminen	33
1.3 Reaalikaasut	34
Van der Waalsin tilanyhtälö	35
Redlichin ja Kwongin tilanyhtälö	37
Viriaaliyhtälöt	37
Boylen lämpötila	39
Reaalikaasuseoksen tilanyhtälö	41
Kondensoituminen	42
Van der Waalsin kaasun kondensoituminen	44
Vastaavien tilojen periaate	46
Redusoidut tilanyhtälöt	48
Kompressibiliteettitekijädiagrammin käyttö	48
<b>2. Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö</b>	<b>49</b>
2.1 Työn ja lämmön määritelmät	49
Energian yksiköt	51
Työ	51
2.2 Sisäenergia	58
2.3 Entalpia	60
2.4 Lämpökapasiteetti	61
2.5 Joulen ja Joulen-Thomsonin kokeet	67
Joulen koe	67
Joulen ja Thomsonin koe	70
2.6 Adiabaattinen tilanmuutos	74

<b>3. Lämpökemia</b>	<b>77</b>
3.1 Standarditilat	77
3.2 Entalpiasopimukset	78
3.3 Standardireaktioentalpia	81
3.4 Adiabaattinen pommikalorimetri	83
3.5 Reaktion moolisen entalpian ja sisäenergian välinen yhteys	85
3.6 Hessin laki	86
3.7 Standardireaktioentalpian riippuvuus lämpötilasta	87
3.8 Adiabaattinen liekin lämpötila	89
3.9 Sidosentalpia	91
<b>4. Entropia</b>	<b>94</b>
4.1 Tilastollinen tulkinta	94
4.2 Termodynaaminen tulkinta	96
4.3 Entropiamuutosten laskeminen	98
Reversiibeli adiabaattinen tilanmuutos	98
Systeemin kuumentaminen	99
Faasimuutos	100
Ympäristö	101
4.4 Helmholtzin energia ja Gibbsin energia	102
4.5 Aineen standardimoolientropia	106
Standardireaktioentropia	111
4.6 Koostumukseltaan vakiona pysyvän systeemin termodynaamisia yhtälöitä	113
Sisäenergian osittaisderivaatta tilavuuden suhteen vakiolämpötilassa	116
Entalpian osittaisderivaatta paineen suhteen vakiolämpötilassa	118
Lämpökapasiteettien erotus	118
Kaasun tilanmuutoksen tutkiminen viriaaliyhtälön avulla	119
4.7 Ideaalikaasun isoterminen ja isobaarinen sekoittuminen	122
4.8 Kemiallinen potentiaali	124
4.9 Fugasiteetti ja fugasiteettikerroin	127

## 0. Taustatiedot

### 0.1 Johdanto

Termodynamiikka valjastaa lämpötilan ja energian tapaisia arkipäiväisiä käsitteitä fysiikan käyttöön mutta antaa niille tietysti ennen käyttöä tietysti täsmällisen ja syvällisen merkityksen. Termodynamiikan selkärankana on neljä pääsääntöä, joista kolme ensimmäistä määrittelee uuden fysikaalisen suureen. Nämä kolme pääsääntöjen määrittelemää suuretta, lämpötila, sisäenergia ja entropia ovat sitten koko formalismin keskiössä. Termodynamiikka on makroskooppinen tiede, joka lähtien liikkeelle näistä pääsäännöistä pyrkii selittämään systeemin mitattavien ominaisuuksien käyttäytymistä eri tilanteissa. Se ei vaadi mitään mallia systeemin molekyyli-tason rakenteesta. Termodynamiikkaa ei voikaan soveltaa molekyylien suuruusluokkaa oleviin systeemeihin, joten tarkasteltavien systeemien on sisällettävä hyvin suuri määrä molekyyliä – mielellään lähes Avogadron luvun ( $N_0 = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) verran. Tämän monisteen pääpainona on pelkästään tasapainotiloja tutkiva termodynamiikka, joka tunnetaan myös nimellä klassinen termodynamiikka. Irreversiibelien prosessien termodynamiikan tarkastelun kohteita ovat tasapainotilasta poikkeavat systeemit ja niiden siirtymisnopeudet kohti tasapainotilaa.

Tämän luvun alussa on luettelo termodynamiikan keskeisimmistä käsitteistä. Luku alkaa varsinaisesti osaluvusta 0.3, jossa määritellään termodynaaminen systeemi ja tarkastellaan erilaisia systeemin ja ympäristön välisiä rajapintoja. Osaluvussa 0.4 tutustutaan nollanteen pääsääntöön ja syvennytään sen määrittelemään fysikaaliseen suureeseen, lämpötilaan. Koska termodynamiikan kannalta kiinnostavien suureiden muutokset aiheutuvat useimmiten tutujen fysikaalisten suureiden, paineen, tilavuuden, ainemäärien ja lämpötilan muutoksista, on myös kolmesta muusta suureesta lämpötilan lisäksi hankittava syvällinen ymmärrys tämän tieteen opiskelun taustaksi. Näihin suuriin perehdytään osaluvussa 0.5.

Fysikaalisten suureiden esittelyn jälkeen käydään läpi termodynamiikan käyttämisessä tarvittavia matemaattisia työkaluja. Osaluvussa 0.6 kerrataan lukiosta tutut raja-arvon ja derivaatan käsitteet. Uusina työkaluina käsitellään osittaisderivaattoja ja opetellaan muodostamaan kokonaisdifferentiaali. Koska käytännön laskemisessa joudutaan usein yksinkertaistamaan laskuja approksimaatiolla, luvussa perehdytään pääpiirteittäin myös tyypillisimpään funktion approksimointimenetelmään, Taylorin sarjaan. Osaluku 0.7 aloitetaan kertaamalla lukion integraalilaskentaa, jota sitten laajennetaan ottamalla mukaan myös viivaintegraalien käsittely. Tässä luvussa määritellään myös eksaktin differentiaalisen käsite ja kytketään tämä käsite ja tilasuureen määritelmä toisiinsa.

## 0.2 Termodynamiikan peruskäsitteitä

*systeemi (S)*

Systeemi on tarkastelun kohteena oleva maailmankaikkeuden osa.

*ympäristö (Y)*

Ympäristö on maailmankaikkeuden osa, joka ei kuulu systeemiin. Ympäristö koostuu siis kaikesta muusta paitsi systeemistä.

*avoin systeemi*

Systeemi on avoin, jos systeemin ja ympäristön välillä voi tapahtua aineen siirtoa.

*suljettu systeemi*

Systeemi on suljettu, jos aineen siirtoa ei tapahdu ympäristön kanssa.

*eristetty systeemi*

Systeemi on eristetty silloin, kun se ei vuoro vaikuta mitenkään ympäristön kanssa.

*rajapinta*

Rajapinta on maailmankaikkeuden osa, joka erottaa systeemin ympäristöstä.

*läpäisevä rajapinta*

Avoimen systeemin rajapinta kutsutaan läpäiseväksi.

*läpäisemätön rajapinta*

Suljetun systeemin rajapinta on läpäisemätön.

*puoliläpäisevä rajapinta*

Puoliläpäisevä laskee läpi vain tiettyjä aineita. Esimerkkinä puoliläpäisevästä rajapinnasta voidaan pitää solukalvoa.

*jäykkä rajapinta*

Systeemin tilavuuden vakiona säilyttävää rajapintaa kutsutaan jäykäksi.

*liikkuva rajapinta*

Liikkuva rajapinta mahdollistaa systeemin tilavuuden muuttumisen erilaisissa mäntäsystemeissä.

*adiabaattinen ja diaterminen rajapinta*

Rajapinta on adiabaattinen, jos kahta systeemiä yhdistää läpäisemätön rajapinta, eivätkä kummankaan systeemin ominaisuudet muutu, kun ne viedään toistensa yhteyteen. Eristetyn

systemin rajapinta on sekä adiabaattinen että jäykkä. Systemin ominaisuuksien muuttuessa rajapinta on adiabaattisen asemasta diaterminen eli lämpöä johtava.

#### *tasapaino*

Eristetty systeemi on tasapainotilassa, jos sen ominaisuudet eivät riipu ajasta. Eristämätön systeemi on tasapainotilassa, jos (1) sen ominaisuudet eivät riipu ajasta ja jos (2) systeemin erottaminen ympäristöstä ei aiheuta muutoksia systeemin ominaisuuksissa.

#### *stationaaritila*

Systeemi on stationaaritilassa, jos sen ominaisuudet eivät riipu ajasta, mutta systeemin erottaminen ympäristöstä aiheuttaa muutoksia sen ominaisuuksissa. Esimerkkinä voidaan ajatella rautasauvaa, jonka toinen pää on lämpötilassa  $T_1$  ja toinen lämpötilassa  $T_2$  olevassa termostaatissa (vakio­lämpötilalähde). Se saavuttaa pitkän ajan kuluttua stationaaritilan, jos  $T_1 \neq T_2$ .

#### *mekaaninen tasapaino*

Mekaaninen tasapaino on tila, jossa systeemin mihinkään osaan ei vaikuta tasoittumattomia voimia.

#### *materiaalitasapaino*

Materiaalitasapainossa systeemin minkään osan koostumus ei riipu ajasta.

#### *terminen tasapaino*

Jos kaksi mielivaltaista systeemin osaa yhdistetään diatermisellä rajapinnalla ja jos kummassakaan osassa ei havaita muutoksia, systeemi on termisessä tasapainossa.

#### *termodynaamiset suureet*

Tiettyjä systeemin makroskooppisia ominaisuuksia kutsutaan termodynaamisiksi suureiksi. Tällaisia ovat esimerkiksi koostumus, tilavuus, paine, lämpötila, sisäenergia ja entropia.

#### *ekstensiivisuuret (ekstensiivinen ominaisuus)*

Ekstensiivisuureen arvo on sama kuin sen arvojen summa systeemin eri osissa. Esimerkiksi tilavuus ja entalpia ovat ekstensiivisuureita. Systemin kokoa kuvaavat suureet ovat ekstensiivisuureita. Tyypillisiä tällaisia suureita ovat massa ja ainemäärä.

#### *intensiivisuuret (intensiivinen ominaisuus)*

Intensiivisuureen arvo ei riipu systeemin koosta eli systeemin rakenneosien lukumäärästä. Systemin kokoa kuvataan usein massana tai ainemääränä. Esimerkiksi lämpötila, paine ja tiheys ovat intensiivisuureita. Kahden ekstensiivisuureen suhde on aina intensiivisuure.

*homogeeninen systeemi*

Homogeenisissä systeemissä jokaisella intensiivisuurella on kaikkialla systeemin sisällä vakioarvo.

*faasi*

Epähomogeenisen systeemin homogeenista osaa kutsutaan faasiksi.

*heterogeeninen systeemi*

Kahdesta tai useammasta faasista koostuva systeemi on heterogeeninen.

*jatkuva systeemi*

Jatkuvassa systeemissä jokin intensiivinen ominaisuus muuttuu asteittain ajan ja/tai paikan funktiona. Maan pinnalta ylöspäin otettu ilmapatsas on esimerkki jatkuvasta systeemistä. Siinä gravitaatiokentästä johtuen paine, tiheys ja eri aineiden konsentraatiot vähenevät patsasta ylöspäin noustessa.

*termodynaaminen tila*

Jos kahden systeemin intensiivisuurella on sama arvo, systeemit ovat samassa termodynaamisessa tilassa. Systeemistä riippuen tilan selvittämiseksi on määritettävä mittauksin tietty minimimäärä systeemin suureita. Kaikki muut termodynaamiset ominaisuudet pystytään sen jälkeen selvittämään termodynamiikan teoriasta seuraavien yhtälöiden avulla.

*tilamuuttuja*

Tilamuuttuja on pelkästään systeemin tilasta riippuva suure. Tilamuuttuja ei riipu tavasta, jolla määrättyyn tilaan on tultu.

**0.3 Systeemi ja sen rajapinnat**

Termodynamiikassa maailmankaikkeus jaetaan kahteen osaan: *systeemiin* ja systeemiin kuulumattomaan osaan eli *ympäristöön*. Systeemi on se osa maailmankaikkeutta, joka on tarkastelun kohteena. Esimerkkinä voi olla kuutiometri ilmaa 10 m korkeudessa tai retkeilijän kannolle nostama termospullo. Ainoan varsinaisen rajoituksen systeemin valinnalle asettaa se, että kaikki termodynamiikan tulokset ovat luonteeltaan tilastollisia ja ovat siten voimassa vain riittävän suurissa (eli makroskooppisissa) systeemeissä. Vaikka ympäristö määritelmän mukaan pitää sisällään kaiken systeemiin kuulumattoman aineen, lähes aina riittää ympäristöä koskevissa tarkasteluissa ottaa huomioon vain systeemin välitön läheisyys.



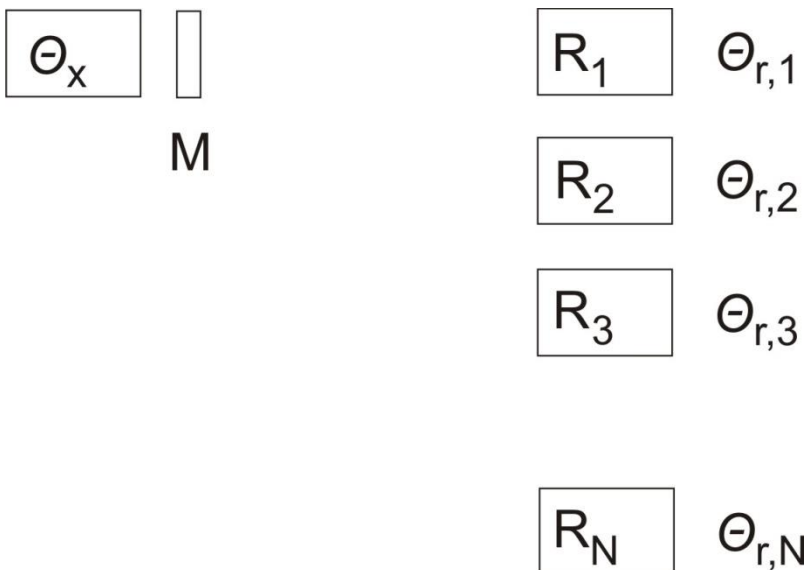
Systeemin erottaa ympäristöstä rajapinta, jonka ominaisuuksilla on tärkeä merkitys tutkittaessa systeemin ja ympäristön välisiä vuorovaikutuksia. Ilmakuution tapauksessa ilmaa pääsee virtaamaan kuviteltujen rajapintojen läpi, joten kuutio muodostaa *avoimen systeemin*. Ilmakuutio saadaan *suljetuksi systeemiksi*, jos siihen laitetaan ilmaa läpäisemättömät seinät. Termospullon kuoressa metallilevyjen välinen tyhjiö estää lämmön siirtymisen systeemiksi tulkitun pullon sisällön ja sen ympäristön välillä. Tällaisessa systeemissä rajapintaa, joka ei siis päästä lämpöä lainkaan läpi, kutsutaan *adiabaattiseksi*. Tavallisen virvoitusjuomapullon tapauksessa lämpöä pääsee läpi ja rajapinta on siten diaterminen. Kolmas jaottelu vuorovaikutusten kuvaamisessa perustuu seinien liikkuvuuteen. Jos rajapinta on jäykkä, niin se ei liiku ja systeemin tilavuus pysyy vakiona. Liikkuva rajapinta taas mahdollistaa systeemin tilavuuden muuttumisen ja sellainen on esimerkiksi kumisessa ilmapallossa, jonka tilavuus riippuu systeemin ja ympäristön paine-erosta. Eristetty systeemi on ääritapaus, jossa systeemi ei vuorovaikuta lainkaan ympäristön kanssa. Eristetyn systeemin rajapinnat ovat siten adiabaattisia ja jäykkiä. Maailmankaikkeus itsessään muodostaa esimerkin eristystä systeemistä.

## 0.4 Lämpötila

Lämpötilan mittaamisen mahdollistaa termodynamiikan nollas pääsääntö:

*Jos systeemi A on termisessä tasapainossa systeemien B ja C kanssa, B ja C ovat termisessä tasapainossa myös keskenään.*

Nollannen pääsäännön sisältöä havainnollistaa kuva 0.1. Tämän pääsäännön mukaan kahden systeemin ollessa termisessä tasapainossa on olemassa jokin tähän tilaan liittyvä ominaisuus, jolla on molemmissa sama arvo. Tätä ominaisuutta kutsutaan lämpötilaksi. Lämpötilan mittaamisperiaatetta valaisee alla oleva kuva 0.2:



**Kuva 0.2** Lämpötilan mittaaminen nollannen pääsäännön perusteella hypoteettisia vertailutermostaattia  $R_i$  käyttäen. Peräkkäisten termostaattien lämpötilat eroavat toisistaan infinitesimaalisen vähän.

Tehtävänä on määrittää termostaatin X lämpötila  $\theta_x$ , kun tunnetaan periaatteessa äärettömän monta eri lämpötiloissa  $\theta_{r,i}$  olevaa vertailutermostaattia R. Mittaus etenee seuraavasti: Mittari M viedään lämpöyhteyteen X:n kanssa, jolloin termisen tasapainon asetuttua sen lämpötila on  $\theta_x$ . Tällaisena M viedään  $R_1$ :n kanssa lämpöyhteyteen. Jos M:n ominaisuudet eivät muutu, päätellään 0. pääsäännön perusteella M:n ja  $R_1$ :n olevan termisessä tasapainossa. Tällöin systeemien lämpötilat ovat samat, eli  $\theta_x = \theta_{r,1}$ . Tämä johtuu siitä, että koska M on termisessä tasapainossa sekä X:n että  $R_1$ :n kanssa, niin kaksi viimeksi mainittua systeemiä ovat termisessä tasapainossa keskenään. Jos mittarin ominaisuudet muuttuvat, M ja  $R_1$  eivät ole keskenään termisessä tasapainossa eivätkä niiden lämpötilatkaan ole samat. Tällöin mittari viedään uudelleen lämpöyhteyteen X:n kanssa ja samalla tavoin edeten systeemistä toiseen etsitään sellainen  $R_k$ , että  $\theta_x = \theta_{r,k}$ .

Käytännössä lämpötila voidaan määrittellä jonkin aineen ominaisuuksiin perustuen. Kokeellisesti on havaittu ja teoreettisesti on vahvistettu, että yhden komponentin systeemin tilan määrää kaksi riippumatonta muuttujaa, jos systeemin massa ei muutu. Valitaan riippuvaksi muuttujaksi lämpötila  $\theta$  ja riippumattomiksi muuttujiksi tilavuus  $V$  ja paine  $p$ . Tällöin on siis voimassa seuraava funktionaalinen riippuvuus:

$$\theta = f(V, p)$$

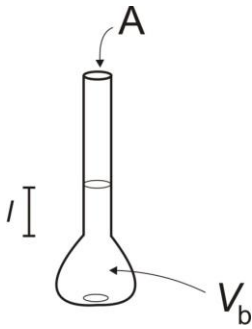
Kiinnittämällä paine vielä arvoon  $p^0$  (= 101 kPa) saadaan yhtälö

$$\theta = f(V, p^0) = g(V)$$

Mitataan siis lämpötilaa jonkin tarkasteltavan aineen tilavuuden muutoksiin perustuen vakioaineessa. Funktiomuoto  $g$  on vapaasti valittavissa sillä tavalla, että jokaista  $V$ :n arvoa vastaa yksikäsitteinen  $\theta$ :n arvo. Funktiomuodoksi valitaan yksinkertaisin mahdollinen eli lineaarinen riippuvuus

$$\theta = aV + b$$

Aineeksi kannattaa nyt valita nestemäinen elohopea, jonka lämpölaajenemisen tiedetään jo etukäteen olevan hyvin lineaarista. Vakiot  $a$  ja  $b$  määritetään siten, että tutkittaville lämpötiloille tulee mielekkäitä arvoja, jotka vastaavat yleisesti käytettyjen lämpötila-asteikkojen arvoja. Lukematarkkuuden parantamiseksi tehdään mittarista alla olevan kuvan 0.3 mukainen.



**Kuva 0.3** Elohopealämpömittari

Merkitään aläsäiliön tilavuutta  $V_b$ :llä, Hg-pylvään korkeutta kapillaarissa  $l$ :llä ja kapillaarin poikkipinta-alaa  $A$ :lla. Tällöin

$$\theta = aV + b = a(V_b + lA) + b = aAl + aV_b + b = cl + d$$

missä on käytetty merkintöjä  $c = aA$  ja  $d = aV_b + b$ . Asettamalla alkuehdoiksi

$$\theta = 0 \text{ veden jäätymispisteessä, jossa Hg-patsaan korkeus on } l_0.$$

$$\theta = 100 \text{ veden höyrystymispisteessä, jossa Hg-patsaan korkeus on } l_{100}.$$

saadaan vakiot  $c$  ja  $d$  määritettyä:

$$\begin{cases} 0 = cl_0 + d \\ 100 = cl_{100} + d \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} c = \frac{100}{l_{100} - l_0} \\ d = -\frac{100l_0}{l_{100} - l_0} \end{cases}$$

Täten elohopeamittarin lukemasta  $l$  voidaan laskea lukemiin  $l_{100}$  ja  $l_0$  perustuen  $\theta$  kaavasta

$$\theta = \frac{100}{l_{100} - l_0} (l - l_0)$$

Vaikka nollannen pääsäännön määrittelemä lämpötila ei termodynamiikan näkökulmasta tarvitse mikrotason tulkintaa, se voidaan kytkeä systeemin molekyylin energiatilojen miehityslukuihin Boltzmannin lain kautta. Yleisesti ottaen makroskooppisessa systeemissä molekyylien terminen liike aiheuttaa sen, että hiukkaset eivät ole alimmilla energiatiloillaan vaan lämpötilan kasvaessa yhä suurempi osa molekyyleistä löytyy perustilaa korkeammilta energiatiloilta. Yksinkertaisimmassa tapauksessa kahden energiatilan  $i$  ja  $j$  miehityssuhde  $N_i/N_j$  saadaan Boltzmannin laista

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{kT}\right) \quad (0.1)$$

missä esimerkiksi  $E_i$  on tilan  $i$  energia,  $k$  on Boltzmannin vakio ( $= R/N_0$ ) ja  $T$  on absoluuttinen lämpötila. Boltzmannin vakio muuttaa kelvinyksiköissä annetun lämpötilan energian yksiköksi ja tätä lämpöliike-energiaa sitten jakautumislaissa verrataan tilojen energiaeroon.

## 0.5 Paine

Tarkastellaan astiaan suljettua kaasunäytettä, jonka tiedetään olevan mekaanisessa tasapainossa. Törmätessään astian seinään jokainen kaasumolekyyli aiheuttaa pienen hetkellisen voiman. Kun hiukkasia on hyvin suuri määrä (makroskooppinen määrä), seinään kohdistuva keskimääräinen kokonaisvoima on lähes vakio ja tätä voimaa pinta-alayksikköä kohti kutsutaan kaasun paineeksi. Paineen SI-yksikkö on pascal. Sen symboli on Pa ja  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$ . Toinen usein käytetty yksikkö on elohopeamillimetri, jonka tunnus on joko mmHg tai Torr. Torria käytetään, koska se luettavissa suoraan elohopeamanometrista, josta kaavakuva on esitetty kuvassa 0.4. Pascalin ja torrin välinen yhteys voidaan selvittää seuraavasti:

Jos Hg-patsaan korkeus on  $h$  ja sen poikkipinta-ala on  $A$ , se aiheuttaa meren pinnalla paineen

$$p = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{\rho g V}{A} = \frac{\rho g h A}{A} = \rho g h$$

Lämpötilassa 273,15 K ja paineessa 101,325 kPa elohopean tiheys ( $\rho$ ) on  $13,5951 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ja maan vetovoiman kiihtyvyys ( $g$ ) meren pinnalla on  $980,665 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$ . Näin ollen 1 mmHg:n aiheuttama paine on

$$p = 13\,595,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 9,80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot 0,001 \text{ m} = 133,322 \text{ Pa} \\ \Rightarrow 1 \text{ mmHg} = 133,322 \text{ Pa} \quad (0.2)$$

Normaalioloissa elohopean tiheys ei riipu merkittävästi lämpötilasta tai paineesta, joten saatua muuntosuhdetta on mahdollista käyttää muissakin olosuhteissa. Kolmas tärkeä paineen yksikkö on ilmakehä, jonka tunnus on atm ja muuntosuhde on seuraava:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 101\,325 \text{ Pa} \quad (0.3)$$

Ilmanpainetta mitataan myös SI-järjestelmän mukaisella yksiköllä, baareina. Tähän yksikköön liittyy muuntokaava:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad (0.4)$$

## 0.6 Koostumusmuuttujat

Systeemin koostumus voidaan esittää ilmoittamalla jokaisen sen sisältämän aineen eli komponentin  $i$  massa tai ainemäärä. Monesti on kuitenkin tarkoituksenmukaisempaa käyttää koostumukseen liittyviä intensiivisuureita: mooliosuuksia, massaosuuksia, molaalisuuksia tai konsentraatioita. Homogeenista nestesysteemiä kutsutaan liuokseksi ja homogeenista kiintoainesysteemiä kiinteäksi liuokseksi. Jos liuoksessa on selvä valtakomponentti A, sitä kutsutaan liuottimeksi. Muut komponentit tällöin ovat liuenneita aineita  $i$ . Tässä opintomonisteessa ne kaavat, joissa on lihavoitu kaavanumero, ovat muistettaviksi tarkoitettuja kaavoja.

Ainemäärä,  $n$

Yhden moolin ainemäärä sisältää Avogadron luvun  $N_o (= 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})$  ilmoittaman lukumäärän alkeisyksiköitä. Yhden moolin ainemäärän massa on moolimassa  $M$  (yksikössä  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Jos komponentin  $i$  massa on  $w_i$ , niin pätee

$$M_i = \frac{w_i}{n_i} \quad (0.5)$$

Mooliosuus,  $x$

Komponentin  $i$  mooliosuus  $x_i$  määritellään kaavalla

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} \quad (0.6)$$

missä  $n_t$  on systeemin kokonaisainemäärä. Laskemalla systeemin mooliosuuksien summa, saadaan

$$\sum_i x_i = \sum_i \frac{n_i}{n_t} = \frac{1}{n_t} \sum_i n_i = \frac{n_t}{n_t} = 1$$

Molaalisuus,  $m$

Liuoksissa komponentin  $i$  molaalisuus  $m_i$  määritellään kaavalla

$$m_i = \frac{n_i}{w_A} \quad (0.7)$$

missä  $w_A$  on liuottimen massa kilogrammoina.

Konsentraatio,  $c$

Komponentin  $i$  konsentraatio  $c_i$  on määritellään kaavalla

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (0.8)$$

missä  $V$  on systeemin tilavuus kuutiodesimetreinä.

Analyttisessä kemiassa liuosten koostumusta kuvataan konsentraatiolla (tai vanhahtavasti molaarisuuksilla), koska liuosten tilavuuksia on helppo mitata. Tilavuuden lämpölaajenemisesta johtuen konsentraatio riippuu lämpötilasta. Tarkassa työskentelyssä molaalisuuden käyttäminen on edullisempaa, koska se ei riipu lämpötilasta.

### Esimerkki 0.1

Hopeanitraatin vesiliuoksen tiheys on  $1,1080 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , kun liuoksen suolan painosuus on  $0,1200$ . Mikä on tässä liuoksessa  $\text{AgNO}_3$ :n mooliosuus, konsentraatio ja molaalisuus?

Ratkaisu:

Merkitään  $A \equiv \text{H}_2\text{O}$  ja  $B \equiv \text{AgNO}_3$ .  $M_A = 18,015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ja  $M_B = 169,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Koska mooliosuus, konsentraatio ja molaalisuus ovat kaikki intensiivisuureita, voidaan rajoittua tutkimaan näytettä, jonka massa on esimerkiksi  $100 \text{ g}$ . Tässä näytteessä on  $12,00 \text{ g}$  hopeanitraattia ja  $88,00 \text{ g}$  vettä.

$$n_A = \frac{w_A}{M_A} = \frac{88,00 \text{ g}}{18,015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,885 \text{ mol}$$

$$n_B = \frac{w_B}{M_B} = \frac{12,00 \text{ g}}{169,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,07064 \text{ mol}$$

$$n_t = n_A + n_B = 4,885 \text{ mol} + 0,071 \text{ mol} = 4,956 \text{ mol}$$

Näin ollen

$$x_B = \frac{n_B}{n_t} = \frac{0,07064 \text{ mol}}{4,956 \text{ mol}} = 0,0143$$

$$m_B = \frac{n_B}{w_A} = \frac{0,07064 \text{ mol}}{0,088 \text{ kg}} = 0,8027 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$V = \frac{w}{\rho} = \frac{100 \text{ g}}{1,1080 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 90,25 \text{ cm}^3$$

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{0,07064 \text{ mol}}{0,09025 \text{ dm}^3} = 0,7827 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

## Esimerkki 0.2

Osoita, että hyvin laimeissa vesiliuoksissa konsentraatio- ja molaalisuuskaala lukuarvoiltaan lähes yhtyvät.

Ratkaisu:

$$\rho \approx \rho_A \approx 1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}, \text{ ja } M_A = 0,018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{\rho(x_i n_t)}{w_t} \approx \frac{\rho x_i n_A}{M_A n_A} = \frac{\rho x_i}{M_A} = \frac{1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot x_i}{0,018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 55,6 \cdot x_i \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$m_i = \frac{n_i}{w_A} = \frac{x_i n_t}{M_A n_A} \approx \frac{x_i n_A}{M_A n_A} = \frac{x_i}{M_A} = \frac{x_i}{0,018 \text{ kg mol}^{-1}} = 55,6 \cdot x_i \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Lukuarvot ovat siis samat.

## 0.7 Keskeisimpiä matemaattisia käsitteitä

Matematiikka on fysikaalisen kemian ja muiden eksaktien luonnontieteiden kieli. Sen perusteiden hyvä hallinta on välttämätön edellytys asioiden täsmälliselle ja oikealle ymmärtämiselle. Tässä osiossa kerrataan usean muuttujan funktioiden differentiaalilaskennan pääkohtia.

### Funktion approksimointi sarjakehitelmällä

Kuten lukiokursseilta tiedetään, funktion ensimmäinen derivaatta pisteessä  $x_0$  vastaa tähän pisteeseen piirretyn tangentin kulmakerrointa. Ainakin lähellä pistettä  $x_0$  voidaan tämän pisteen kautta kulkevaa tangenttisuoraa käyttää funktion approksimointiin. Approksimaatiomenetelmässä funktiota arvioidaan tällöin yhtälöllä

$$f(x) \approx f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) \quad (0.9)$$

kun  $x$  on lähellä  $x_0$ :n lähellä. Tämän approksimaation antama arvio on kuitenkin karkea ja sen voidaan olettaa toimivan tarkasti vain kapealla välillä  $x_0$ :n ympäristössä. Tämän menetelmän soveltuvuusalueutta voidaan usein laajentaa huomattavasti lisäämällä yhtälön (0.6) oikealle puolelle toisen kertaluvun termi eli

$$f(x) \approx f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x - x_0)^2$$

missä  $2!$  tarkoittaa kahden kertomaa eli on  $1 \times 2$ . Samalla tavoin menettelemällä voidaan oikealle puolelle lisätä näitä korkeampien kertalukujen termejä, kunnes saatu sarja approksimoi funktiota koko funktion määrittelyalueella. Näin on saatu aikaiseksi seuraava Taylorin sarja:

$$\begin{aligned} f(x) &= f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x - x_0)^2 + \frac{f'''(x_0)}{3!}(x - x_0)^3 + \dots \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(x_0)}{k!} (x - x_0)^k \end{aligned} \quad (0.10)$$

Summakaavassa  $f^{(k)}(x_0)$  on tutkittavan funktion  $k$ :s derivaatta pisteessä  $x_0$  ja määritelmän mukaan  $0! = 1$ . Jotta Taylorin sarja on olemassa, funktion on oltava äärettömän monta kertaa derivoituva. Tämän ehdon täyttää esimerkiksi eksponenttifunktio ja kertalukua  $n$  oleva polynomi.

Muodostetusta Taylorin sarjan määritelmästä on luonnollisesti hyötyä vain, jos yhtälössä (0.7) oleva sarja suppenee. Lähes aina on löydettävissä sellainen avoin väli  $(x_0 - r, x_0 + r)$ , jonka sisällä kyseinen sarja suppenee ( $r > 0$ ) ja tavallisesti suppenemisarve on määritettävissä muodostetusta Taylorin sarjasta. Usein Taylorin sarjoista on käytössä niin sanottu McLaurinin sarja, jossa Taylorin sarjan kehityspisteeksi on valittu  $x_0 = 0$ :

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(0)}{k!} x^k \quad (0.11)$$

#### Esimerkki 0.4

Muodosta funktion  $f(x) = e^x$  McLaurinin sarja.

Ratkaisu:

Funktio  $f(x)$  on selvästi äärettömän monta kertaa derivoituva ja derivaatat ovat samoja:

$$f^{(1)}(x) = f^{(2)}(x) = \dots = f^{(k)}(x) = e^x$$

Kun sijoitetaan tämä yhtälöön (0.8), saadaan kaava

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^0}{k!} x^k = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$$

Auki kirjoitettuna saatu sarja on siis muotoa

$$f(x) = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \dots$$



Nimittäjässä olevasta kertomasta  $k!$  seuraa, että tämä sarja suppenee kaikilla reaaliluvuilla  $x$ .

### Esimerkki 0.5

Taylorin sarjaa voidaan käyttää myös vaikeiden raja-arvojen ratkaisemiseen. Määritä raja-arvo

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x^2 - x^2}{x^4(1 - \cos x)}$$

Ratkaisu:

Muodostetaan McLaurinin kehitelmät funktioista  $g(x) = \sin x$  ja  $h(x) = \cos x$ :

$$g(x) = \sin x = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 - \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k+1)!} x^{2k+1}$$

$$h(x) = \cos x = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 - \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k)!} x^{2k}$$

Nämä kehitelmät pätevät kaikilla reaaliluvuilla. Sijoittamalla funktion  $g(x)$  kehitelmään muuttujaksi  $x^2$  saadaan nyt hyödyllistä muotoa oleva yhtälö

$$g(x^2) = \sin x^2 = x^2 - \frac{1}{3!}x^6 + \frac{1}{5!}x^{10} - \dots$$

Sijoitetaan tämä yhtälö ja  $h(x)$ :n yhtälö alkuperäiseen raja-arvolausekkeeseen:

$$\frac{\sin x^2 - x^2}{x^4(1 - \cos x)} = \frac{x^2 - \frac{1}{3!}x^6 + \frac{1}{5!}x^{10} - \dots - x^2}{x^4 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 - \dots \right) \right]} =$$

$$\frac{-\frac{1}{3!}x^6 + \frac{1}{5!}x^{10} - \dots}{\frac{1}{2!}x^6 - \frac{1}{4!}x^8 + \dots} = \frac{-\frac{1}{3!} + \frac{1}{5!}x^4 - \dots}{\frac{1}{2!} - \frac{1}{4!}x^2 + \dots}$$

Kun  $x$  lähenee nollaa, niin yhtälön viimeinen termi lähenee arvoa

$$\frac{-\frac{1}{6}}{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{3}$$

### Osittaisderivaatat

Yhden muuttujan funktion  $f$  derivaatta pisteessä  $x$  määritellään seuraavan erotusosamäärän raja-arvona:

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (0.12)$$

Vastaavasti voidaan määritellä kahden muuttujan funktiolle  $g = g(x, y)$  pisteessä  $(x, y)$  osittaisderivaatat  $(\partial g / \partial x)_y$  ja  $(\partial g / \partial y)_x$  muuttajien  $x$  ja  $y$  suhteen seuraavasti:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{g(x+h, y) - g(x, y)}{h} \quad (0.13)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{g(x, y+k) - g(x, y)}{k} \quad (0.14)$$

Useamman muuttujan funktion osittaisderivaatat määritellään analogisesti. Koska kaavojen (0.9) ja (0.10) sekä (0.9) ja (0.11) määritelmät ovat samanlaisia, osittaisderivaatta voidaan muodostaa derivoimalla tutkittavaa funktiota tarkasteltavan muuttujan suhteen samojen sääntöjen mukaan kuin yhden muuttujan funktion tapauksessa pitäen muita muuttujia vakioina.

#### Esimerkki 0.6

Etsi funktion  $z = z(x, y, u) = x^2y^3 + e^{yxu}$  osittaisderivaatat  $(\partial z / \partial x)_{y,u}$ ,  $(\partial z / \partial y)_{x,u}$  ja  $(\partial z / \partial u)_{x,y}$ .

Ratkaisu:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y,u} = 2xy^3 + yue^{yxu}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x,u} = 3x^2y^2 + xue^{yxu}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_{x,y} = xye^{yxu}$$

## Kokonaisdifferentiaali

Tarkastellaan kahden muuttujan funktiota  $f = f(x, y)$ . Jos  $x$  muuttuu määrän  $dx$  ja  $y$  pysyy vakiona, funktion arvo muuttuu määrän  $(\partial f / \partial x)_y dx$ . Jos taas  $y$  muuttuu määrän  $dy$  ja  $x$  pysyy vakiona, funktion arvo muuttuu määrän  $(\partial f / \partial y)_x dy$ . Osittaisderivaatat  $(\partial f / \partial x)_y$  ja  $(\partial f / \partial y)_x$  voidaan tulkita herkkyysskertoimiksi: ne kertovat, kuinka paljon pieni muutos argumentin arvossa muuttaa itse funktion arvoa. Niinpä, jos  $x$  muuttuu arvoon  $x + dx$  ja  $y$  arvoon  $y + dy$ , funktion arvo muuttuu määrän

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \quad (0.12)$$

missä  $df$  on funktion  $f(x, y)$  kokonaisdifferentiaali. Tarkasteltaessa useamman muuttujan funktiota  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  kokonaisdifferentiaali määritellään yhtälön (0.12) kanssa analogisesti yhtälöllä

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_{i \neq 1}} dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{x_{i \neq 2}} dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)_{x_{i \neq n}} dx_n \quad (0.13)$$

### Esimerkki 0.7

Lieriön säde on yksi metri ja korkeus kolme metriä. Miten paljon sen tilavuus muuttuu, jos sädettä ja korkeutta kasvatetaan 1 cm verran?

Ratkaisu:

$$V = V(r, h) \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_h dr + \left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_r dh$$

Koska muutokset  $\Delta r$  ja  $\Delta h$  ovat pieniä, voidaan ajatella, että niiden muutosten aikana  $(\partial V / \partial r)_h$  ja  $(\partial V / \partial h)_r$  pysyvät vakiona, joten

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_h \Delta r + \left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_r \Delta h$$

Nyt

$$V = \pi hr^2 \Rightarrow (\partial V / \partial r)_h = 2\pi hr \text{ ja } (\partial V / \partial h)_r = \pi r^2 \Rightarrow$$

$$\Delta V = 2\pi hr \Delta r + \pi r^2 \Delta h = 2\pi \cdot 1 \text{ m} \cdot 3 \text{ m} \cdot 0,01 \text{ m} + \pi \cdot (1 \text{ m})^2 \cdot 0,01 \text{ m}$$

$$= 0,2199 \text{ m}^3$$

Oikea arvo  $0,2215 \text{ m}^3$  on lähellä saatua.

Kokonaisdifferentiaalın avulla voidaan kätevästi johtaa muutamia keskeisiä osittaisderivaattojen laskusääntöjä: Aloitetaan tarkastelemalla kahden muuttujan funktiota  $f(x, y)$ . Yhtälön (0.12) mukaan funktion kokonaisdifferentiaali on

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

Jos oletetaan, että prosessissa vain  $x$  muuttuu ja  $y$  pysyy vakiona,  $dy = 0$  ja

$$df_y = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx_y$$

Jakamalla yhtälö puolittain tekijällä  $df_y$ :

$$1 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \frac{dx_y}{df_y} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y} \quad (0.14)$$

Tämä on ensimmäinen tärkeä osittaisderivaattayhtälö. Toiseen tärkeään yhtälöön päädytään olettamalla kokonaisdifferentiaaliyhtälössä

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

$f$ :n pysyvän vakiona. Koska  $f$  ei muutu,  $df = 0$  ja esitetty kokonaisdifferentiaali tulee silloin muotoon

$$0 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx_f + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy_f$$

Jakamalla yhtälö puolittain tekijällä  $dx_f$  saadaan osittaisderivaattayhtälö

$$0 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \frac{dx_f}{dx_f} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \frac{dy_f}{dx_f} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_f$$

josta saadaan toinen tärkeä osittaisderivaattayhtälö

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_f = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x} \quad (0.15)$$

Viimeinen osittaisderivaattayhtälö saadaan tarkastelemalla osittaisderivaatan määritelmää esimerkiksi muuttujan  $x$  suhteen. Osittaisderivaatta on toisinaan helpompi ratkaista jonkin muun muuttujan  $u$  suhteen kuin muuttujan  $x$  suhteen. Tällöin seuraa kaava

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{du_y}{du_y}\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_y \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \quad (0.16)$$

jota kutsutaan derivoinnin ketjusäännöksi.

Termodynamiikassa näiden kolmen yhtälön avulla on usein mahdollista muokata abstraktilta vaikuttava osittaisderivaatta mitattavien suureiden funktioksi. Yhtälöitä on turha opetella ulkoa, koska kaikki kolme yhtälöä on helppo palauttaa mieleen läpi käydyltä tavalla.

### Toiset osittaisderivaatat

Tarkastellaan funktiota  $f = f(x, y)$ . Erotusosamäärän raja-arvolla voidaan määritellä analogisesti myös toiset osittaisderivaatat:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_y$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_x$$

Jos nämä toiset osittaisderivaatat ovat lisäksi jatkuvia funktioita, niin ristikkäin otetuille osittaisderivaatoille on voimassa kaava

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x \quad (0.17)$$

eli sekaderivaatan muodostamisessa osittaisderivoitijärjestyksellä ei ole merkitystä. Jos funktion  $f$ , jonka differentiaali on esitetty kaavassa (0.12), sekaderivaatoille on voimassa yhtälö (0.17), sanotaan, että  $df$  on eksakti differentiaali. Termodynamiikassa lähes kaikkien tilamuuttujina yleisesti käytettyjen ekstensiivisuureiden differentiaalit ovat eksakteja.

#### Esimerkki 0.8

Osoita, että kaava (0.17) on voimassa funktiolle  $f = f(x, y) = x^2y^3 + e^{yx}$

Ratkaisu:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2xy^3 + ye^{yx} \text{ ja } \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 3x^2y^2 + xe^{yx}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial x}(3x^2y^2 + xe^{yx})\right]_y = 6xy^2 + xye^{yx} + e^{yx}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial y}(2xy^3 + ye^{yx})\right]_x = 6xy^2 + xye^{yx} + e^{yx}$$

joten sekaderivaatat ovat samoja.

# 1. Kaasut

## 1.1 Ideaalikaasu

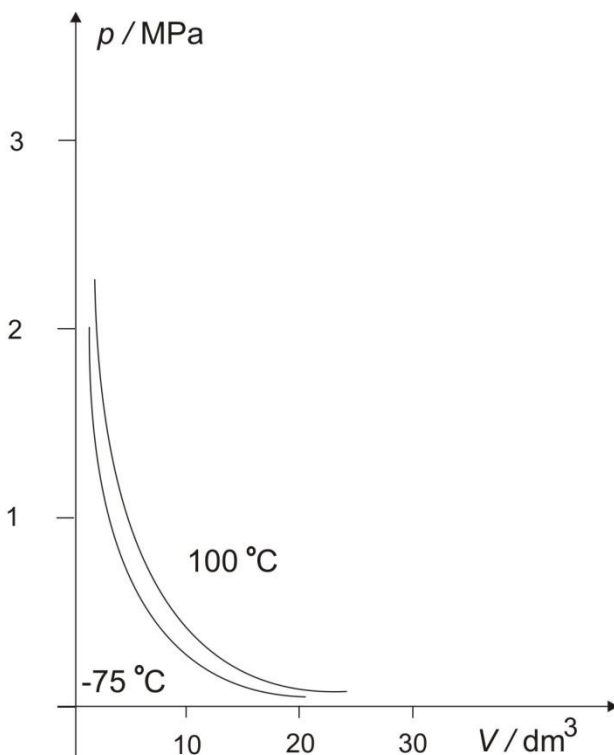
Alhaisissa paineissa kaasut käyttäytyvät kaikkia muita olomuotoja yksinkertaisemmin. Tästä syystä termodynamiikan tuloksia on helpointa soveltaa ensi vaiheessa niihin. Tärkeää on myös, että painetta alennettaessa kaikki kaasut noudattavat samaa tilanyhtälöä, jolle on annettu nimeksi ideaalikaasun tilanyhtälö. Tämä tilanyhtälö on löydetty kokeellisten havaintojen perusteella.

### Boylen laki

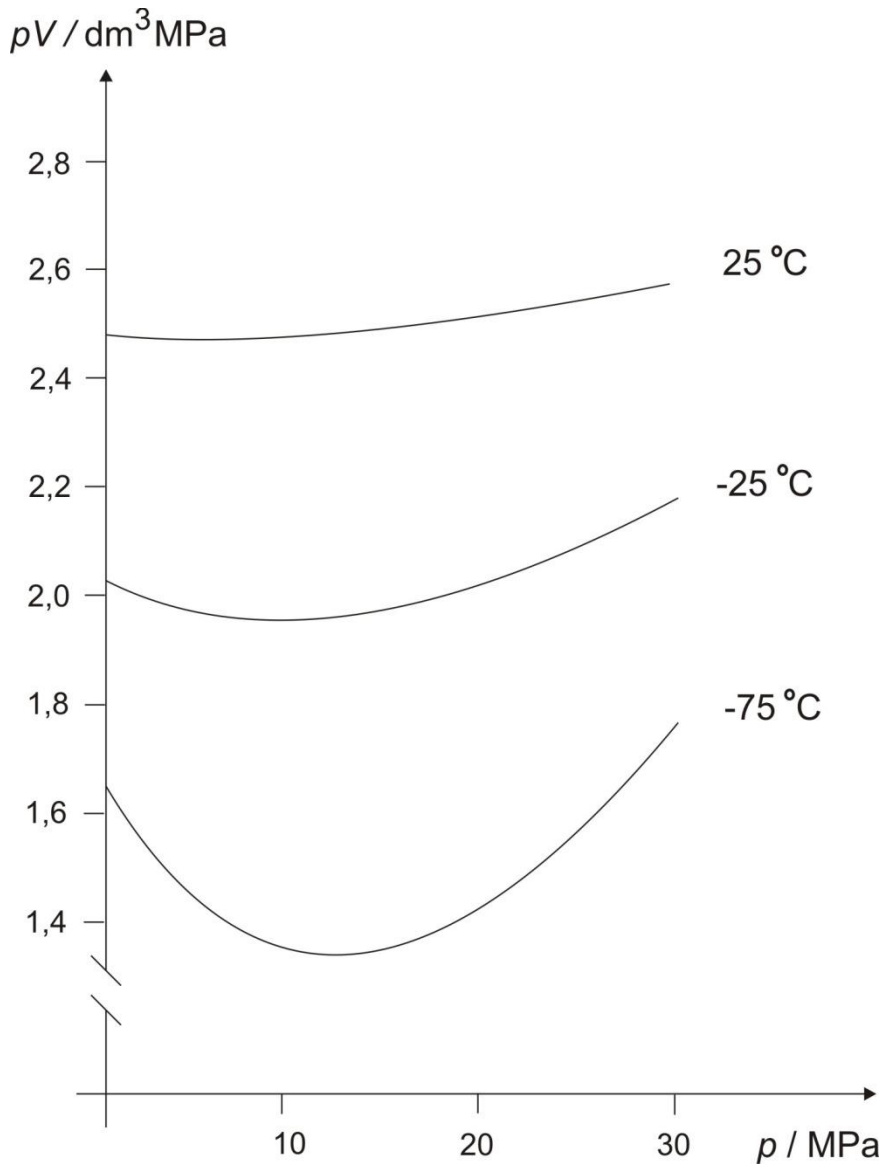
Vakiolämpötilassa tietyn kaasumassan paine on kääntäen verrannollinen tilavuuteen, eli matemaattisesti

$$p = \frac{k}{V} \quad (1.1)$$

missä  $k$  on jokin vakio. Kuvassa 1.1 on esitetty typen paine tilavuuden funktiona kahdessa eri lämpötilassa ja kuvassa 1.2 paineen ja tilavuuden tulo kolmessa eri lämpötilassa paineen funktiona.



**Kuva 1.1** Typen paine tilavuuden funktiona, kun typen massa on 28 g ja lämpötila vakio.



**Kuva 1.2** Typen paineen ja tilavuuden tulo paineen funktiona, kun typen massa on 28 g ja lämpötila vakio.

Kuvan 1.2 perusteella reaaliikaasut noudattavat alhaisissa paineissa ja korkeissa lämpötiloissa parhaiten Boylen lakia.

### Ideaaliikaasulämpötila

Kuvassa 1.3 on esitetty, miten tietyn kaasumassan tilavuus riippuu vakiopaineessa esimerkiksi elohopeamittarilla mitatusta lämpötilasta ( $\theta/^\circ\text{C}$ ). Esimerkkikaasuna on jälleen typpi. Kuvasta nähdään, että riippuvuus on lähes lineaarista, joten

$$V = a\theta + b \quad (1.2)$$

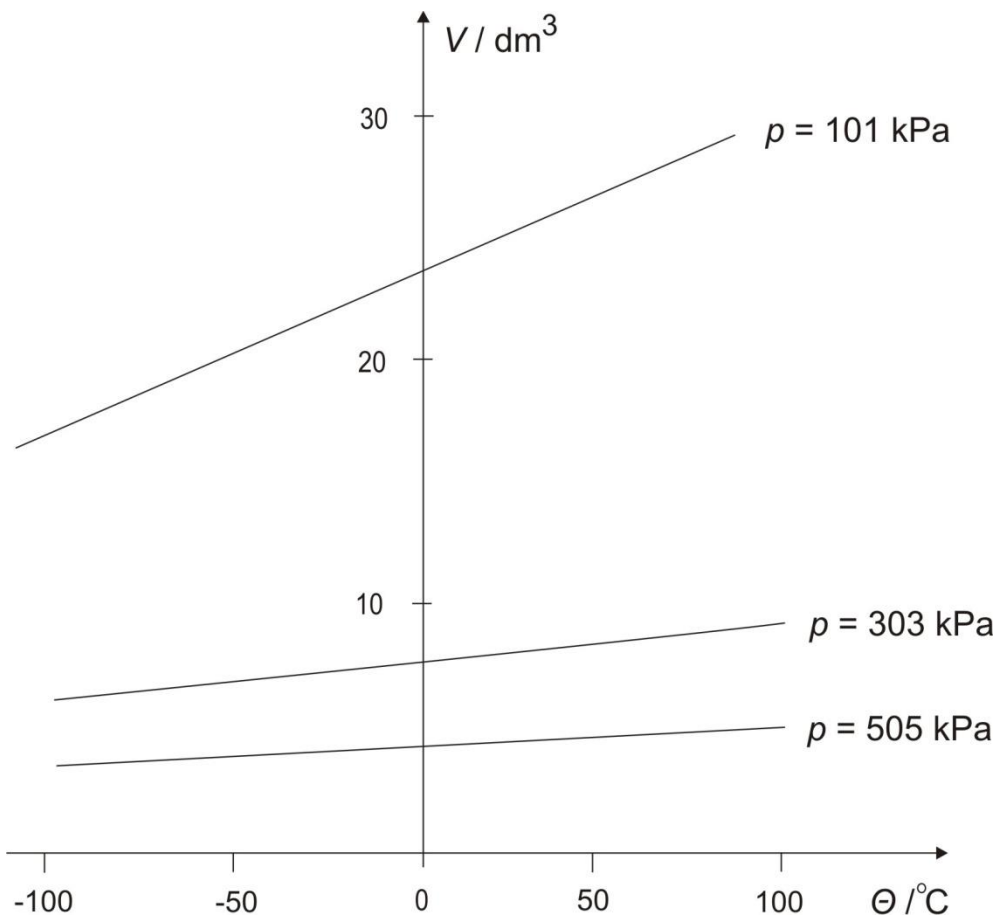
missä vakiot  $a$  ja  $b$  eivät riipu lämpötilasta. Muutetaan tämä suoran yhtälö toiseen muotoon. Kun  $\theta = 0^\circ\text{C}$ ,



$$b = V(\theta = 0 \text{ } ^\circ\text{C}) = V_0 \Rightarrow V = V_0 + a\theta = V_0 \left(1 + \frac{a}{V_0} \theta\right) = V_0(1 + A\theta) \quad (1.3)$$

Suurilla paineilla eri kaasut poikkeavat eri tavoin tästä kaavasta. Kuitenkin paineen laskiessa kaikki kaasut poikkeavat siitä samalla tavalla. Niille saadaan myös sama vakion  $A$  arvo, jos kaasun ainemäärä on sama. Tämän perusteella määritellään elohopean lämpölaajenemiseen perustuvaa lämpötila-asteikkoa yleisempi ideaalikaasulämpötila-asteikko  $\tau$  kaavalla

$$\tau = \frac{1}{B} \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{V}{V_{\text{ref}}} - 1 \right) \quad (1.4)$$



**Kuva 1.3** Typen tilavuus lämpötilan funktiona, kun typen massa on 28 g ja paine vakio.

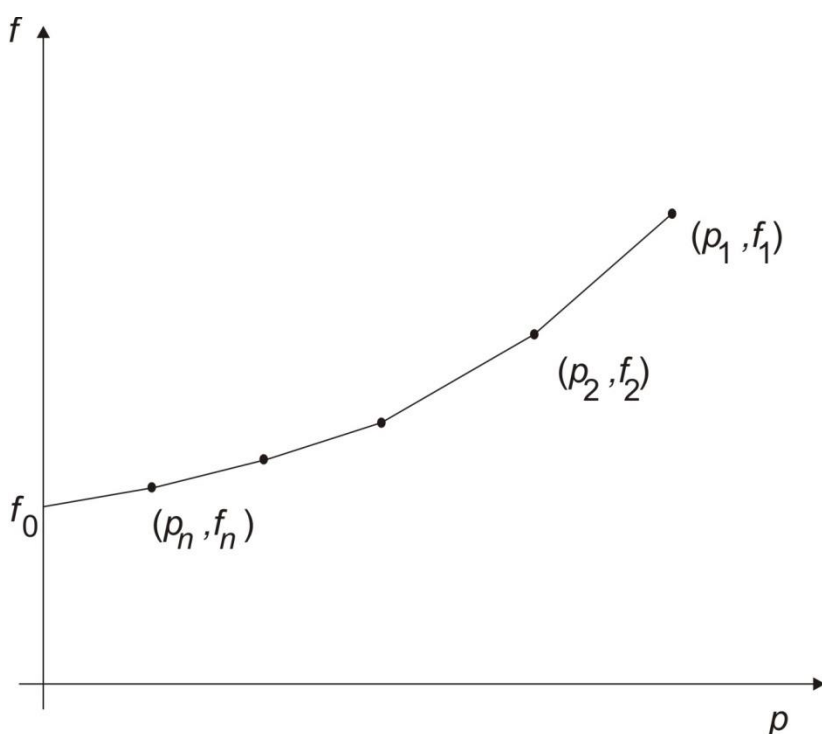
missä  $B$  on vakio ja  $V_{\text{ref}}$  kaasun tilavuus vertailulämpötilassa. Jos valitaan, että  $\theta_{\text{ref}} = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ , jolloin  $V_{\text{ref}} = V_0$ , niin  $B$  on sama kuin  $A$  kaavassa (1.6).

Kaavaa (1.4) hyväksikäyttäen lämpötila  $\tau$  voidaan määrittää seuraavasti: Asetetaan kaasun paine arvoon  $p_1$  ja viedään kaasu tällaisena lämpöyhteyteen näytteen kanssa, jonka lämpötila  $\tau$  halutaan määrittää. Tasapainon asetuttua mitataan kaasun tilavuus  $V_1$ . Sitten kaasu viedään lämpöyhteyteen

vertailulämpötilassa olevan termostaatin kanssa ja mitataan  $V_{\text{ref}}$ . Molempien mittausten aikana paine on siis  $p_1$ . Näistä mittauksista lasketaan suurelle  $f = (V/V_{\text{ref}}) - 1$  arvo  $f_1 = (V_1/V_{\text{ref}}) - 1 = f(p_1)$ . Tämän jälkeen muutetaan paine arvoon  $p_2$  ja määritetään samalla tavalla  $f_2 = f(p_2)$ . Näin saadaan sarja arvovastaavuuksia

$$(p_1, f_1), (p_2, f_2), \dots, (p_n, f_n)$$

Suureen  $f$  raja-arvo nollapaineessa ( $= f_0$ ) löydetään piirtämällä  $f(p)$  paineen funktiona ja ekstrapoloimalla saatu kuvaaja  $f$ :n arvoon, jossa  $p = 0$ . Lämpötila  $\tau$  voidaan laskea kaavasta  $\tau = f_0/B$ . Ekstrapolointi on esitetty kuvassa 1.4.



**Kuva 1.4** Yhtälön (1.7) graafinen ekstrapolointi ideaalikaasuasteikon lämpötilan  $\tau$  määrittämiseksi.

Vakiot  $V_{\text{ref}}$  ja  $B$  kannattaa valita mahdollisimman järkevästi seuraavalla tavalla. Tämä lämpötila-asteikko  $\tau$  ennustaa, että kun  $V \rightarrow 0$ , niin  $\tau \rightarrow -1/B$ . Koska alhaisempaa lämpötilaa kuin  $\tau(V = 0)$  ei voi olla, kannattaa tälle lämpötilalle valita arvo 0, jolloin kaikki muut lämpötilat ovat positiivisia. Periaatteessa tämä alhaisin lämpötila voidaan nähdä myös kuvan 1.3 suorista, jotka leikkaavat  $x$ -akselin tässä lämpötilassa (ei näy kuvassa). Kuitenkin todellisilla kaasuilla nesteytyminen ja kiinteytyminen estävät tämän absoluuttisen nollapisteen tarkan määrittämisen. Pelkästään positiivisia lämpötila-arvoja sisältävää skaalaa kutsutaan absoluuttiseksi ideaalikaasulämpötila-asteikoksi ja tällöin lämpötilalle  $T$  on voimassa

$$T = \tau - \left(-\frac{1}{B}\right) = \tau + \frac{1}{B} = \frac{1}{B} \left[ \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{V}{V_{\text{ref}}} - 1 \right) \right] + \frac{1}{B} = \frac{1}{B} \left[ \lim_{p \rightarrow 0} \frac{V}{V_{\text{ref}}} \right] - \frac{1}{B} + \frac{1}{B} = \frac{1}{B} \lim_{p \rightarrow 0} \frac{V}{V_{\text{ref}}}$$

Siis

$$T = \frac{1}{B} \lim_{p \rightarrow 0} \frac{V}{V_{\text{ref}}} \quad (1.5)$$

Kaavaa (1.8) voidaan käyttää yleisesti lämpötilan mittaamiseen sopimalla jollekin systeemille, jonka lämpötila pysyy vakioarvossa, jokin lämpötila-arvo. Tällaiseksi systeemiksi on kansainvälisellä sopimuksella valittu veden kolmoispiste, jossa kaikki kolme veden olomuotoa ovat keskenään tasapainossa. Valittu systeemi säilyttää vakiolämpötilan ja -paineen niin kauan, kuin siinä on mukana jokaista tasapainoon  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  osallistuvaa olomuotoa. Veden kolmoispisteelle on tehty sopimus

$$T(\text{kolmoispiste}) = T(\text{trippelipiste}) = T_{\text{tr}} = 273,16 \text{ K} \quad (1.6)$$

Lämpötilan yksikkö on sopimuksen mukaan kelvin (K). Koska veden kolmoispiste  $T_{\text{tr}}$  on valittu vertailupisteeksi,

$$T_{\text{ref}} = T_{\text{tr}} = 273,16 \text{ K} = \frac{1}{B} \lim_{p \rightarrow 0} \frac{V_{\text{ref}}}{V_{\text{ref}}} = \frac{1}{B}$$

Lämpötilan  $T$  määrittelee siis täysin yhtälö

$$T = (273,16 \text{ K}) \lim_{p \rightarrow 0} \frac{V}{V_{\text{ref}}} \quad (1.7)$$

Tästä eteenpäin lämpötilana käytetään kaavalla (1.7) määriteltyä lämpötilaa. Ennen  $T$ -skaalan käyttöönottoa yleisesti käytössä oli Celsiusuksen lämpötila-asteikko  $t$ , joka perustui veden jäätymispisteen ja höyrystymispisteen lämpötiloihin paineessa 101,325 kPa. Jäätymispisteessä vallitsee tasapaino  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  ja lämpötila on 0 °C. Höyrystymispisteessä taas vallitsee tasapaino  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  ja lämpötila oli 100 °C.  $T$ - ja  $t$ -skaalan lämpötilojen väliseksi yhteydeksi on nykyisin sovittu kaava

$$\frac{t}{^\circ\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273,15 \quad (1.8)$$

Sopimus johtaa hiukan muuttuneisiin arvoihin veden jäätymispisteen ja höyrystymispisteen lämpötiloissa. Nykykäsityksen mukaan koetulosten perusteella  $t(\text{jäätymispiste}) = (0,000 \pm 0,0001)^\circ\text{C}$  ja  $t(\text{höyrystymispiste}) = 99,975^\circ\text{C}$ .

**Ideaalikaasun tilanyhtälö**

Koska painetta alennettaessa kaikki kaasut alkavat käyttäytyä samalla tavalla, kaasujen mallina voidaan käyttää sellaista kaasua, joka noudattaa tätä rajakäyttäytymistä kaikilla painearvoilla. Kaavojen (1.1) ja (1.10) perusteella tälle kaasulle, joka määritellään ideaalikaasuksi, on voimassa

$$pV = \text{vakio} = k_1 \quad (1.9)$$

kun  $T$  ja  $m$  ovat vakioita ja

$$\frac{V}{T} = \text{vakio} = k_2 \quad (1.10)$$

kun  $p$  ja  $m$  ovat vakioita. Näiden tulosten yhdistämiseksi tarkastellaan tietylle kaasumassalle tilanmuutosta

$$(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$$

Oletetaan tämän muutoksen tapahtuvan seuraavasti kahdessa vaiheessa:

$$(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_a, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$$

missä  $V_a$  on välitilan tilavuus, jonka määräävät lämpötila  $T_1$  ja paine  $p_2$ . Ensimmäisessä vaiheessa lämpötila on vakio (arvossa  $T_1$ ) eli prosessi on isoterminen, joten kaavan (1.9) mukaan

$$p_1 V_1 = p_2 V_a \Leftrightarrow V_a = \frac{p_1 V_1}{p_2}$$

Toisessa vaiheessa paine on vakio (arvossa  $p_2$ ) eli prosessi on isobaarinen, joten käyttämällä kaavaa (1.13) saadaan

$$\frac{V_a}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Leftrightarrow V_a = \frac{T_1 V_2}{T_2}$$

Merkitsemällä saadut  $V_a$ :n lausekkeet yhtä suuriksi saadaan

$$\frac{T_1 V_2}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{p_2} \Leftrightarrow \frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$$

Täten

$$\frac{pV}{T} = \text{vakio} = C_1 \quad (1.11)$$

missä  $C_1$  on ainoastaan kaasun massasta riippuva vakio. Jos kaasun massa muuttuu vakiolämpötilassa ja -paineessa, sen tilavuus muuttuu massaan verrannollisesti, joten

$$\frac{V}{m} = \text{vakio} = C_2 \quad (1.12)$$

Haetaan yleiselle tilanmuutokselle

$$(p_1, V_1, T_1, m_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2, m_2)$$

tilanyhtälö ajattelemalla muutoksen tapahtuvan kahdessa vaiheessa:

$$(p_1, V_1, T_1, m_1) \rightarrow (p_2, V_b, T_2, m_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2, m_2)$$

missä  $V_b$  on välitilan tilavuus. Kaavoista (1.11) ja (1.12) seuraa, että

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_b}{T_2} \Leftrightarrow V_b = \frac{p_1 V_1 T_2}{p_2 T_1}$$

ja että

$$\frac{V_b}{m_1} = \frac{V_2}{m_2} \Leftrightarrow V_b = \frac{m_1 V_2}{m_2}$$

Tilanyhtälö tulee näin ollen muotoon

$$\frac{pV}{mT} = \text{vakio} = C \quad (1.13)$$

Kaavassa (1.13) vakio  $C$  on kaasukohtainen. Yleisempään kaavaan päästään, kun muuttujaksi otetaan ainemäärä  $n$ :

$$\frac{pV}{mT} = \frac{pV}{nMT} = C \Leftrightarrow \frac{pV}{nT} = CM = \text{vakio} = R \quad (1.14)$$

missä  $M$  on kaasun moolimassa. Kokeellisesti on havaittu, että paineen ja lämpötilan ollessa vakioita sama ainemäärä eri kaasuja miehittää alhaisissa paineissa saman tilavuuden. Oletetaan, että ideaalikaasulle tämä väite pitää paikkansa kaikilla paineilla. Tästä seuraa, että vakio  $R$  on kaasusta riippumaton ja sitä kutsutaan yleiseksi kaasuvakioksi. Kaava (1.17) esitetään usein muodossa

$$pV = nRT \quad (1.15)$$

joka on ideaalikaasun tilanyhtälö. Todellisille kaasuille eli reaalikaasuille se on rajalaki

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV = nRT \quad (1.16)$$

Kaavat (1.15) ja (1.16) ovat käyttökelpoisia vasta, kun kaasuvakio  $R$  tunnetaan. Sen määrittämistä kaavan (1.16) avulla kuvaa esimerkki 1.1. Nykypäivän arvo kaasuvakiolle on

$$R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (1.17)$$

### Esimerkki 1.1

Happinäytteelle, jonka massa on 1,000 g, on mitattu lämpötilassa 273,15 K eri paineissa  $p$  alla olevassa taulukossa esitettyjä tilavuuksia  $V$ .

$p / \text{kPa}$	25,33	50,66	75,99	101,3
$V / \text{dm}^3$	2,8013	1,4003	0,93335	0,69998

Määritä kaasuvakion  $R$  tarkka arvo.

Ratkaisu:

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV = nRT \Leftrightarrow \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{pV}{nT} \right) = R$$

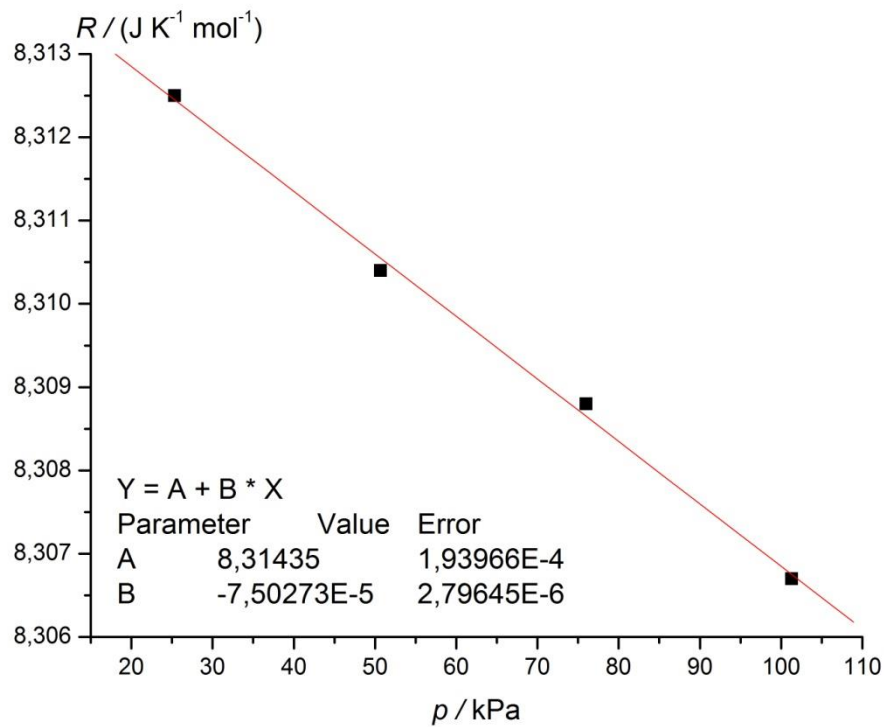
Yhtälön (1.17) mukaan siis piirretään suure  $pV/(nT)$  paineen funktiona ja ekstrapoloidaan suureen arvo nollapaineeseen. Tästä leikkauskohdasta y-akselin kanssa saadaan sitten kaasuvakion  $R$  arvo. Ensimmäiseen pisteeseen liittyvät laskut ovat seuraavat:

$$\frac{p_1 V_1}{nT} = \frac{25330 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 0,0028013 \text{ m}^3}{\frac{1 \text{ g}}{31,999 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 273,15 \text{ K}} = 8,3125 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Samalla tavalla saadaan seuraava taulukko

$p / \text{kPa}$	25,33	50,66	75,99	101,3
$pVn^{-1}T^{-1}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	8,3125	8,3104	8,3088	8,3067

Ekstrapolointi on esitetty kuvassa 1.5, jonka perusteella  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



**Kuva 1.5** Kaasuvakion  $R$  määrittäminen hapen perusteella laskuesimerkin 1.1 aineistosta.

### Moolimassan määrittäminen

Reaalikaasun moolimassa on mahdollista määrittää kaavan (1.16) avulla

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV = nRT \Leftrightarrow \lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV}{n} = RT \Leftrightarrow \lim_{p \rightarrow 0} \frac{pVM}{m} = RT \Leftrightarrow \lim_{p \rightarrow 0} \frac{pM}{\rho} = RT \Leftrightarrow \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\rho}{p} = \frac{RT}{M}$$

Mittaamalla vakio- $T$ -tilassa kaasun tiheyksiä eri paineissa ja laskemalla näistä tuloksista eri paineissa suurelle  $\rho/p$  arvoja löydetään lopulta ekstrapoloimalla raja-arvo (katso esimerkki 1.1)

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\rho}{p} = A$$

minkä jälkeen moolimassa voidaan ratkaista kaavasta

$$M = RT/A$$

### Ideaalikaasuseokset

Ideaalikaasuseoksissa kaasun kokonaispaine

$$p = \frac{n_t RT}{V} \tag{1.18}$$

missä  $n_t$  on kaasuseoksen kokonaisainemäärä. Tällaisessa seoksessa komponentin  $i$  osapaine  $p_i$  määritellään kaavalla

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1.19)$$

Näistä lähtökohdista päätellään Daltonin laki:

$$p = \frac{n_t RT}{V} = \frac{RT}{V} \cdot \sum_i n_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \sum_i p_i \quad (1.20)$$

eli kokonaispaine on osapaineiden summa. Myöhemmin osoitetaan, että kaasujen osapaineet ovat fysikaalisesti mielekkäitä suureita, jotka liittyvät komponentin paineeseen seoksessa samalla tavalla kuin paine liittyy puhtaaseen kaasuun. Kaavasta (1.19) seuraa, että

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{x_i n_t RT}{V} = x_i \left( \frac{n_t RT}{V} \right) = x_i p \quad (1.21)$$

joten osapaine lasketaan kertomalla mooliosuus ja kokonaispaine.

### Esimerkki 1.2

Yksi mooli typpikaasua ja kolme moolia vetykaasua ruiskutetaan astiaan, jonka tilavuus on  $10 \text{ dm}^3$  ja lämpötila  $298 \text{ K}$ . Laske seoksen osapaineet, kokonaispaine ja keskimääräinen moolimassa.

Ratkaisu:

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_t} = \frac{1}{4} = 0,25 \text{ ja } x_{\text{H}_2} = 0,75$$

$$p_t = \frac{n_t RT}{V} = \frac{4 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{0,01 \text{ m}^3} = 991 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{H}_2} = 0,75 \cdot 991 \text{ kPa} = 743 \text{ kPa} \text{ \& } p_{\text{N}_2} = 248 \text{ kPa}$$

Keskimääräinen moolimassa:

$$\begin{aligned} M_{\text{avg}} &= \frac{w}{n_t} = \frac{(n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2})}{n_t} = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} \\ &= (0,25 \cdot 28 + 0,75 \cdot 2) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



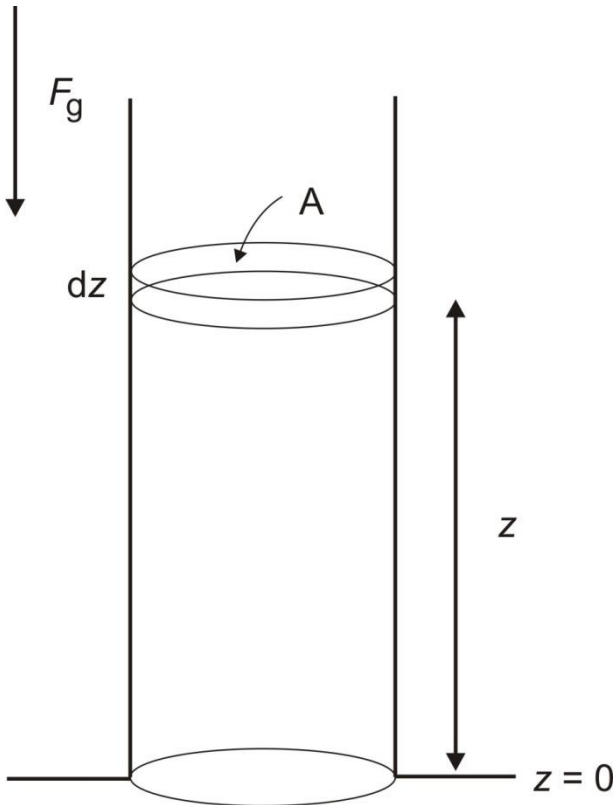
### Barometrinen jakaumalaki

Maan vetovoimakentän takia ilmanpaine ilmakehässä riippuu etäisyydestä maanpinnasta. Tämä riippuvuus löydetään tarkastelemalla kuvassa 1.6 esitettyä ilmapylvästä. Tilavuusalkioon  $dV = A dz$  vaikuttaa alhaalla voima  $F(z)$  ja ylhäältä voima  $F(z + dz)$ . Mekaanisessa tasapainossa korkeudella  $z$  olevaan alkion alareunaan ei vaikuta nettovoimaa. Tähän tasoon kohdistuu mainittujen voimien lisäksi myös alkion massasta  $dw$  aiheutuva voima  $G = gdw$ . Näin ollen

$$F(z + dz) + gdw = F(z)$$

Korkeudella  $z$  vaikuttaa paine  $p$  ja korkeudella  $z + dz$  paine  $p + dp$ . Koska  $F(z) = pA$  ja  $dw = \rho Adz$ ,

$$(p + dp)A + g\rho Adz = pA \Leftrightarrow dp = -g\rho dz \quad (1.22)$$



**Kuva 1.6** Barometrinen jakaumislakia määrittäessä käytettävä ilmapylväs.

Jos  $i$  on joku ilmakehän komponenttikaasu,  $dp = \sum_i dp_i$  ja

$$\rho = \frac{dw}{dV} = \sum_i \frac{dw_i}{dV} = \sum_i \frac{p_i M_i}{RT}$$

joten kaavan (1.22) mukaan

$$\sum_i dp_i = - \left( \sum_i \frac{p_i M_i}{RT} \right) \cdot g dz = - \sum_i \frac{g p_i M_i dz}{RT}$$

Koska  $p_i$ :t ovat toisistaan riippumattomia, on kaikille  $i$  voimassa

$$\begin{aligned} dp_i = - \frac{g p_i M_i dz}{RT} &\Leftrightarrow \frac{dp_i}{p_i} = - \frac{g M_i dz}{RT} \Rightarrow \int_{p_{i,1}}^{p_{i,2}} \frac{dp_i}{p_i} = - \int_{z_1}^{z_2} \frac{g M_i dz}{RT} \Leftrightarrow \ln \frac{p_{i,2}}{p_{i,1}} = - \frac{g M_i}{R} \int_{z_1}^{z_2} \frac{dz}{T} \\ &\Leftrightarrow p_{i,2} = p_{i,1} \exp \left[ - \frac{g M_i}{R} \int_{z_1}^{z_2} \frac{dz}{T(z)} \right] \end{aligned} \quad (1.23)$$

missä funktion  $T(z)$  kuvaa lämpötilan riippuvuutta etäisyydestä maan pinnasta. Kaavasta (1.23) voidaan laskea osapaine  $p_{i,2}$  millä tahansa korkeudella  $z_2$ , jos tunnetaan osapaine  $p_{i,1}$  korkeudella  $z_1$  ja ilmakehän lämpötilaprofiili  $T = T(z)$ . On esitetty, että ilmakehän lämpötila laskee usein noin 0,5 °C sadan metrin nousua kohti. Jos ilmakehä oletetaan isotermiseksi ja jos  $z_1 = 0$  (maan pinta) ja  $p_{i,1} = p_{i,0}$  (osapaine maanpinnalla) sekä  $z_2 = z$  ja  $p_{i,2} = p_i$ , saadaan lauseke

$$p_i = p_{i,0} \exp \left[ - \frac{g z M_i}{RT} \right] \quad (1.24)$$

jota kutsutaan ilmakehän barometriseksi jakautumislaiaksi.

### Esimerkki 1.3

Ilman koostumuksen tiedetään olevan maan pinnalla 21 tilavuusprosenttia happea ja 79 tilavuusprosenttia typpeä ja paineen 101 kPa. Laske ilmanpaine ja koostumus 5 km korkeudessa, jos ilmakehän lämpötila on kaikkialla 298 K.

Ratkaisu:

Käytettäessä tilavuusosuuksia koostumusmuuttujina ajatellaan jokaisen komponentin paineen olevan sama kuin seoksen kokonaispaineen ja tällöin komponentti miehittää tilavuusosuuden ilmoittaman osan tilavuudesta. Jos komponentin  $i$  tilavuusosuus on  $x_{V,i}$ , niin

$$x_{V,i} = \frac{V_i}{V} = \frac{\frac{n_i RT}{p}}{\frac{n_t RT}{p}} = \frac{n_i}{n_t} = x_i$$

joten tilavuusosuudet suhtautuvat kuten mooliosuudet. Tässä tehtävässä  $p_0(\text{N}_2) = 0,79 \cdot 101 \text{ kPa} = 79,79 \text{ kPa}$  ja  $p_0(\text{O}_2) = 0,21 \cdot 101 \text{ kPa} = 21,21 \text{ kPa}$ .

Kaavan (1.24) perusteella

$$\begin{aligned} p(\text{N}_2) &= p_0(\text{N}_2) \exp\left[-\frac{gzM(\text{N}_2)}{RT}\right] \\ &= 79,79 \text{ kPa} \cdot \exp\left[-\frac{9,81 \text{ m s}^{-2} \cdot 5000 \text{ m} \cdot 0,028 \text{ kg mol}^{-1}}{8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right] = 45,8 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$p(\text{O}_2) = 21,21 \text{ kPa} \cdot \exp\left[-\frac{9,81 \cdot 5000 \cdot 0,032}{8,314 \cdot 298}\right] = 11,3 \text{ kPa}$$

$$p = p(\text{N}_2) + p(\text{O}_2) = 45,8 \text{ kPa} + 11,3 \text{ kPa} = 57,1 \text{ kPa}$$

$$x_V(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)}{p} = \frac{45,8 \text{ kPa}}{57,1 \text{ kPa}} = 0,802$$

$$x_V(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)}{p} = \frac{11,3 \text{ kPa}}{57,1 \text{ kPa}} = 0,198$$

## 1.2 Kondensoitujen faasien tilanyhtälö

### Lämpötilakerroin ja isoterminen puristuvuus

Termodynamiikassa voidaan jonkin suureen  $z$  muutos laskea tutkittavalle tilanmuutokselle integroimalla kokonaisdifferentiaalin  $dz$  lauseke, mikäli tunnetaan siinä esiintyvät osittaisderivaatat. Monissa tapauksissa nämä osittaisderivaatat pystytään selvittämään mittaamalla. Herkkyyskertoimina näillä osittaisderivaatoilla on siis yleistä merkitystä, joten koetulokset usein kiteytetään niihin. Joskus on edullisempaa esittää koetulokset funktiona osittaisderivaatoista, koska saadun funktion arvo on tällöin melko riippumaton käytetyistä muuttujista. Valitsemalla esimerkiksi tilavuus lämpötilan ja paineen funktioksi, eli  $V = V(T, p)$ , tilavuuden kokonaisdifferentiaali on yhtälön (0.12) mukaan muotoa

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (1.25)$$

Funktio  $\alpha$ , jota kutsutaan tilavuuden lämpötilakerroimeksi, määritellään kaavalla

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.26)$$

Funktio  $\kappa$ , jota kutsutaan isotermiseksi puristuvuudeksi, määritellään taas kaavalla

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.27)$$

Paineen lisääminen pienentää aina tilavuutta, joten kun  $dp > 0$ , niin  $dV < 0$ . Tästä seuraa, että  $\kappa$  on positiivinen kaikille aineille. Nesteille ja kiinteille aineille  $\alpha$  ja  $\kappa$  riippuvat vain vähän paineesta ja lämpötilasta. Ne voidaan tulkita tilavuuden muutoksen suhteelliseksi herkkyyskertoimeksi joko lämpötilalle ( $\alpha$ ) tai paineelle ( $\kappa$ ). Ideaalikaasulle

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left[ \frac{\partial \left( \frac{nRT}{p} \right)}{\partial T} \right]_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T} \quad (1.28)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left[ \frac{\partial \left( \frac{nRT}{p} \right)}{\partial p} \right]_T = -\frac{1}{V} \cdot \left( -\frac{nRT}{p^2} \right) = \frac{1}{p} \quad (1.29)$$

Normaalioloissa kaasuille  $\alpha \cong 0,003 \text{ K}^{-1}$  ja  $\kappa \cong 1 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ . Nesteille normaalisti  $\alpha \in [0,001 \text{ K}^{-1}; 0,003 \text{ K}^{-1}]$  ja  $\kappa \cong 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ . Kiinteille aineille taas  $\alpha \in [10^{-5} \text{ K}^{-1}; 10^{-4} \text{ K}^{-1}]$  ja  $\kappa \in [10^{-12} \text{ Pa}^{-1}; 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}]$ . Näistä arvoista nähdään eräs käytännön kannalta erittäin tärkeä tulos: *koska  $\kappa$  on kahden viimeksi mainitun olomuodon tapauksessa hyvin pieni, niin nesteitä ja kiinteitä aineita pidetään usein puristumattomina.*

#### Esimerkki 1.4

Veden tiheys riippuu lämpötilasta ja paineesta alla olevan taulukon mukaan.

$t / ^\circ\text{C}$	$p / \text{kPa}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
25	101	0,997044
26	101	0,996783
25	202	0,997092

Arvioi normaalioloissa veden  $\alpha$  ja  $\kappa$ .

Ratkaisu:

Oletetaan veden massaksi  $a$  g.

$$V(t = 25 \text{ } ^\circ\text{C}, p = 101 \text{ kPa}) = V(25; 101) = \frac{a}{0,997044} \text{ cm}^3 = 1,002965 a \text{ cm}^3$$

$$V(26; 101) = \frac{a}{0,996783} \text{ cm}^3 = 1,003227 a \text{ cm}^3$$

$$V(25; 202) = \frac{a}{0,997092} \text{ cm}^3 = 1,002916 a \text{ cm}^3$$

Koska tutkittavat lämpötila- ja paineväli ovat pieniä, määritelmän (0.10) perusteella osittaisderivaatta voidaan laskea suoraan erotusten avulla. Tilavuusarvona laskussa on oikeinta käyttää keskimääräistä tilavuutta  $V_{\text{avg}}$ .

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V_{\text{avg}}} \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_p$$

$$= \frac{1}{\frac{1,002965 + 1,003227}{2}} \cdot \frac{1,003227 - 1,002965}{1 \text{ K}} = 0,00026 \text{ K}^{-1}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{V_{\text{avg}}} \left( \frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_T$$

$$= \frac{1}{\frac{1,002965 + 1,002916}{2}} \cdot \frac{1,002916 - 1,002965}{101 \cdot 10^3 \text{ kPa}} = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$$

### Esimerkki 1.5

Jäykkä astia on täytetty täysin nestemäisellä 101 kPa paineessa ja 25 °C lämpötilassa olevalla vedellä. Jos lämpötila kohotetaan arvoon 30 °C, niin mikä paine edellisen tehtävän tulosten perusteella vallitsee astiassa?

Ratkaisu:

Koska astia on jäykkä, niin tilavuus ei muutu ja  $dV = 0$ .

$$V = V(T, p) \Rightarrow dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \alpha V dT - \kappa V dp = 0$$

$$\Rightarrow dp = \frac{\alpha}{\kappa} dT \Rightarrow p_2 = \frac{\alpha}{\kappa} (T_2 - T_1) + p_1$$

$$= \frac{0,00026 \text{ K}^{-1}}{4,9 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}} (303 - 298) \text{ K} + 101000 \text{ Pa}$$

$$= (2653 + 101) \text{ kPa} = 2,8 \text{ MPa}$$

### Tilanyhtälön johtaminen

Kondensoitujen faasien tilanyhtälö  $V = V(T, p)$  voidaan perustaa kokeelliseen puristuvuuteen ja lämpötilakertoimeen. Oletetaan tunnetuksi tilavuus 101 kPa paineessa ( $= p^\circ$ ) ja 298 K lämpötilassa ( $= T_0$ ) ja merkitään sitä tunnuksella  $V_0^\circ$ . Tarkastellaan tilanmuutosta

$$(V_0^\circ, p^\circ, T_0) \rightarrow (V, p, T)$$

Ajatellaan sen tapahtuvan kahdessa vaiheessa seuraavasti:

$$(V_0^\circ, p^\circ, T_0) \rightarrow (V_0, p, T_0) \rightarrow (V, p, T) \quad (1.30)$$

missä  $V_0$  on tilavuus lämpötilassa  $T_0$  ja paineessa  $p$ . Koska ensimmäinen vaihe on isoterminen, määritelmästä (1.29) seuraa

$$\frac{dV}{V} = -\kappa dp$$

josta integroimalla

$$\ln\left(\frac{V_0}{V_0^\circ}\right) = -\kappa(p - p^\circ)$$

Kuten muistetaan, kondensoiduille faaseille puristuvuus on hyvin pieni, joten  $\kappa(p - p^\circ) \ll 1$ . Käyttämällä esimerkin 0.4 tulosta saadaan

$$V_0 = V_0^\circ \exp[-\kappa(p - p^\circ)] \cong V_0^\circ [1 - \kappa(p - p^\circ)] \quad (1.31)$$

Koska prosessin (1.30) toinen vaihe on isobaarinen, määritelmästä (1.28) seuraa

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT$$

Kondensoiduille faaseille myös lämpötilakerroin on pieni, joten  $\alpha(T - T_0) \ll 1$ . Näin ollen

$$V = V_0 \exp[\alpha(T - T_0)] \cong V_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \quad (1.32)$$

Sijoittamalla tähän lauseke (1.31) päädytään haluttuun tilanyhtälöön

$$V = V_0^\circ [1 - \kappa(p - p^\circ)] [1 + \alpha(T - T_0)] \quad (1.33)$$

### 1.3 Reaalikaasut

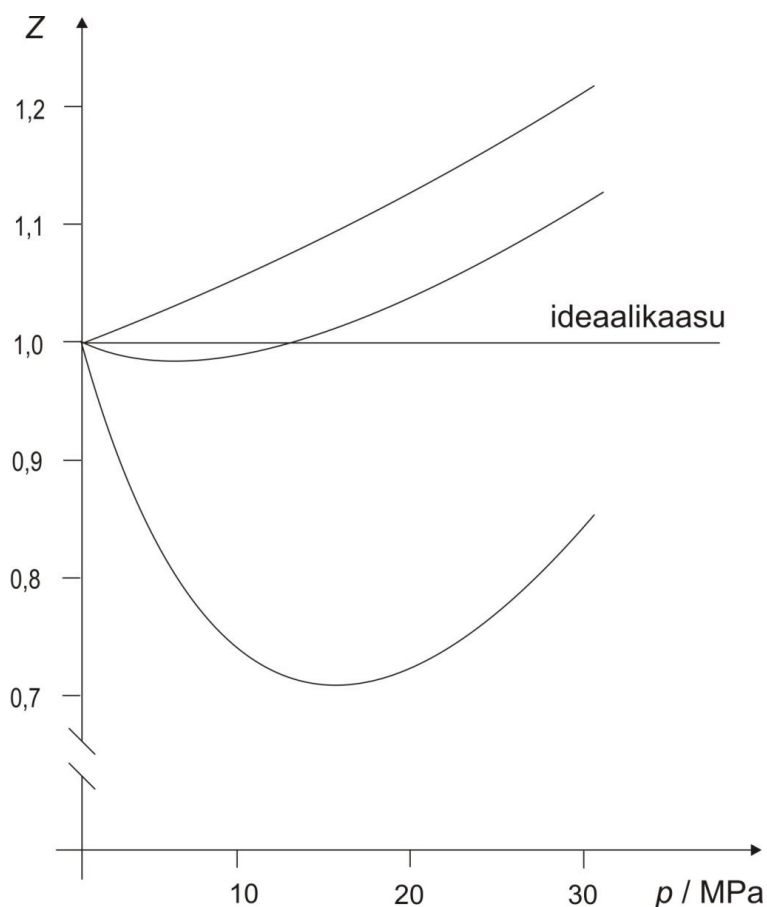
Todellisille kaasuille ideaalikaasun tilanyhtälö on rajalaki, joka on voimassa tarkasti ottaen vain hyvin pienillä paineilla. Tavallisilla paineilla reaalikaasujen käyttäytymisen poikkeamista ideaalikaasun tilanyhtälöstä voidaan analysoida kaavalla

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{id}}} = \frac{pV_m}{RT} \quad (1.34)$$

määrittelyyn kompressibiliteettitekijän eli puristuvuustekijän  $Z$  avulla. Tässä kaavassa  $V_m$  on kaasun moolitilavuus eli  $V/n$ . Selvästi ideaalikaasuille  $Z = 1$ . Kuvassa 1.7 on esitetty erälle kaasuille  $Z$ :n riippuvuus paineesta. Siitä nähdään kaksi lähes kaikille kaasuille tyypillistä ominaisuutta. Se, että

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1 \quad (1.35)$$

ja että alhaisissa lämpötiloissa löytyy rajapaine  $p'(T)$  siten, että kun  $p < p'(T)$ , niin  $Z < 1$  ja kun  $p > p'(T)$ , niin  $Z > 1$ . Ensimmäinen ominaisuus seuraa suoraan kompressibiliteettitekijän määritelmästä ja reaalikaasujen raja-käyttäytymisestä. Toinen taas johtuu seuraavista tekijöistä:



**Kuva 1.7** Reaalikaasujen kompressibiliteettitekijä  $Z$  paineen  $p$  funktiona

Alhaisilla paineilla molekyylien välillä esiintyy heikkoja puoleensa vetäviä voimavaikutuksia, kuten dipoli-dipolivoimia ja van der Waalsin voimia. Näiden vuoksi  $V_m < V_m^{\text{id}}$  ja  $Z < 1$ . Korkeilla paineilla heikot voimavaikutukset peittyvät molekyylien tiiviistä läheisyydestä johtuvan elektroniverhojen hylkimisvuorovaikutuksen alle, joten tällöin  $V_m > V_m^{\text{id}}$  ja  $Z > 1$ . Lämpötilasta riippuvalla rajapaineella  $p'(T)$  esitetyt vastakkaiset voimavaikutukset kumoavat toisensa, jolloin  $Z = 1$ .

### Van der Waalsin tilanyhtälö

Mikäli reaalikaasuille halutaan esittää selitysvoimainen tilanyhtälö, sen on varmasti sisällettävä kaasukohtaisia parametrejä, sillä edellä mainitut molekyylien väliset vuorovaikutukset ovat selvästi kaasusta riippuvia. Ehkä tunnetuin esitetyistä kahden parametrin yhtälöistä on opetuksellisesti mielenkiintoinen van der Waalsin tilanyhtälö

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1.36)$$

Siinä  $a$  ja  $b$  ovat kaasukohtaisia vakioita, jotka ovat tulkittavissa niin, että yhtälö (1.36) liittyy reaalikaasujen käyttäytymisen. Vakio  $b$  voidaan tulkita seuraavalla tavalla: Ideaalikaasun tilanyhtälö ennustaa, että kaasun tilavuus menee nolnaan, kun paine kasvaa rajatta, eli

$$\lim_{p \rightarrow \infty} V_m^{\text{id}} = \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{RT}{p} = 0$$

Näin ei voi olla, koska kaasumolekyyleillä on jokin äärellinen tilavuus. Täten ne miehittävät suurissa paineissa jonkin moolitilavuuden, jossa ne ovat viereen sijoittuneita. Tutkitaan, noudattaako van der Waalsin kaasu paremmin tätä käyttäytymistä. Kaavan (1.36) mukaan

$$\begin{aligned} p(V_m - b)V_m^2 - RTV_m^2 + aV_m - ab &= 0 \\ \Leftrightarrow V_m^3 - bV_m^2 - \frac{RTV_m^2}{p} + \frac{aV_m}{p} - \frac{ab}{p} &= 0 \end{aligned} \quad (1.37)$$

Kun  $p \rightarrow \infty$ , termit, joissa on  $p^{-1}$  lähestyvät nolaa, joten tällöin kaava (1.37) pelkistyy muotoon

$$V_m - b = 0 \Leftrightarrow V_m(p \rightarrow \infty) = b$$

Vakio  $b$  liittyy täten molekyylien kokoon siten, että van der Waalsin kaasun kuvitellaan koostuvan kovista molekyylihalloista, joiden moolitilavuutta ei voi puristaa arvoa  $b$  pienemmäksi. Tilanyhtälö, joka ottaa huomioon vain tämän koon on nimeltään Clausiuksen tilanyhtälö ja muotoa

$$p(V_m - b) = RT \quad (1.38)$$



Vakio  $a$  voidaan taas tulkita seuraavasti: Yhtälö (1.38) voidaan kirjoittaa muotoon

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1.39)$$

Tämän kaavan ja Clausiuksen tilanyhtälön perusteella

$$p_{\text{Cla}} = p + \frac{a}{V_m^2} \quad (1.40)$$

Clausiuksen tilanyhtälö ei ota huomioon molekyylien välisiä vetovuorovaikutuksia, ja sen ennustama paine  $p_{\text{Cla}}$  on termiä  $a/V_m^2$  suurempi kuin yhtälön (1.38) ennustama, joten paineen alenema  $a/V_m^2$  johtuu molekyylien välisistä vetovoimista. Koska paineen alenema on verrannollinen molekyylien lukumäärään tilavuusyksikköä kohti sekä seinämän viereisessä että tämän viereisessä kerroksessa ja koska nämä molemmat molekyyliitiheydet ovat verrannollisia kaasun pääosan molekyyliitiheyteen, voidaan kirjoittaa kaava

$$p_{\text{Cla}} - p = k \left(k_1 \frac{N}{V}\right) \left(k_2 \frac{N}{V}\right) = a' \frac{N^2}{V^2} = a' N_0^2 \frac{n^2}{V^2} = \frac{a}{V_m^2}$$

Kaavassa  $N$  on molekyylien lukumäärä ja  $k$ ,  $k_1$  ja  $k_2$  ovat verrannollisuuskertoimia. Vakiot  $a'$  ja  $a$  ( $= k k_1 k_2 N_0^2$ ) ovat verrannollisuuskertoimien kautta yhteydessä attraktiovoimiin.

Alla oleva taulukko valaisee yhden esimerkin avulla, miten hyvin van der Waalsin tilanyhtälö kuvaa kaasujen käyttäytymistä. Siinä on esitetty yhden moolin ainemäärälle hiilidioksidia tulon  $pV$  arvo 313 K lämpötilassa eri painearvoilla.

$p / 101 \text{ kPa}$	1	10	50	100	500
$pV(\text{id}) / \text{kJ}$	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60
$pV(\text{vdW}) / \text{kJ}$	2,59	2,50	2,00	0,90	3,01
$pV(\text{tod}) / \text{kJ}$	2,59	2,48	1,93	0,72	2,23

Taulukon perusteella suurissa paineissa tilanyhtälö (1.38) on ideaalikaasun tilanyhtälöä merkittävästi parempi. Hyvin korkeissa paineissa sen ennustuskyky kuitenkin laskee merkittävästi.

### Redlichin ja Kwongin tilanyhtälö

Erilaisista kaksi kaasukohtaista parametria sisältävistä tilanyhtälöistä tarkin on Redlichin ja Kwongin tilanyhtälö

$$\left[p + \frac{a}{V_m(V_m + b)\sqrt{T}}\right](V_m - b) = RT \quad (1.41)$$

Laajalla lämpötila- ja painealueella se on selitysvoimaisempi kuin useat moniparametriset tilanyhtälöt. Luonnollisesti yhtälön (1.41) parametrit  $a$  ja  $b$  eivät ole samoja kuin yhtälön (1.36).

### Viriaaliyhtälöt

Moniparametrisista yhtälöistä runsaasti käytettyjä ovat yleisen viriaaliyhtälön

$$pV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \right) \quad (1.42)$$

erilaiset katkaistut muodot. Niissä kaasukohtaiset vakiot  $B, C, D, \dots$  voidaan tarpeen vaatiessa valita lämpötilasta riippuviksi. Vakiota  $B$  kutsutaan toiseksi viriaalikertoimeksi, vakiota  $C$  kolmanneksi jne. Alle 10 MPa paineessa yhtälön (1.44) kahden parametrin versio

$$pV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \right) \quad (1.43)$$

selittää useimpien kaasujen käyttäytymisen tyydyttävästi. Monesti on edullisempää käyttää viriaaliyhtälöä muodossa

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots) \quad (1.44)$$

jossa muuttujana  $(1/V_m)$ :n asemasta on  $p$ . Yhtälöiden (1.44) ja (1.46) parametrit ovat varmasti yhteydessä toisiinsa. Voidaan esimerkiksi osoittaa, että parametrien  $B$  ja  $C$  sekä  $B'$  ja  $C'$  välille ovat seuraavat kaavat:

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (1.45)$$

$$C' = \frac{(C - RTBB')}{(RT)^2} = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (1.46)$$

### Esimerkki 1.6

Saata van der Waalsin tilanyhtälö muotoon (1.42).

Ratkaisu:

Yhtälön (1.36) mukaan

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

joten

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{RT} \frac{1}{V_m} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \dots - \frac{a}{RT} \frac{1}{V_m}$$

missä on käytetty geometrisen sarjan summalauseketta

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$$

jossa  $|x| = \left| \frac{b}{V_m} \right| < 1$ . Näin ollen viriaaliyhtälöksi tulee

$$pV_m = RT \left[ 1 + \left( b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V_m} + b^2 \frac{1}{V_m^2} + b^3 \frac{1}{V_m^3} + \dots \right]$$

### Boylen lämpötila

Tutkitaan seuraavaksi, miten puristuvuustekijä  $Z$  riippuu paineesta, kun painetta pienennetään. Esimerkkikaasuna käytetään metaania ja tulokset on kuvassa 1.8. Matalissa lämpötiloissa raja-arvo noudattaa kaavaa

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T < 0$$

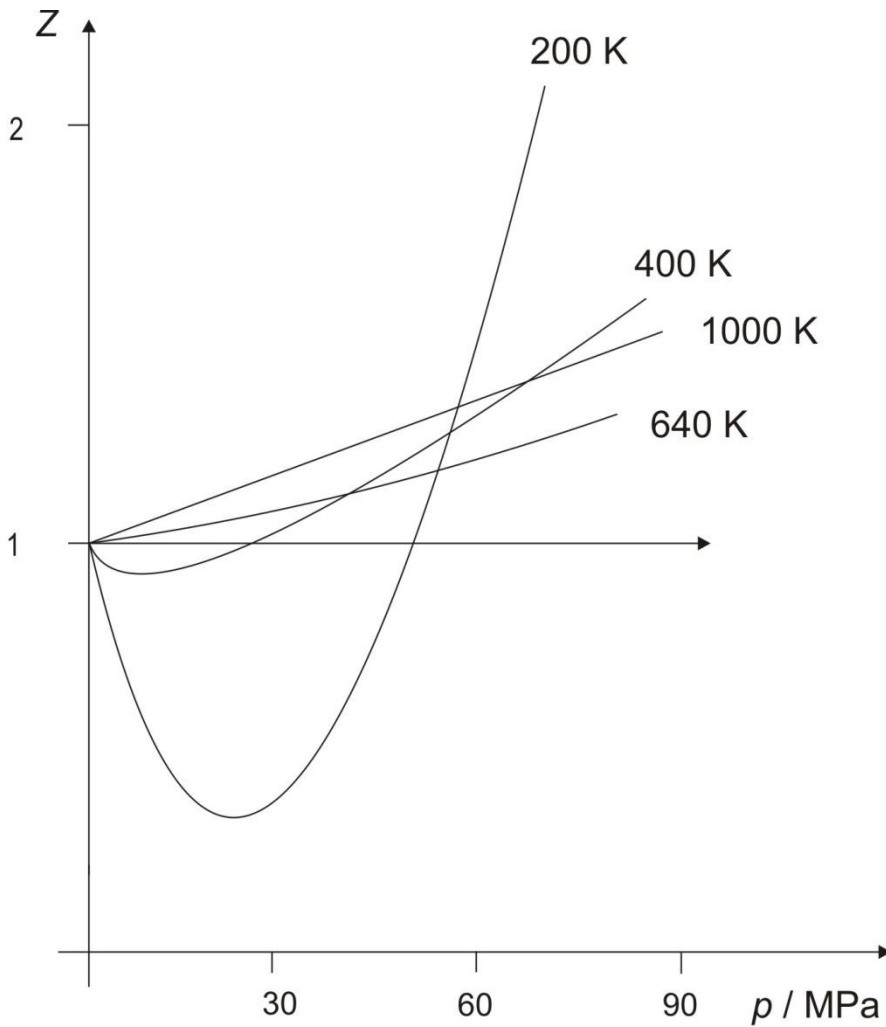
Korkeissa lämpötiloissa taas kaavaa

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T > 0$$

Boylen lämpötila ( $T_B$ ) rajaa nämä kaksi käyttäytymistapaa, joten siinä

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T_B} = 0 \quad (1.47)$$

Boylen lämpötilassa molekyylien väliset veto- ja hylkimisvoimat kumoavat toisensa ja näin kaasu käyttäytyy ideaalikaasun tavoin korkeampiin paineisiin asti kuin muissa lämpötiloissa. Seuraavassa taulukossa on esitetty joidenkin kaasujen Boylen lämpötiloja.



**Kuva 1.8** Metaanin kompressibiliteettitekijä paineen funktiona eri lämpötiloissa. Boylen lämpötila on 497 K.

Kaasu	H <sub>2</sub>	He	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>
$T_B / K$	117	24	332	497	860

Taulukosta nähdään se, että mitä vahvempia molekyylien välisiä vetovoimavuorovaikutuksia esiintyy, sitä korkeampi on  $T_B$ . Huomaa kuvassa 1.2 että lämpötila 25 °C on lähellä typen Boylen lämpötilaa 59 °C ja siksi typpi käyttäytyy tällöin melko ideaalisesti korkeisiin paineisiin asti.

#### Esimerkki 1.7

Johda lauseke van der Waalsin kaasun Boylen lämpötilalle.

Ratkaisu:

Lähdetään liikkeelle esimerkissä 1.6 van der Waalsin kaasulle kehitetystä viriaaliyhtälöstä

$$pV_m = RT \left[ 1 + \left( b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V_m} + b^2 \frac{1}{V_m^2} + b^3 \frac{1}{V_m^3} + \dots \right]$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \Rightarrow \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = B' + 2C'p + \dots$$

joten

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = B'$$

Boylen lämpötilassa

$$B'(T) = B'(T_B) = 0$$

Kaavan (1.47) perusteella

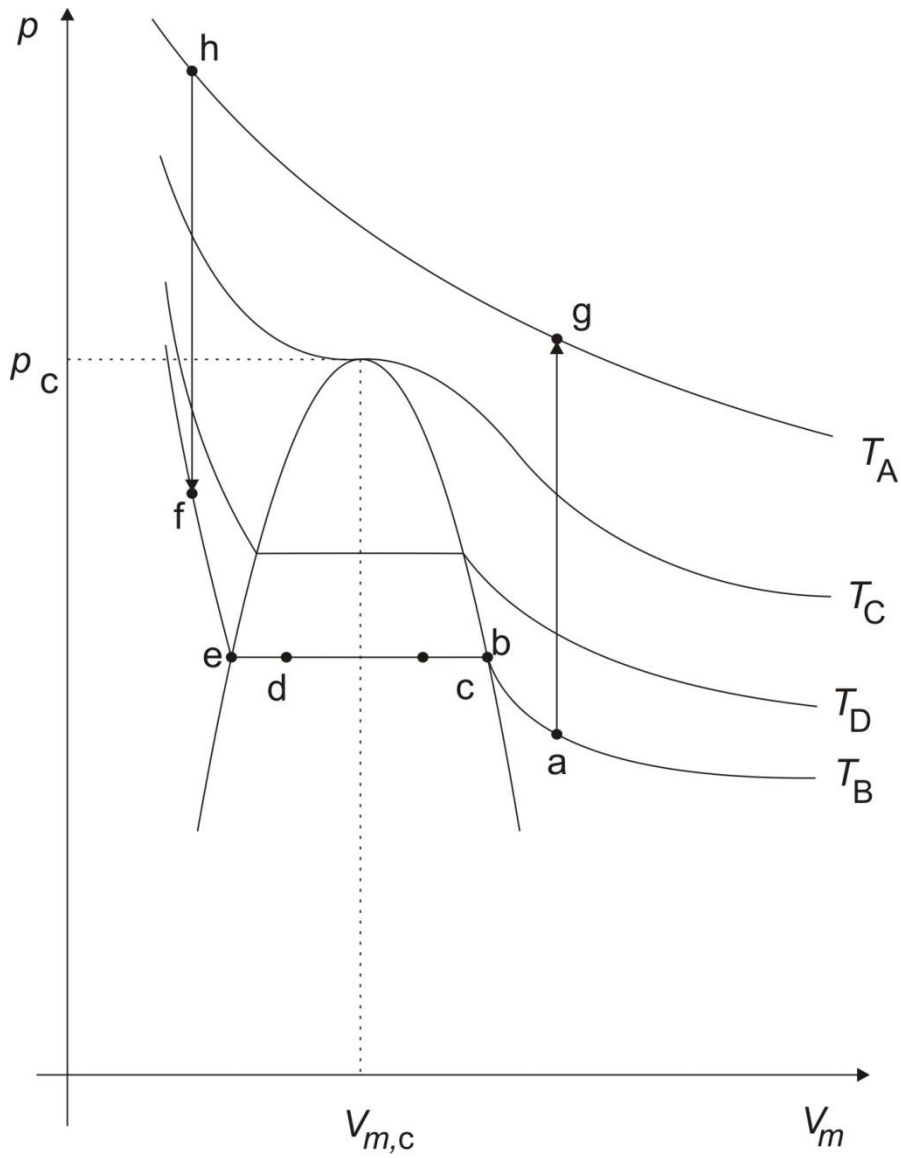
$$B'(T_B) = \frac{B(T_B)}{RT_B} = \left( b - \frac{a}{RT_B} \right) \frac{1}{RT_B} = 0$$

joten van der Waalsin kaasulle

$$T_B = \frac{a}{Rb}$$

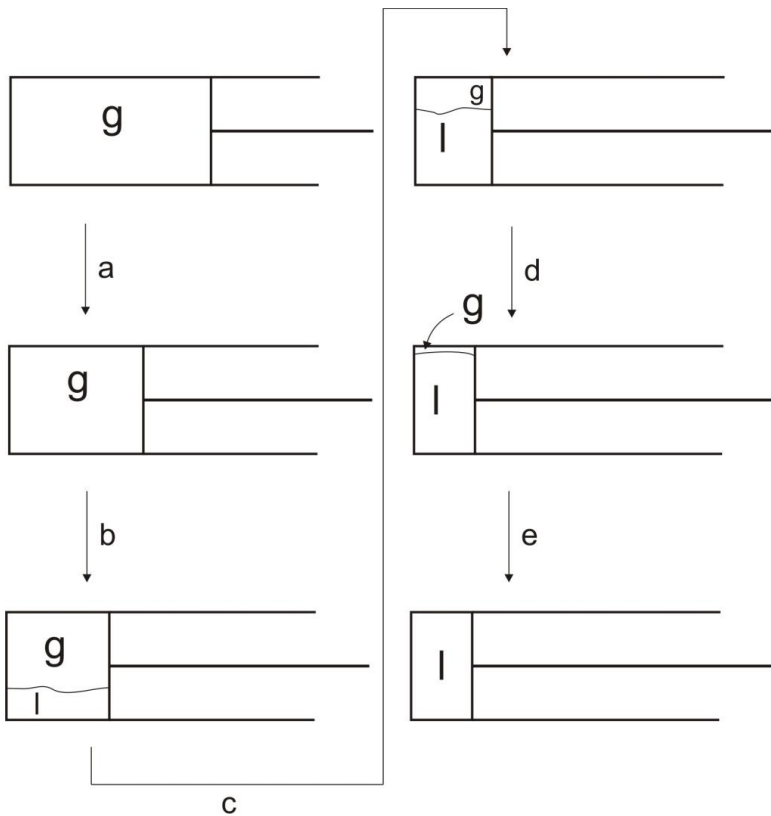
### Kondensoituminen

Kun lämpötilaa lasketaan riittävästi, todellinen kaasu muuttuu useimmiten nesteeksi. Nesteytyminen voidaan aikaan saada myös vakiolämpötilassa pienentämällä tilavuutta eli kasvattamalla painetta. Tällaiseen tapahtumaan liittyvä paineen ja tilavuuden välinen riippuvuus on esitetty kuvassa 1.9, jossa lämpötila on jokaisessa kuvaajassa vakio. Vakiolämpötilassa tutkittuja käyriä kutsutaan isotermeiksi.



**Kuva 1.9** Reaalikaasun isotermejä.

Kuvitellaan aine suljetuksi säiliöön, jossa liikkuva seinä. Kyseessä on siis mäntäsystemi. Tutkitaan erikseen kuvan 1.9 lämpötiloihin  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $T_C$  ja  $T_D$  liittyviä käyriä. Kuvasarja 1.10 ilmaisee säiliön eri kohdissa isotermejä.



**Kuva 1.10** Kuvasarja todellisen kaasun kondensoitumisesta.

1) Lämpötila  $T_A$

Korkeassa lämpötilassa  $T_A$  kaasu käyttäytyy ideaalisesti. Tällöin kuvasarjan 1.10 mukaista kaksifaasisysteemiä ei todeta, vaan aine pysyy koko ajan kaasuna.

2) Lämpötila  $T_B$

Pisteessä a tutkittava aine on kokonaan kaasuna. Puristettaessa kaasua ensimmäiset nestepisarat ilmaantuvat säiliöön, kun kaasun moolitilavuus on  $V_{m,b}$  ja paine  $p_b$ . Aine voidaan puristaa moolitilavuuteen  $V_{m,e}$  muuttamatta männän painetta arvosta  $p_b$ . Puristustapahtuman aikana tiivistyy koko ajan lisää nestettä. Pisteessä e kaikki kaasu on nesteytynyt ja nesteen moolitilavuus on  $V_{m,e}$ . Paine  $p_b$  on aineen höyrynpaine lämpötilassa  $T_B$ . Jos nestettä vielä halutaan puristaa ja pienentää moolitilavuus arvoon  $V_{m,f}$ , männän painetta on huomattavasti lisättävä arvoon  $p_f$ , koska nesteet ovat yleensä lähes puristumattomia.

3) Lämpötila  $T_D$

Lämpötilaa  $T_B$  korkeammassa lämpötilassa  $T_D$  aine käyttäytyy samalla tavoin kuin  $T_B$ :ssä. Eroa on kuitenkin siinä, että kaksifaasialueella nesteen ja höyryn moolitilavuudet ovat lähempänä toisiaan, joten tätä vaihetta edustava isotermin osa lämpötilassa  $T_D$  on lyhyempi kuin lämpötilassa  $T_B$ .

#### 4) Lämpötila $T_C$ eli kriittinen lämpötila

Lämpötilaa  $T_D$  korkeammissa lämpötiloissa kaksifaasialuetta edustava käyrän osa kutistuu vähitellen yhdeksi pisteeksi. Kriittistä lämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa kaasu ei nesteydy millään paineella. Tätä kriittiseen lämpötilaan liittyvää tilaa, jossa nesteytyminen viimeisen kerran tapahtuu, kutsutaan kriittiseksi tilaksi ja siihen liittyviä suureita merkitään alaindeksillä  $c$ .

Kriittistä lämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa ei ole oikeastaan mielekäästä puhua kaasusta tai nesteestä, koska näitä lämpötiloja vastaavia isotermejä käyttäen on mahdollista konstruoida reitti, jossa höyry muuttuu nesteeksi ilman terävää faasimuutosta. Kuvassa 1.9 reitti  $a \rightarrow g \rightarrow h \rightarrow f$  edustaa tällaista jatkuvaa olomuodon muutosta.

#### Van der Waalsin kaasun kondensoituminen

Koska van der Waalsin tilanyhtälö kuvaa todellista kaasua ideaalikaasun tilanyhtälöä paremmin, niin sen on noudatettava edellistä kondensoitumiskäyttäytymistä. Jos  $T$  on suuri tai jos  $p$  pieni, van der Waalsin kaasun moolitilavuus on suuri. Tällöin yhtälössä (1.36)  $V_m \gg b$  ja

$$\frac{RT}{V_m - b} \cong \frac{RT}{V_m} \gg \frac{a}{V_m^2}$$

eli van der Waalsin kaasu käyttäytyy ideaalikaasun tavoin. Jos  $RT/(V_m - b)$  ja  $a/V_m^2$  ovat samaa suuruusluokkaa, kaavasta (1.36) seuraa yhtälö

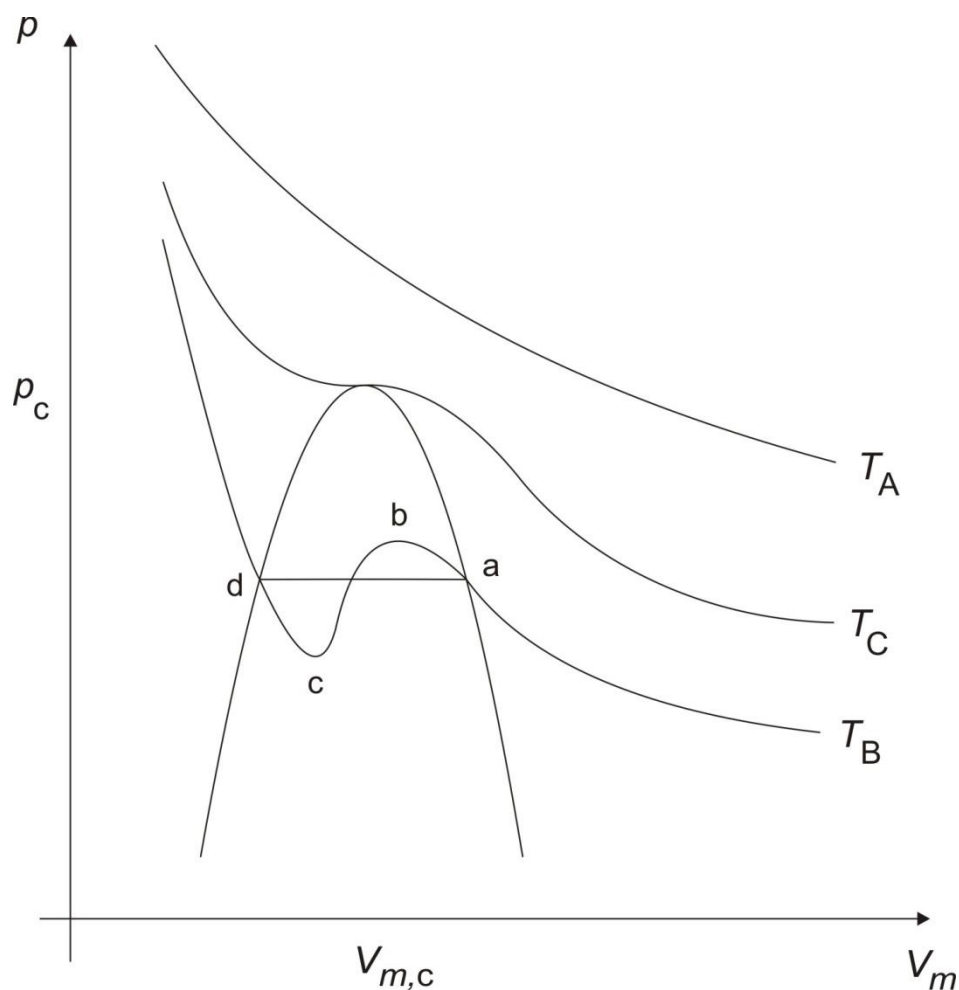
$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} = 0 \quad (1.48)$$

joka on kolmannen kertaluvun polynomi moolitilavuuden suhteen. Piirrettäessä jollekin aineelle yhtälöä (1.48) vastaavia isotermejä  $pV$ -diagrammiin saadaan tässä tilanteessa kuvan 1.11 lämpötilaan  $T_B$  liittyviä kuvaajia. Koska yhtälö (1.48) on kolmatta kertalukua astetta, jokaista höyrynpaineen arvoa vastaa tällöin kolme  $V_m$ :n arvoa. Niistä suurin ( $V_{m,a}$ ) on tulkittavissa kaksifaasialueella höyryn ja pienin ( $V_{m,d}$ ) nesteen moolitilavuudeksi. Lämpötilassa  $T_B$  myös käyrän osilla  $a-b$  ja  $d-c$  on todellista merkitystä. Edellinen antaa ylikylläisen höyryn ja jälkimmäinen ylikuumentuneen nesteen paineen ja moolitilavuuden välisen yhteyden. Ne edustavat pysymättömiä tiloja, koska ne ovat todellisen aineen kahden faasin alueella.

Kriittistä lämpötilaa  $T_c$  vastaavassa isotermissä yhtälöllä (1.48) on paineessa  $p_c$  vain yksi ratkaisu  $V_{m,c}$ . Tässä pisteessä käyrällä on horisontaalinen käännepiste, joten siinä ensimmäisen ja toisen derivaatan täytyy olla nolli

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0 \quad (1.49)$$





**Kuva 1.11** Van der Waalsin kaasun isotermejä

Ehtojen (1.49) avulla voidaan vakiot  $a$  ja  $b$  ilmaista kriittisten suureiden  $p_c$  ja  $T_c$  avulla: Yhtälön (1.36) perusteella

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}$$

Täten kriittisessä pisteessä

$$p_c = \frac{RT_c}{V_{m,c} - b} - \frac{a}{V_{m,c}^2} \tag{1.50}$$

$$-\frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} + \frac{2a}{V_{m,c}^3} = 0 \tag{1.51}$$

$$\frac{2RT_c}{(V_{m,c} - b)^3} - \frac{6a}{V_{m,c}^4} = 0 \tag{1.52}$$

Kaavoista (1.51) ja (1.52) seuraa, että

$$b = \frac{1}{3} V_{m,c} \quad (1.53)$$

Sijoittamalla tulos (1.53) kaavaan (1.51) saadaan kaava

$$a = \frac{9}{8} R V_{m,c} T_c \quad (1.54)$$

Sijoittamalla tulokset (1.53) ja (1.54) kaavaan (1.50) saadaan kaava

$$V_{m,c} = \frac{3 R T_c}{8 p_c} \quad (1.55)$$

Kaavoista (1.57) ja (1.58) saadaan nyt halutut tulokset

$$a = \frac{27 (R T_c)^2}{64 p_c} \quad (1.56)$$

$$b = \frac{1 R T_c}{8 p_c} \quad (1.57)$$

Van der Waalsin kaasun tilanyhtälön paikkansapitävyyttä kriittisessä pisteessä voidaan testata vertaamalla tilanyhtälön ennustamaa kriittistä puristuvuustekijää kaasujen todellisiin kriittisiin puristuvuustekijöihin. Van der Waalsin kaasulle

$$Z_c = Z_c(\text{vdW}) = \frac{p_c V_{m,c}}{R T_c} = \frac{1}{8b} V_{m,c} = \frac{3}{8} = 0,375$$

Todellisten kaasujen puristuvuustekijä  $Z_c$  kuuluu yleensä välille [0,25; 0,30], joten van der Waalsin tilanyhtälö ei sovellu kriittistä pistettä lähellä oleviin tiloihin erityisen hyvin. Redlichin ja Kwongin tilanyhtälö (1.25) ennustaa, että

$$Z_c = Z_c(\text{RK}) = 0,328$$

joten se soveltuu jonkin verran paremmin näihin tiloihin.

### Vastaavien tilojen periaate

Ideaalikaasun tilanyhtälö on kaikille kaasuille samanlainen. Jokainen kahden tai useamman parametrin tilanyhtälö sisältää kaasukohtaisia vakioita, joten nämä tilanyhtälöt eivät ole yleisiä. Siirtymällä redusoituihin muuttujiin  $T_r = T/T_c$ ,  $p_r = p/p_c$  ja  $V_{m,r} = V_m/V_{m,c}$  yleisyys on palautettavissa, koska seuraava vastaavien tilojen periaate pitää melko hyvin paikkaansa:

*Jos kahdella kaasulla on sama redusoitu paine  $p_r$  ja sama redusoitu lämpötila  $T_r$ , niillä on myös sama redusoitu moolitilavuus  $V_{m,r}$ .*

Kuvassa 1.12 on eri kaasuille esitetty puristuvuustekijä  $Z$  redusoidun paineen  $p_r$  ja redusoidun lämpötilan  $T_r$  funktiona.

**Kuva 1.12** Kaasujen kompressibiliteettitekijä  $Z$  redusoidun paineen ja redusoidun lämpötilan funktiona.

Koska puhtaille kaasuille

$$V_{m,r} = f(p_r, T_r) \tag{1.58}$$

jossa  $f$  on sama funktio kaikille kaasuille, niin jos  $Z$  esitetään muodossa

$$Z = g(p_r, T_r) \tag{1.59}$$

siinä  $g$  on myös sama funktio kaikille kaasuille, sillä

$$Z = h(V_{m,r}, p_r, T_r) = g[f(p_r, T_r), p_r, T_r] \tag{1.60}$$

Kuvan 1.12 pisteistä nähdään, että universaali funktio  $g$  on järkevä. Piirretyt käyrät edustavat pinnan  $g(p_r, T_r)$  ja tasojen  $T_r = \text{vakio}$  leikkauksia. Vastaavien tilojen periaate ennustaa myös, että kriittinen puristuvuustekijä  $Z_c$  on kaasusta riippumaton vakio, sillä

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \left( \frac{p}{p_c} \cdot \frac{V_m}{V_{m,c}} \right) \cdot \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} = \frac{p_r V_{m,r}}{RT_r} Z_c = h(V_{m,r}, p_r, T_r)$$

joten koska funktio  $h$  on kaasusta riippumaton, sen sisältämä kerroin  $Z_c$  on myös universaalinen vakio. Aikaisemmin todettiin tämän pitävän paikkansa reaalikaasulla.

### Redusoidut tilanyhtälöt

Vaihtamalla muuttujat redusoiduiksi muuttujiksi, tilanyhtälöiden on vastaavien tilojen periaatteen takia muutettava yleisiksi. Tutkitaan, käykö näin van der Waalsin tilanyhtälölle. Sijoittamalla yhtälöön (1.36) redusoidut muuttujat ja ottamalla huomioon kaavat (1.56 ja (1.57) saadaan lauseke

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_{m,r} V_{m,c} - \frac{RT_c}{8p_c}} - \frac{27(RT_c)^2}{64p_c V_{m,r}^2 V_{m,c}^2}$$

Ottamalla huomioon vielä yhtälö (1.59) päästään kaavaan

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_{m,r} \left( \frac{3RT_c}{8p_c} \right) - \frac{RT_c}{8p_c}} - \frac{27(RT_c)^2}{64p_c V_{m,r}^2 \left( \frac{9(RT_c)^2}{64p_c^2} \right)}$$

$$\Leftrightarrow p_r = \frac{8T_r}{3V_{m,r} - 1} - \frac{3}{V_{m,r}^2} \quad (1.61)$$

Yhtälö (1.65) ei sisällä kaasukohtaisia parametrejä, joten se palauttaa etsityn yleisyyden.

### Kompressibiliteettidiagrammin käyttö

Kuvassa 1.12 on esitetty funktio  $Z = Z(p_r, T_r)$  laajalla paine- ja lämpötila-alueella. Sitä voidaan käyttää hyväksi yleisesti hyväksi reaalikaasulaskuissa. Eräs tällainen laskuesimerkki on seuraava.

#### Esimerkki 1.8

Mikä on sellaisen astian tilavuus, jossa on 74,8 g etaania lämpötilassa 310,6 K ja paineessa 13,7 MPa? Etaanin kriittiset suureet on esitetty alla olevassa taulukossa.

$p_c/\text{MPa}$	$T_c/\text{K}$	$V_{m,c}/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
4,82	305,4	0,148

Ratkaisu:

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{13,7}{4,82} = 2,84$$

$$T_r = \frac{310,6}{305,4} = 1,02$$

Kuvan 1.12 perusteella  $Z(p_r = 2,84; T_r = 1,02) \cong 0,39$

$$V_m = \frac{ZRT}{p} = \frac{0,39 \cdot 8,314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 310,6 \text{ K}}{13,7 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}} = 73,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow V = nV_m = \frac{w}{M} V_m = \frac{74,8}{30,1} \text{ mol} \cdot 73,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 183 \text{ cm}^3$$

## 2. Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö

Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö käsittelee systeemin energiaa sekä systeemin ja ympäristön välistä energianvaihtoa. Suljettu systeemi voi vaihtaa energiaa ympäristön kanssa prosessin aikana joko työnä tai lämpönä. Tästä syystä nämä käsitteet on tunnettava seikkaperäisesti.

### 2.1 Työn ja lämmön määritelmät

Työ on energiasuure, joka virtaa systeemin rajapinnan läpi tilanmuutosten aikana ja joka on kokonaan ajateltavissa energiaksi, joka muuttaa jonkin painon korkeutta ympäristössä. Tämän määritelmän perusteella voidaan suoraan päätellä seuraavat neljä seikkaa: 1) Työ ilmenee vain rajapinnalla. 2) Työtä tehdään vain prosessin aikana. 3) Työ muuttaa ympäristöä. 4) Työ voidaan laskea kaavasta  $mg\Delta h$ , missä  $\Delta h$  on massan  $m$  korkeudessa tapahtunut muutos.

Työn symbolina käytetään kirjainta  $w$  ja massan symbolina työn yhteydessä suuretta  $m$  (joka muuten on molaalisuus). Sopimuksen mukaan, jos prosessin aikana paino nousee ympäristössä eli  $\Delta h > 0$ , työ on negatiivista ( $w < 0$ ). Päinvastaisessa tapauksessa systeemiin tehty työ on positiivista.

Lämpö ( $q$ ) on energiasuure, joka virtaa systeemin rajapinnan läpi tilanmuutoksen aikana korkeammasta lämpötilasta matalampaan siitä syystä, että systeemi ja ympäristö pyrkivät termiseen tasapainoon. Keskeisiä huomioita lämmöstä ovat seuraavat: 1) Lämpö ilmenee vain rajapinnalla. 2) Lämpö muuttaa ympäristöä. 3) Lämpö voidaan mitata ympäristön lämpötilamittauksin. 4) Lämpöä virtaa vain prosessin aikana. Jos ympäristö on nestemäinen vesi, lämmölle voidaan määritellä sellainen energiayksikkö, että prosessin aikana siirtyneen lämmön lukuarvo on niiden vesigrammojen lukumäärä ympäristössä, joiden lämpötila muuttuu yhden kelvinin verran jossakin määrättyssä alkulämpötilassa ja -paineessa.

Lämmön etumerkkisääntö on seuraava: Jos ympäristö prosessin aikana jäähtyy (ts.  $\Delta T_y < 0$ ), lämpö on positiivista ( $q > 0$ ). Päinvastaisessa tapauksessa  $q < 0$ . Siis systeemiin virrannut lämpö on positiivista. Lämmön käsitettä kuvataan esimerkissä 2.1.

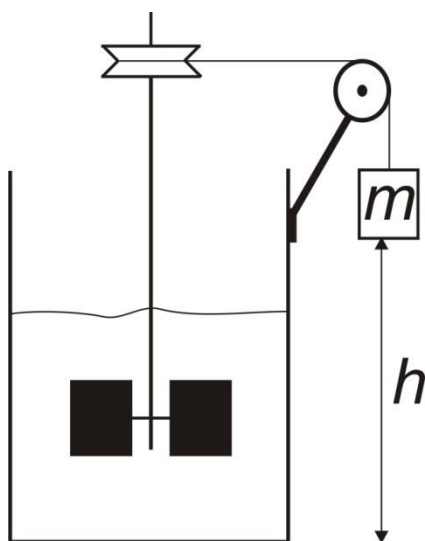
### Esimerkki 2.1

Systeemi, jossa on 10 g vettä lämpötilassa 25 °C, upotetaan astiaan, jossa on 100 g vettä lämpötilassa 90 °C. Systeemi poistetaan astiasta, kun astian lämpötila on alentunut arvoon 89 °C. Mikä on systeemin loppulämpötila?

Ratkaisu:

Oletetaan, että yhden vesigramman lämpötilan muuttamiseen yhden asteen verran tarvitaan joka lämpötilassa sama energia. Koska 100 g massan lämpötila on alentunut yhden asteen, lämpöä on siirtynyt 100 yksikköä systeemiin. Siellä se nostaa 10 g massan lämpötilaa  $\frac{100}{10} \cdot 1 \text{ °C} = 10 \text{ °C}$  verran. Näin ollen  $t_1 = t_a + \Delta t = 35 \text{ °C}$ .

Samansuuruisen lämmön nousu kuin esimerkissä 2.1 tutkitussa systeemissä saadaan aikaan kuvan 2.1 koejärjestelyllä.



**Kuva 2.1** Koejärjestely, jolla muutetaan työ lämmöksi.

Kuvan tapauksessa lämpötilan nousu johtuu työstä. Pelkästään systeemiä tarkastelemalla ei päästä selville siitä, miksi systeemin lämpötila on muuttunut. Ympäristöä tarkastelemalla tämä selviää heti: esimerkissä 2.1 ympäristö on jäähtynyt, joten lämpötilan nousu johtuu lämmöstä ja kuvan 2.1 tilanteessa paino ympäristössä on alentunut, joten lämpötilan nousu johtuu työstä.

### Energian yksiköt

SI-järjestelmän mukainen energian yksikkö on joule (J)

$$J = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \quad (2.1)$$

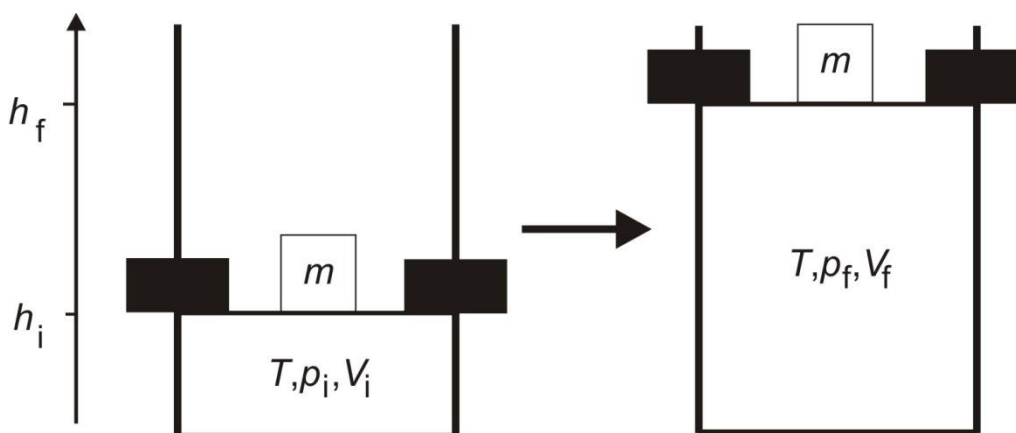
Lämmön määritelmään liittyy vanha yksikkö kalori (cal). Se on energia, joka tarvitaan kohottamaan yhden vesigramman lämpötila arvosta  $14,5 \text{ }^\circ\text{C}$  arvoon  $15,5 \text{ }^\circ\text{C}$  paineessa  $101 \text{ kPa}$ . Tämä vanha määritelmä johtaa seuraavan likimääräiseen muuntosuhteeseen

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} \quad (2.2)$$

joka myöhemmin on sovittu tarkaksi kalorin määritelmäksi.

### Työ

Termodynamiikassa käsitellään pääasiassa työtä, joka aiheutuu systeemin tilavuuden muuttumisesta. Tarkastellaan kuvassa 2.2 esitettyä ideaalikaasun isotermistä laajenemista.



**Kuva 2.2** Ideaalikaasun laajenemisprosessi

Tässä prosessissa ympäristöön tehty työ on

$$w_y = mg\Delta h = mg(h_f - h_i) \quad (2.3)$$

Jos  $A$  on männän pinta-ala, niin mäntään ulkoapäin kohdistuva paine

$$p_{\text{ex}} = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A}$$

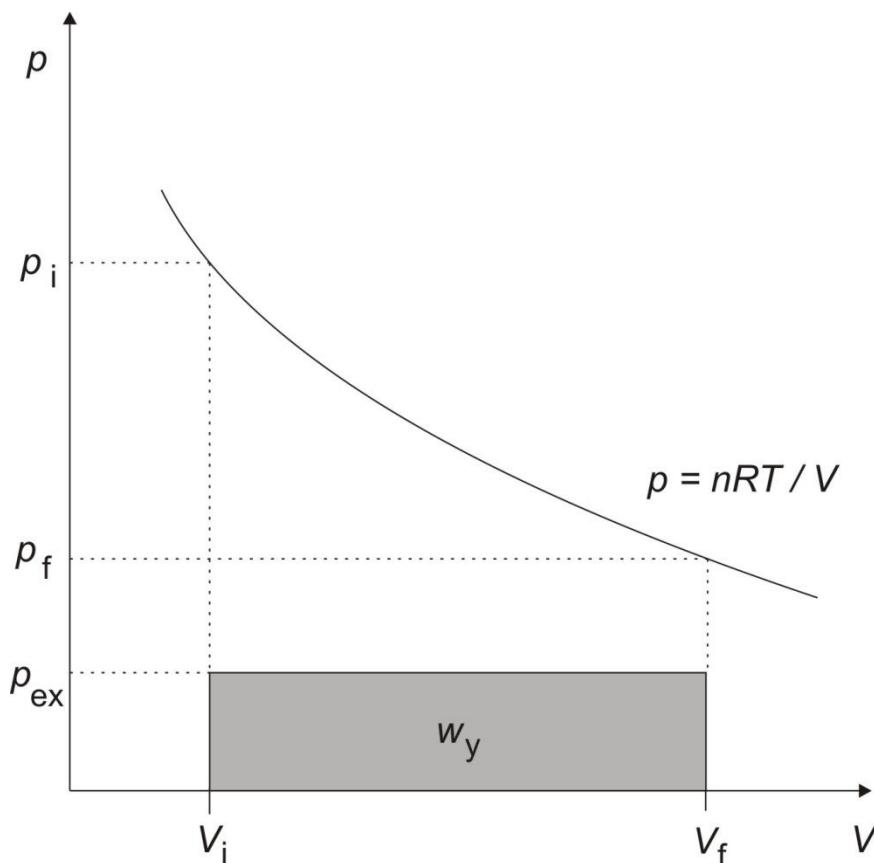
Täten

$$w_y = p_{\text{ex}}A\Delta h = p_{\text{ex}}(V_f - V_i)$$

missä  $A\Delta h = V_f - V_i$  on laajenemisessa tapahtunut tilavuuden muutos. Systemiin tehty työ on

$$w = -w_y = -p_{\text{ex}}(V_f - V_i) \quad (2.4)$$

Työ on negatiivinen, koska  $\Delta h > 0$ . Muuttamalla massaa  $m$  saadaan työlle eri arvoja, joten työ riippuu siitä, miten prosessi suoritetaan eli prosessin tiestä. Yksivaiheisessa laajenemisessa suurin työ ympäristöön saavutetaan, jos  $m$  on sellainen, että laajenemista vastustava paine on sama kuin lopullinen paine eli  $p_{\text{ex}} = p_f$ . Työtä havainnollistaa kuvan 2.3  $pV$ -diagrammi



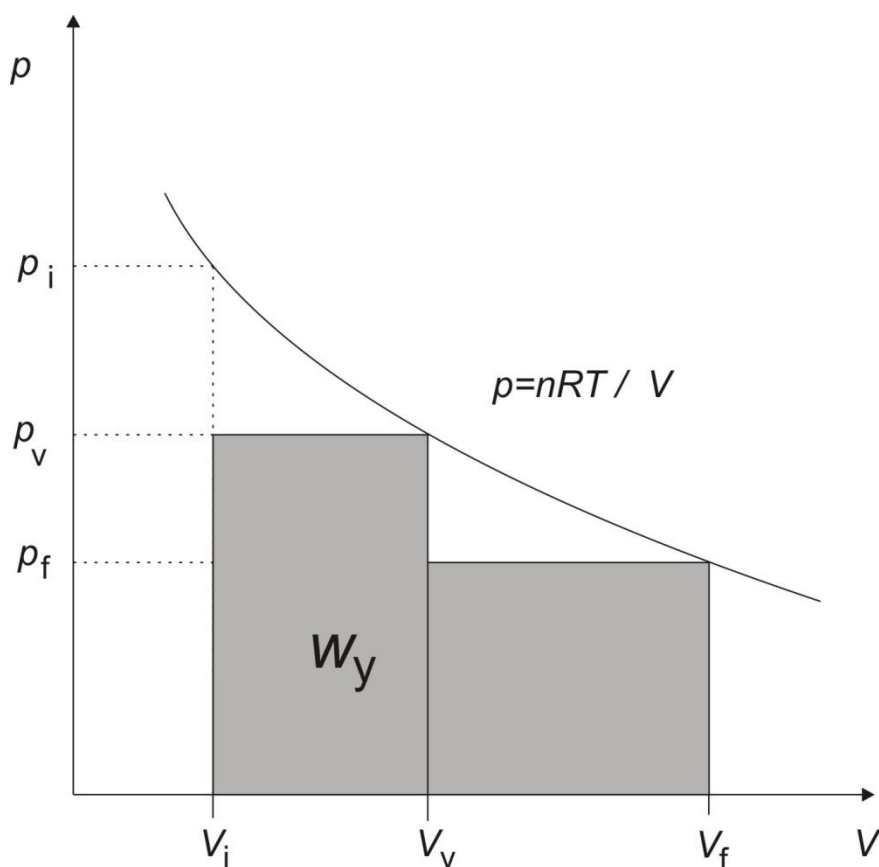


**Kuva 2.3** Yksivaiheisen laajenemisprosessin ympäristöön työ

Kaasun tekemää työtä voidaan suurentaa suorittamalla laajenemisprosessi kaksivaiheisena siten, että ensimmäisessä vaiheessa  $p_{\text{ex}} = p_v \in (p_f, p_i)$  ja kaasun annetaan laajentua tilavuuteen  $V_v$ . Toisessa vaiheessa  $p_{\text{ex}} = p_f$ . Työ  $w_y$  voidaan laskea eri vaiheissa (merkitään vaiheiksi 1 ja 2) tehdyistä töistä

$$w_y = w_{y,1} + w_{y,2} = p_v(V_v - V_i) + p_f(V_f - V_v) = p_{\text{ex},1}\Delta V_1 + p_{\text{ex},2}\Delta V_2$$

Työ on esitetty kuvassa 2.4.

**Kuva 2.4** Kaksivaiheisen prosessin työ

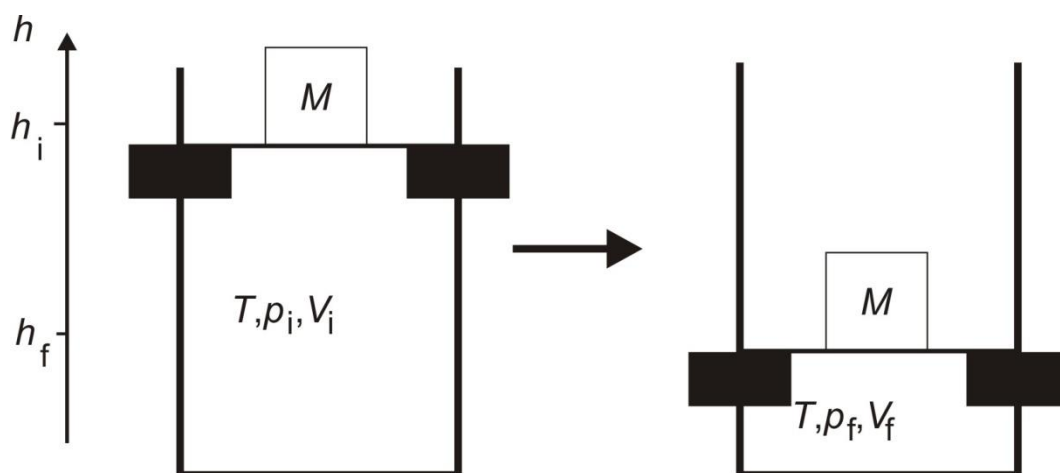
Ilmeisesti  $n$ -vaiheiselle laajenemiselle on voimassa yhtälö

$$w = -w_y = -\sum_{j=1}^n p_{\text{ex},j} \Delta V_j \quad (2.5)$$

Infinitesimaalisen pienillä tilavuudenmuutoksilla  $dV_j$ , saadaan yleinen kaava

$$w = -\sum_{j=1}^n p_{\text{ex},j} \Delta V_j \xrightarrow{n \rightarrow \infty} -\int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}}(V) dV \quad (2.6)$$

Tarkastellaan isotermisen laajenemisen jälkeen isotermistä puristumista kuvan 2.5 mukaisessa prosessissa



**Kuva 2.5** Ideaalikaasun puristumisprosessi

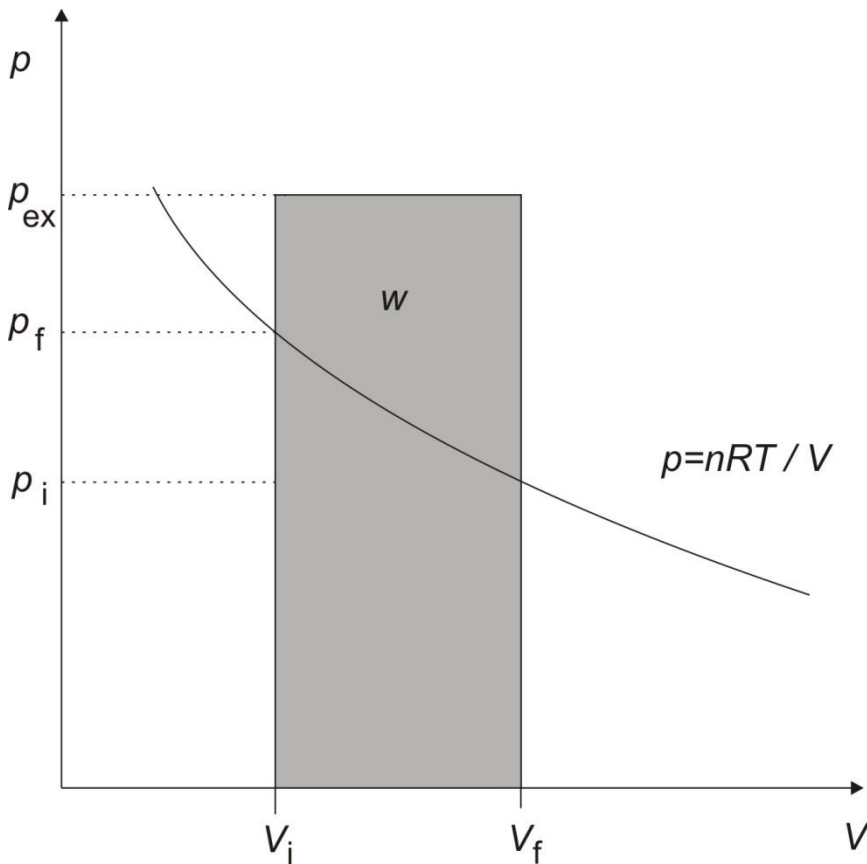
Puristumisprosessin työlle on voimassa kaava (2.4) ja se on nyt muotoa

$$w = -Mg\Delta h = -p_{\text{ex}}(V_f - V_i)$$

etumerkki tulee siitä, että  $w > 0$  (koska  $\Delta h = h_f - h_i < 0$ ) ja  $(V_f - V_i) < 0$ . Kaavaa (2.4) voidaan siis yleisesti käyttää yksivaiheisiin tilanmuutoksiin. Kuvassa 2.6 on esitetty puristumistyö  $pV$ -diagrammina. Vertaamalla sitä kuvan 2.3 laajenemisdiagrammiin nähdään, että yksivaiheisessa puristuksessa tehdään enemmän työtä, kuin kaasu tekee yksivaiheisessa laajenemisessa. Sellaisen koneen rakentaminen, joka kaksivaiheisessa prosessissa tekee työtä ympäristöön, on siis mahdotonta. Sama tulos on myös voimassa monivaiheisille tietyn kaasumäärän laajenemis- ja puristumisprosesseille. Kuitenkin monivaiheisella puristuksella voidaan tehtävän työn määrää merkittävästi pienentää ja tällöin työ saadaan kaavasta (2.5).

Edellä tarkastelluissa tilanmuutoksissa on ulkoinen paine poikennut prosessin aikana äärellisesti kaasun omasta paineesta. Tällaiset tilanmuutokset ovat esimerkkejä irreversiibeleistä prosesseista. Nimi johtuu siitä, ettei niitä voi suorittaa täsmälleen samanlaisina päinvastaiseen suuntaan. Aiemmin jo todettiin, että vastaprosessien puristuminen ja laajeneminen työt ovat erilaisia.

Reversiibelit eli palautuvat prosessit voidaan suorittaa päinvastaiseen suuntaan samanlaisina. Kaasun laajeneminen tai puristuminen tapahtuu reversiibelisti, jos ulkoinen paine poikkeaa kaasun omasta paineesta äärettömän vähän ja systeemi on koko ajan tasapainotilassa. Koska



**Kuva 2.6** Yksivaiheisen laajenemisprosessin ympäristöön työ

tasapainotilojen asettuminen vie aikaa, tällaisen prosessin saavuttaminen kestää äärettömän kauan. Reversiibelille laajenemiselle  $p_{\text{ex}} = p - dp$  ja puristumiselle  $p_{\text{ex}} = p + dp$ , joten kaavan (2.6) mukaan

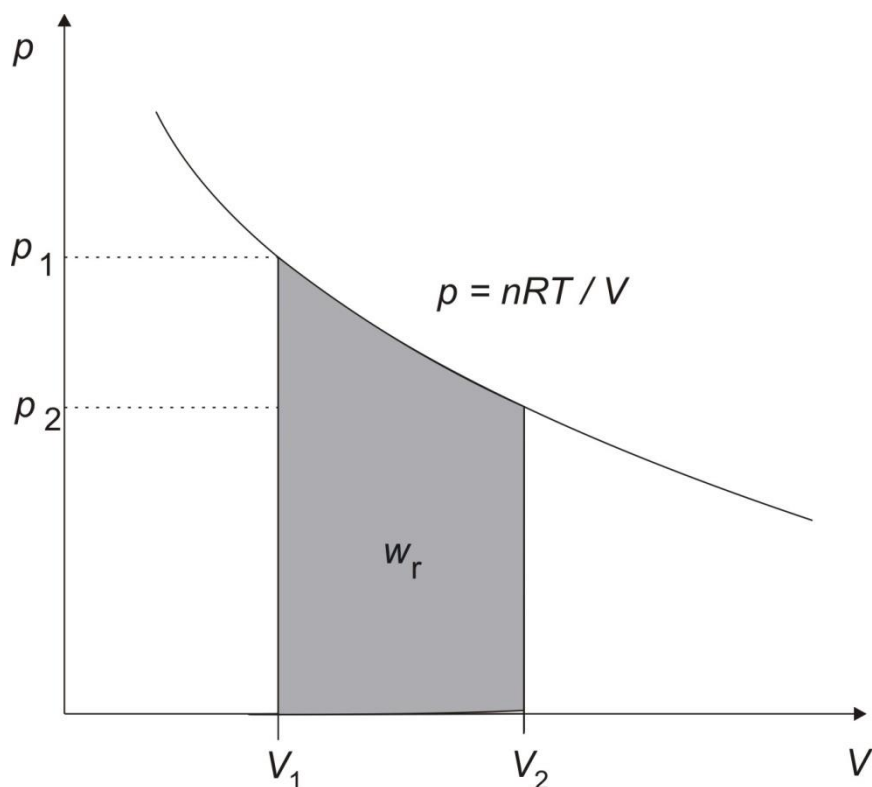
$$w = - \int_{V_i}^{V_f} (p \pm dp) dV = - \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (2.7)$$

koska termi  $\pm dp dV$  on kahden infinitesimaalisen pienen suureen tulona hyvin pieni. Kaavan (2.7) perusteella reversiibelissä puristuksessa tarvittava työ on sama kuin reversiibelissä laajenemisessa saatu.

Ideaalikaasulle isotermisen reversiibelin prosessin työ on

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2.8)$$

Tämä työ on esitetty kuvan 2.7  $pV$ -diagrammissa.



**Kuva 2.7** Reversiibelin prosessin työ ideaalikaasun tapauksessa. Laajenemisessa  $1 \equiv i$  ja  $2 \equiv f$  sekä  $w_r = w_y$ . Puristuksessa  $2 \equiv i$  ja  $1 \equiv f$  sekä  $w_r = w$ . Reversiibeli työ on laajenemisesta ympäristöön saatu suurin mahdollinen työ ja puristamiseen ympäristöstä tarvittava pienin mahdollinen työ.

Esimerkki 2.2

Viisi grammaa kiinteää hiilidioksidia on sijoitettu astiaan, jonka lämpötila on 298 K ja tilavuus  $100 \text{ cm}^3$  ja jossa on liukuva seinä. Laske työ, jonka kaasuuntuva  $\text{CO}_2$  tekee 101 kPa paineessa olevaan ympäristöön. Mikä olisi vastaava työ, jos laajeneminen tapahtuisi reversiibelisti? Astian lämpötila pysyy koko ajan vakiona.

Ratkaisu:

$$V_f = \frac{nRT}{p_f} = \frac{5}{44} \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ N m K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \\ = \frac{31,15 \text{ N m}}{101 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2}} = 2,788 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Kaavan (2.6) perusteella

$$w_y = -w = \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} dV = p_{\text{ex}}(V_f - V_i) \\ = 101 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} (2788 - 100) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 271 \text{ J}$$

Kaavan (2.8) perusteella

$$w_{y,r} = -w_r = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = \frac{5}{44} \text{ mol} \cdot 8314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \ln \frac{2788}{100} \\ = 937 \text{ J}$$

Aiemmin jo mainittiin, että irreversiibleiden tilanmuutosten työ riippuu tiestä eli prosessin suoritustavasta. Näin on asia myös reversiibleissä tilanmuutoksissa. Yleisesti  $p = p(T, V)$ , joten kaavan (2.6) mukaan

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p(T, V) dV \quad (2.9)$$

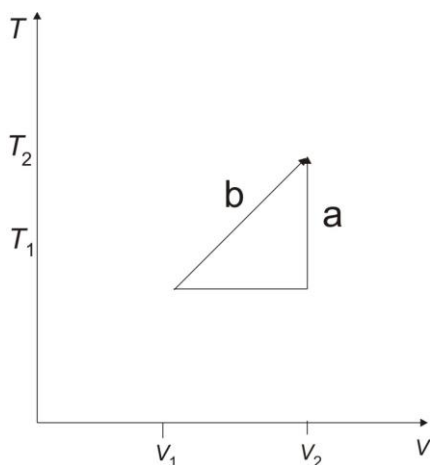
Jos prosessin aikana sekä  $T$  että  $V$  muuttuvat, kaavan (2.9) integraali on viivaintegraali.

### Esimerkki 2.3

Kuvitellaan kaasun noudattavan hypoteettista tilanyhtälöä

$$pV = cT^2$$

missä  $c$  on vakio. Laske kuvan 2.8 teitä a ja b pitkin tapahtuvien prosessien työt, kun prosessit ovat reversiibleitä.



**Kuva 2.8.** Esimerkin 2.3 prosessit

Ratkaisu:

Prosessi a on kaksivaiheinen:  $(T_1, V_1) \rightarrow (T_1, V_2) \rightarrow (T_2, V_2)$ . Täten kaavasta (2.9) saadaan annetun tilanyhtälön avulla

$$w_{a,1} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{cT_1^2}{V} dV = -cT_1^2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$w_{a,2} = - \int_{V_2}^{V_2} p dV = 0 \Rightarrow w_a = w_{a,1} + w_{a,2} = -cT_1^2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Prosessissa b lämpötilan  $T$  ja tilavuuden  $V$  välinen yhteys saadaan suoran yhtälöstä

$$T - T_1 = \frac{T_2 - T_1}{V_2 - V_1} (V - V_1) \Rightarrow T = \frac{T_2 - T_1}{V_2 - V_1} \cdot V - \frac{T_2 - T_1}{V_2 - V_1} \cdot V_1 + T_1 = c_1 V + c_2$$

Näin ollen

$$\begin{aligned} w_b &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -c \int_{V_1}^{V_2} \frac{T^2}{V} dV = -c \int_{V_1}^{V_2} \frac{(c_1 V + c_2)^2}{V} dV \\ &= -cc_1^2 \int_{V_1}^{V_2} V dV - 2cc_1 c_2 \int_{V_1}^{V_2} dV - cc_2^2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= -c \left[ c_1^2 \frac{(V_2^2 - V_1^2)}{2} + 2c_1 c_2 (V_2 - V_1) + c_2^2 \ln \frac{V_2}{V_1} \right] \end{aligned}$$

missä

$$c_1 = \frac{T_2 - T_1}{V_2 - V_1} \text{ ja } c_2 = T_1 - \left( \frac{T_2 - T_1}{V_2 - V_1} \right) \cdot V_1$$

## 2.2 Sisäenergia

Ensimmäisen pääsäännön täsmällinen muotoilu johtaa uuden systeemiä kuvaavan suureen, sisäenergian, käyttöönottoon. Tässä muotoilussa on selkeästi ymmärrettävä käsite tilamuuttuja, jonka määritelmäksi esitetään seuraava tärkeä lause:

*Suure  $y$  on tilamuuttuja, jos viivaintegraali  $\int_1^2 dy$  on tiestä riippumaton, jolloin sen arvo on  $y_2 - y_1$ .*

Mielivaltaiselle tilalle  $t$  suure  $y$  voidaan tällöin määritellä kaavalla

$$y_t = y_{\text{ref}} + \int_r^t dy \quad (2.10)$$

missä  $y_{\text{ref}}$  on  $y$ :n arvo vertailutilassa. Kiertoprosessissa systeemin alku ja lopputila ovat samoja. Tällöin kiertoprosessissa  $c$  tilanmuuttujalle  $y$  on voimassa

$$\int_c dy = \oint dy = 0 \quad (2.11)$$

missä symboli  $\oint$  ilmaisee kiertointegraalia eli integrointia suljetun reitin yli. Palataan ensimmäisen pääsäännön formulointiin. Kokemus on osoittanut, että suljetussa systeemissä adiabaattinen (ad) kiertoprosessi ei voi tehdä työtä eikä sen suorittamiseen tarvita työtä, joten

$$\oint dw_{\text{ad}} = 0 \quad (2.12)$$

Ikiliikkuja on hypoteettinen kone, joka voi tehdä työtä ilman energiansyöttöä. Jotta se voisi toimia jatkuvasti, sen on suoritettava kiertoprosesseja. Kaava (2.12) sisältää sen, että tällainen kone on mahdoton rakentaa. Yhtälöistä (2.11) ja (2.12) seuraa, että  $w_{\text{ad}}$  on tilamuuttuja. Määritellään sisäenergian muutos  $dU$  kaavalla

$$dU = dw_{\text{ad}} \quad (2.13)$$

josta integroimalla saadaan kaava

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 dw_{\text{ad}} \quad (2.14)$$

Täten sisäenergian muutos siirtymälle tilasta yksi tilaan kaksi saadaan suorittamalla tilanmuutos adiabaattisesti ja määrittämällä tämän prosessin työ. Jos systeemin lämpöeristys poistetaan,  $\Delta U$  on yleensä jollekin systeemin tilanmuutokselle eri suuri kuin  $w$ . Näiden ero johtuu prosessin aikana siirtyneestä lämmöstä, joten

$$q = \Delta U - w \quad (2.15)$$

Ensimmäinen pääsääntö voidaan kiteyttää kaavaan

$$\Delta U = q + w \quad (2.16)$$

Ensimmäinen pääsääntö voidaan tulkita käytännön kannalta seuraavalla tärkeällä tavalla:

*Suljetun systeemin sisäenergia voi muuttua vain kahdella tavalla: joko niin, että systeemiin tehdään työtä, tai niin, että systeemiin virtaa lämpöä. Muita mahdollisuuksia ei ole. Näin ollen eristetyn systeemin sisäenergia ei muutu.*

Jälkimmäinen osa ensimmäisen pääsäännön määritelmässä on toteamus energian säilymisestä. Tämä johtuu siitä, että maailmankaikkeus voidaan kokonaisuudessaan tulkita eristetyksi systeemiksi ja ensimmäisen pääsäännön nojalla sen energian on säilyttävä vakiona kaikkien prosessien aikana.

On havaittu, että jos systeemin ainemäärä  $k$ -kertaistetaan, niin tämän systeemin suorittaman prosessin adiabaattinen työ  $k$ -kertaistuu, mistä seuraa, että  $U$  on ekstensiivinen tilamuuttuja. Moolinen sisäenergia  $U_m$  määritellään analogisesti moolitilavuuden kanssa kaavalla

$$U_m = \frac{U}{n} \quad (2.17)$$

Systeemin sisäenergia koostuu esimerkiksi molekyylien translaatio-, rotaatio- ja vibraatioenergioista, elektronien ja ydinten välisistä energioista, sekä molekyylien välisistä vuorovaikutusenergioista. Termodynamiikka tieteenä ei kuitenkaan edellytä mitään tietoa näistä eri energialajeista vaan sen tulokset sopivat systeemin kaikkiin energiamuutoksiin.

### 2.3 Entalpia

Käytäntö on osoittanut, että systeemin energiamuutosten kuvaamisessa sisäenergia tarvitsee rinnalleen toisen kokonaisenergiaan liittyvän termodynaamisen suureen eli entalpian. Se määritellään kaavalla

$$H = U + pV \quad (2.18)$$

Koska  $U$  ja  $V$  ovat tilamuuttujia, niiden yhdistelmä  $H$  on myös tilamuuttuja. Entalpia on ekstensiivisuuse, koska

$$H(kn) = U(kn) + pV(kn) = kU(n) + k[pV(n)] = kH(n)$$

Moolientalpia  $H_m$  määritellään kaavalla  $H_m = H/n$ .  $H_m$  on yhteydessä suureisiin  $U_m$  ja  $V_m$  kaavalla



$$H_m = \frac{H}{n} = \frac{(U + pV)}{n} = \frac{U}{n} + \frac{pV}{n} = U_m + pV_m \quad (2.19)$$

Seuraava tarkastelu selvittää entalpian käyttöönoton syyn ja merkityksen termodynamiikassa. Tutkitaan vakiopaineessa tapahtuvaa muutosta tilasta  $i$  tilaan  $f$ . Kaavojen (2.16), (2.6) ja (2.18) perusteella

$$U_f - U_i = q + w = q - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} dV = q - pV_f + pV_i$$

Koska vakiopaineessa  $p = p_{\text{ex}} = p_i = p_f$ , niin

$$q = q_p = (U_f + pV_f) - (U_i + pV_i) = H_f - H_i = \Delta H$$

Siis

$$q_p = \Delta H \quad (2.20)$$

Kaavan (2.20) mukaan *isobaarisessa prosessissa systeemiin siirtynyt lämpö on sama kuin systeemin entalpian muutos*. Koska suurin osa tutkittavista kemiallisista systeemeistä on yhden ilmakehän vakiopaineessa, käytännön kannalta tärkein systeemin energiaa kuvaava ensimmäisen pääsäännön suure on entalpia. Se liittyy tällöin suoraan lämpöihin. Tästä syystä termodynaamisissa taulukoissa on esitetty nimenomaan aineiden entalpia-arvoja.

Jos prosessi tapahtuu vakiopaineen asemasta vakiotilavuudessa  $V$ , niin

$$U_f - U_i = q + w = q - \int_V^V p_{\text{ex}} dV = q + 0 = q_V$$

niin

$$q_V = \Delta U \quad (2.21)$$

Kaavan (2.21) mukaan *isokoorisessa prosessissa siirtynyt lämpö on sama kuin systeemin sisäenergian muutos*.

## 2.4 Lämpökapasiteetti

Jos systeemiin virtaa lämpöä, sen lämpötila nousee. Lämpötilan nousu on verrannollinen tuotuun lämpöön. Infinitesimaalisille muutoksille siis  $dT = (\text{vakio}) \cdot dq$ . Toisinpäin ajateltuna

$$dq = C dT \quad (2.22)$$

missä vakio  $C$  on systeemin lämpökapasiteetti. Lämpökapasiteetti riippuu tavasta, jolla systeemiin virtaa lämpöä. Kemiallisessa termodynamiikassa kiinnostavia prosesseja ovat usein isobaariset ja isokooriset tilanmuutokset, joten lämpökapasiteeteilla vakioaineessa ja vakiotilavuudessa on erityistä mielenkiintoa. Kaavojen (2.20) ja (2.22) vuoksi lämpökapasiteetti vakioaineessa  $C_p$  määritellään kaavalla

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.23)$$

Lämpökapasiteetti vakiotilavuudessa puolestaan määritellään kaavojen (2.21) ja (2.22) perusteella

$$C_V = \frac{dq_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.24)$$

Selvästi  $C_p$  ja  $C_V$  ovat ekstensiivisuuksia. Mooliset lämpökapasiteetit määritellään kaavoilla  $C_{p,m} = C_p / n$  ja  $C_{V,m} = C_V / n$ . Kineettisen kaasuteorian mukaan yksiatomisen ideaalikaasun sisäenergia  $U$  riippuu vain lämpötilasta ja voidaan esittää kaavalla

$$U_m = \frac{3}{2} RT \quad (2.25)$$

joten yksiatomiselle ideaalikaasulle kaavan (2.24) mukaan

$$C_{V,m} = \frac{3}{2} R \quad (2.26)$$

Termodynaamisten suureiden taulukkoteoksissa on usein esitetty eri aineille  $C_{p,m}$ -arvoja tavallisimmin 298 K lämpötilassa. Yleisesti  $C_{p,m} = C_{p,m}(T, p)$ . Normaalipaineissa  $C_{p,m}$ :n paineriippuvuus on vain vähäistä, joten

$$C_{p,m} \approx C_{p,m}(T)$$

Tämä lämpötilariippuvuus esitetään usein jommallakummalla seuraavista kaavoista

$$\frac{C_{p,m}}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}} = a_1 + a_2 \left( \frac{T}{\text{K}} \right) + a_3 \left( \frac{T}{\text{K}} \right)^2 + a_4 \left( \frac{T}{\text{K}} \right)^3 \quad (2.27)$$

$$\frac{C_{p,m}}{\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}} = b_1 + b_2 \left(\frac{T}{\text{K}}\right) + b_3 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-2} \quad (2.28)$$

Sisäenergian ja entalpian läheisestä yhteydestä johtuen tuntuu luonnolliselta, että myös määritellyt kaksi lämpökapasiteettiä olisivat jotenkin kytköksissä toisiinsa. Lähtemällä liikkeelle määritelmistä tämä yhteys on mahdollista löytää. Yhtälöiden (2.23), (2.24) ja (2.18) mukaan

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left[\frac{\partial(U + pV)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

joten

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.29)$$

Koska pyritään mitattavissa oleviin suureisiin ja näihin  $(\partial U / \partial T)_p$  ei kuulu, on kaavaa (2.29) vielä muutettava. Jos  $U = U(T, V)$ , sen kokonaisdifferentiaali

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Tämä kaava on yleinen, joten se on voimassa myös vakiopaineessa, joten

$$dU_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV_p$$

Jaetaan  $dT_p$ :llä ja merkitään  $dy_z / dx_z = (\partial y / \partial x)_z$ :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.30)$$

Näin ollen

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.31)$$

Yhdistämällä kaavat (2.29) ja (2.30) löydetään lopullinen yhteys

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.32)$$

Kaasuille  $(\partial U / \partial V)_T$  voidaan kokeellisesti määrittää seuraavassa luvussa käsitellyllä Joulen kokeella. Muille olomuodoille se voidaan laskea mitatuista suureista myöhemmin johdettavasta

toisen pääsäännön tuntemista edellyttävästä yhtälöstä. Suure  $(\partial V / \partial T)_p$  on kaavan (1.28) kautta yhteydessä mitattavaan lämpötilakertoimeen. Tutkitaan, mikä on lämpökapasiteettien erotus ideaalikaasulle: Joulen koe antaa ideaalikaasulle tuloksen

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2.33)$$

joten kaavan (2.32) mukaan

$$C_p - C_V = (0 + p) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = p \cdot \left(\frac{\partial \left[\frac{nRT}{p}\right]}{\partial T}\right)_p = nR \quad (2.34)$$

Monoatomiselle ideaalikaasulle näin ollen kaavan (2.26) perusteella, on voimassa

$$C_{p,m} = C_{V,m} + \frac{C_p - C_V}{n} = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R \quad (2.35)$$

Tutkitaan, mikä voisi olla fysikaalinen syy sille, että  $C_p$  on erisuuri kuin  $C_V$ . Tämä ongelma palautuu määritelmien (2.23) ja (2.24) takia ongelmaksi, miksi  $q_p$  ei ole sama kuin  $q_V$ . Kaavojen (2.6) ja (2.16) perusteella

$$dq_p = dU_p - dw_p = dU_p + p dV \quad \text{ja} \quad dq_V = dU_V$$

joten

$$dq_p - dq_V = dU_p - dU_V + p dV_p$$

vakiopaine-prosessissa osa lämmöstä menee siis laajenemistyöhön  $p dV_p$ . Tästä laajenemisesta johtuen molekyylit siirtyvät kauemmaksi toisistaan, jolloin niiden välinen potentiaalienergia muuttuu. Termi  $dU_p - dU_V$  liittyy tähän energiaan. Kaavassa (2.32) taas termi  $(\partial U / \partial V)_T$  on yhteydessä tähän seikkaan. Koska kaasussa molekyyliden väliset vuorovaikutukset ovat heikkoja, niille  $(\partial U / \partial V)_T$  on pieni.

#### Esimerkki 2.4

Viisi moolia ideaalikaasua laajenee lämpötilassa 300 K reversiibelisti tilavuudesta  $500 \text{ cm}^3$  tilavuuteen  $1500 \text{ cm}^3$ . Laske prosessin  $q, w, \Delta U$  ja  $\Delta H$ .

Ratkaisu:

Valitaan  $U = U(T, V)$ . Tällöin kokonaisdifferentiaaliksi saadaan

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

koska  $dT = 0$  ja kaavan (2.33) mukaan myös  $(\partial U / \partial V)_T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$ .

Nyt kannattaa valita  $H = H(T, V)$ , jolloin

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V \cdot 0 + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \cdot dV = 0$$

koska  $dT = 0$  ja koska

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial(nRT)}{\partial V}\right)_T = 0 + 0 \Rightarrow \Delta H = 0$$

Kaavan (2.8) mukaan

$$\begin{aligned} w &= - \int_{V_i}^{V_f} p dV = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -5 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln \frac{1500}{500} \\ &= -13,7 \text{ kJ} = -q \Rightarrow q = 13,7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

koska kaavan (2.16) mukaan  $q = \Delta U - w = 0 - w = -w$ .

### Esimerkki 2.5

Laske seuraaville 101 kPa paineessa tapahtuville prosesseille  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  ja  $\Delta H$ , kun ainemäärä on aina yksi mooli.

- Jää sulatetaan 273 K lämpötilassa.
- Vesi kuumennetaan 273 K lämpötilasta 373 K lämpötilaan.
- Vesi höyrystetään 373 K lämpötilassa.

Jään tiheys on  $0,917 \text{ g cm}^{-3}$  ja veden  $1,000 \text{ g cm}^{-3}$  lämpötilassa 273 K ja  $0,958 \text{ g cm}^{-3}$  lämpötilassa 373 K.

Ratkaisu:

Aineiden faasimuutosentalpiat ovat kokeellisesti määritettävissä olevia suureita ja niitä löytyy termodynamiikan taulukkoteoksista.

- Veden sulamiscalpia standardipaineessa 101 kPa ja sulamislämpötilassa 273 K on taulukon mukaan.

$$\Delta H_m = 6,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

joten

$$\Delta H = n\Delta H_m = 1 \text{ mol} \cdot 6 \text{ kJ mol}^{-1} = 6 \text{ kJ}$$

Vakiopaineessa  $q = q_p = \Delta H$ , joten  $q = 6 \text{ kJ}$

Lasketaan systeemin alkutilavuus  $V_i$ :

$$V_i = \frac{nM}{\rho_i} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,018 \text{ kg mol}^{-1}}{917 \text{ kg m}^3} = 1,96 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

Samalla tavalla  $V_f = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

$$w = \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} dV = -p_{\text{ex}}(V_f - V_i)$$

$$= -101 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2} (1,80 - 1,96) \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 = 0,16 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + w \cong 6 \text{ kJ}$$

b) Valitaan  $H = H(T, p)$ , jolloin

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \cdot 0 = C_p dT$$

$$\Rightarrow \Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT = n \int_{T_i}^{T_f} C_{p,m} dT$$

Oletetaan hiukan epäoikeutetusti, että  $C_{p,m}$  on lämpötilasta riippumaton ja käytetään sinä taulukkoarvoa  $75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Tällöin

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_f - T_i) = 1 \text{ mol} \cdot 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (373 - 273) \text{ K} = 7,5 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow q = 7,5 \text{ kJ}$$

Nyt  $V_i = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$  ja  $V_f = 1,88 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ , joten

$$w = -101 \cdot 10^3 \cdot (1,88 - 1,80) \cdot 10^{-5} \text{ J} = -0,08 \text{ J}$$

$$\Rightarrow \Delta U \cong q = 7,5 \text{ kJ}$$

- c) Höyrystymisentalpialle löytyy taulukoista arvo  $44 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Tarkoissa laskuissa on tehtävä selväksi, mihin lämpötilaan käytetty arvo liittyy ja korjattava ne vastaamaan käytettävää höyrystymislämpötilaa.

Nyt

$$\Delta H_{\text{vap}} \cong 44 \text{ kJ mol}^{-1} = q_{\text{m}}$$

Vesihöyry oletetaan ideaalikaasuksi:

$$\begin{aligned} w &= -p(V_f - V_i) = -pV_f + pV_i = -nRT + pV_i = \\ &= -1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 373 \text{ K} + 101 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2} \cdot 1,88 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \\ &= -3101 \text{ J} + 2 \text{ J} \cong -3,1 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Huomaa, että  $V_g \gg V_l \Rightarrow w = -nRT$

$$\Delta U = q + w \cong (44 - 3) \text{ kJ} = 41 \text{ kJ}$$

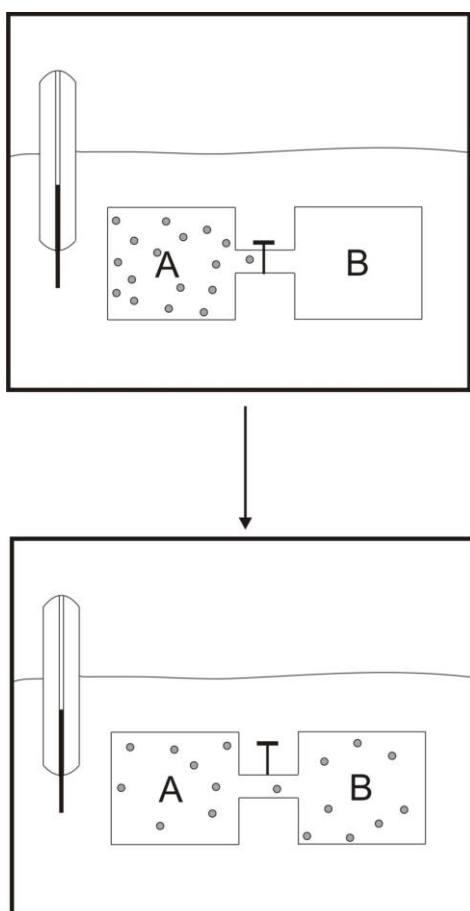
## 2.5 Joulen ja Joulen-Thomsonin kokeet

### Joulen koe

Kuten jo todettiin, Joulen koe antaa mahdollisuuden määrittää kaasuille suureen  $(\partial U / \partial V)_T$  arvon. Alkuperäinen koejärjestely on esitetty kuvassa 2.9, josta käy ilmi myös tapahtuva prosessi. Siinä alkutilassa säiliöosa A on täytetty kaasulla ja B on tyhjiö. Koko laitteisto on upotettu adiabaattisessa astiassa olevaan veteen. Prosessin käynnistää säiliöiden välisen hanan aukaisu, jolloin kaasu laajenee myös osasäiliöön B. Lopputilassa kaasu miehittää osien A ja B tilavuuden. Kuten kuvasta nähdään, kokeen aikana lämpömittarin lukema ei muutu. Koe voidaan tulkita termodynaamisesti seuraavalla tavalla: Kaasun täyttämä tila voidaan ajatella systeemiksi. Tällöin

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} dV = 0$$

koska  $p_{\text{ex}} = 0$ . Ympäristön lämpötila ei muutu, joten myös  $q = 0$ . Ensimmäisen pääsäännön perusteella  $\Delta U = q + w = 0$ .



**Kuva 2.9** Alkuperäinen Joulen koe.

Näin ollen

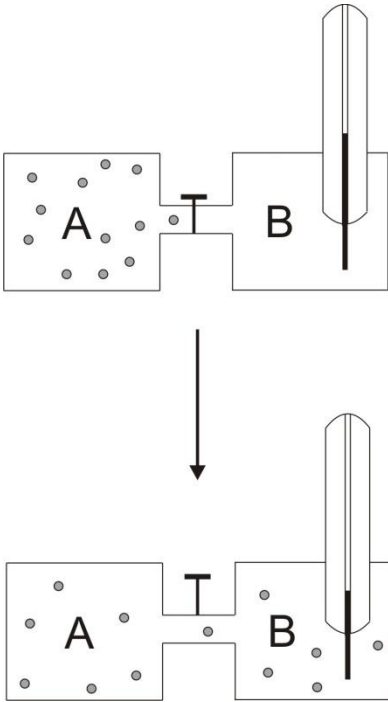
$$dU = 0 = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V \cdot 0 + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Koska  $dV \neq 0$ , niin tutkittavalle kaasulle

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{2.33}$$

Joulen tekemässä alkuperäisessä kokeessa kaasuastia oli upotettu veteen, jonka lämpötilaa tarkkailtiin, kuten kuvassa 2.9 on esitetty. Veden suuresta lämpökapasiteetista johtuen tämä koejärjestely ei tuonut esiin pieniä lämpötilanmuutoksia. Tarkempien mittausten perusteella reaalikaasulle  $(\partial U / \partial V)_T \neq 0$  ja tulos (2.33) on voimassa vain ideaalikaasulla. Reaalikaasulla tutkittava osittaisderivaatta on kokeellisesti saavutettavissa kuvan 2.10 järjestelyllä. Systeminä pidettävä kaasusäiliö A + B on erotettu adiabaattisella seinällä ympäristöstä.





**Kuva 2.10 Paranneltu Joulen koe**

Käsitellään tämä paranneltu koe termodynaamisesti: Koska työ tehdään systeemin sisällä ja koska systeemi on lämpöeristetty ympäristöstä  $w = q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$ , joten kokeen aikana kaasun sisäenergia on vakio. Kokeesta saadaan suoraan mittauksin suure  $(\partial T / \partial V)_U$ . Tähän suhteeseen perustuen määritellään Joulen kerroin  $\mu_J$  kaavalla

$$\mu_J = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta T}{\Delta V} \right)_U = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \quad (2.36)$$

Joulen kerroin  $\mu_J$  on yhteydessä suureeseen  $(\partial U / \partial V)_T$ . Tämä nähdään siitä, että jos  $U = U(T, V)$  on vakio, niin sen kokonaisdifferentiaalista saadaan kaava

$$\begin{aligned} dU &= C_V dT_U + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV_U = 0 \\ \Leftrightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= -C_V \frac{dT_U}{dV_U} = -C_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -C_V \mu_J \end{aligned} \quad (2.37)$$

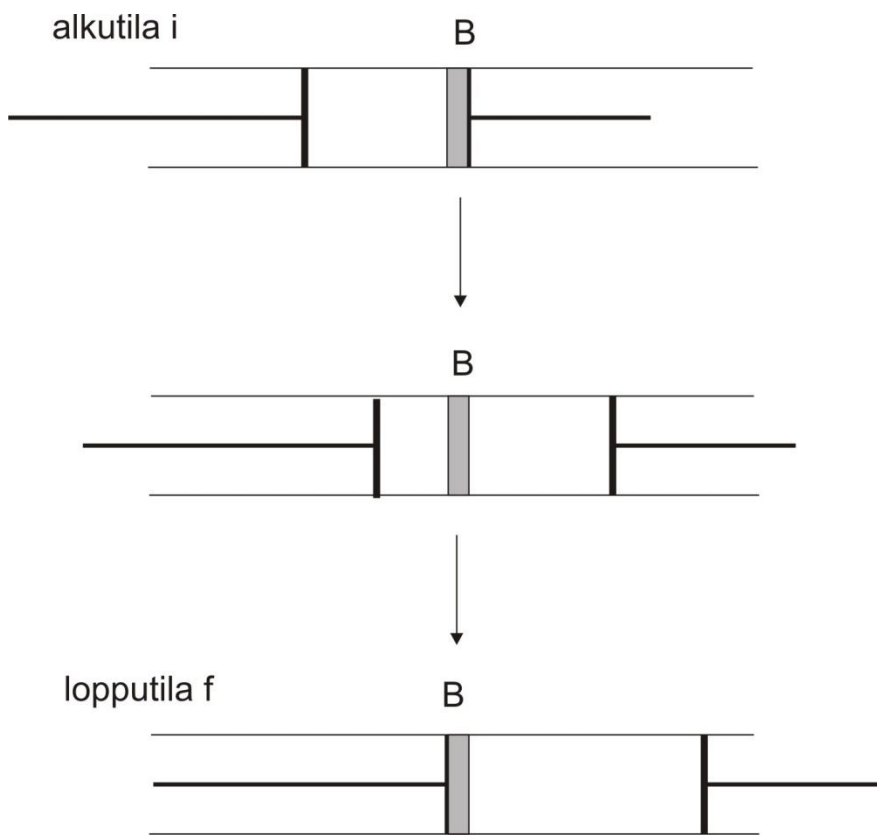
Reaalikaasuille  $\mu_J$ :llä on jokin pieni arvo ja ideaalikaasuille sen arvo on kaavojen (2.33) ja (2.37) perusteella nolla.

### Joulen ja Thomsonin koe

Kaavasta (2.20) johtuen entalpia ajatellaan useimmiten lämpötilan ja paineen funktioksi. Tällöin

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

On siis tärkeää löytää mittaustavat, joilla kaavassa esiintyvät osittaisderivaatat voidaan ratkaista. Lämpökapasiteetti  $C_p$  saadaan kalorimetrisista mittauksista. Suureen  $(\partial H / \partial p)_T$  määrittäminen on hankalampaa, mutta se voidaan ratkaista kaasuille Joulen ja Thomsonin kokeesta. Koe suoritetaan adiabaattisessa laitteistossa alla olevassa kuvasarjassa 2.10 esitetyllä tavalla:



### Kuvasarja 2.11 Joulen ja Thomsonin koe.

Kokeessa kaasu painetaan männällä huokoisen esteen B läpi, jolloin toinen mäntä siirtyy myös uuteen asemaan. Este B sallii kaasun läpimenon, mutta estää paine-eron tasoittumisen. Vasemman puoleiseen mäntään vaikuttaa koko ajan vakioapaine  $p_i$  ja oikean puoleiseen paine  $p_f$  ja  $p_i > p_f$ . Lasketaan prosessin työ kummankin männän tekemien töiden summana.

$$w(\text{vasen mäntä}) = w_v = - \int_{V_i}^0 p_i dV = p_i V_i$$

ja

$$w(\text{oikea mäntä}) = w_o = - \int_0^{V_f} p_f dV = -p_f V_f$$

Näin ollen

$$w = w_v + w_o = p_i V_i - p_f V_f \quad (2.38)$$

Koska käytävän seinät ja mäntien pinnat muodostavat adiabaattisen rajapinnan, prosessin  $q = 0$ . Ensimmäisen pääsäännön perusteella

$$\Delta U = U_f - U_i = w + q = p_i V_i - p_f V_f$$

Tutkitaan entalpien muutosta tässä kokeessa:

$$\Delta H = H_f - H_i = H_f = U_f + p_f V_f - U_i - p_i V_i = 0 \quad (2.39)$$

Kaasun entalpia on koko ajan vakio, eli Joulen ja Thomsonin kokeen prosessi on isoentalpinen. Kokeesta saadaan suoraan mittauksin  $(\Delta T / \Delta p)_H$ . Joulen ja Thomsonin kerroin  $\mu_{JT}$  määritellään kaavalla:

$$\mu_{JT} = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (2.40)$$

Tämän kertoimen määrittämistä valaisee seuraava laskuesimerkki.

### Esimerkki 2.6

Fluorivedylle on tehty mittaussarja, jossa tutkitaan sen lämpötilan alenemisen riippuvuutta alkutilan paineessa  $p_i$ , kun fluorivety laajenee kuristusventtiilin läpi 100 kPa loppupaineeseen ( $= p_f$ ). Kun alkutilan lämpötila on 273 K ( $= T_i$ ), saadaan alla olevan taulukon tulokset.

$p_i / \text{MPa}$	3,2	2,4	1,8	1,1	0,8	0,5
$-\Delta T / \text{K}$	22	18	15	10	7,4	4,6

Mikä on fluorivedyn Joulen ja Thomsonin kerroin 273 K lämpötilassa ja 100 kPa paineessa?

Ratkaisu:

Laajeneminen kuristusventtiilin läpi voidaan ajatella Joulen ja Thomsonin laajenemiseksi, koska venttiili säilyttää paine-eron. Kaavan (2.40) mukaan

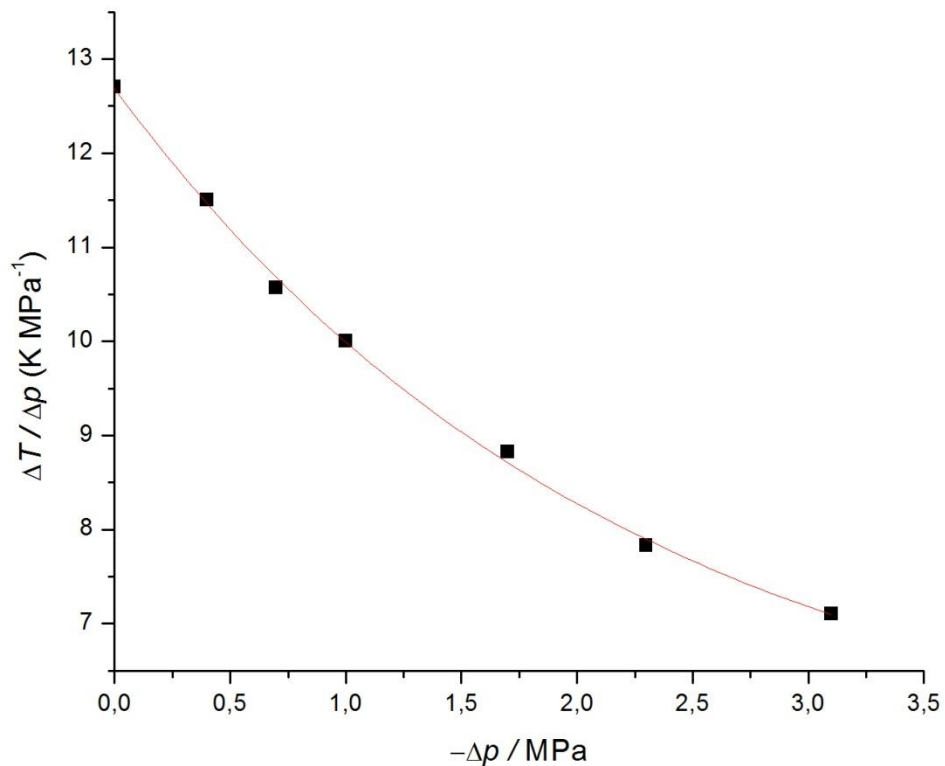
$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left( \frac{T_f - T_i}{p_f - p_i} \right)$$

Ratkaistaan  $\mu_{JT}$  graafisesti piirtämällä suure  $(\Delta T / \Delta p)$  suureen  $\Delta p$  funktiona ja ekstrapoloimalla kuvaaja arvoon  $\Delta p = 0$ . Tätä varten lasketaan seuraava taulukko

$-\Delta p / \text{MPa}$	3,1	2,3	1,7	1,0	0,7	0,4
$\Delta T (\Delta p)^{-1} / \text{K MPa}^{-1}$	7,10	7,83	8,82	10,00	10,57	11,50

Piirros on esitetty kuvassa 2.12. Sen perusteella

$$\mu_{JT}(273 \text{ K}, 100 \text{ kPa}) = 12,7 \text{ K / MPa}$$



**Kuva 2.12** Laskuesimerkin 2.6 graafinen ekstrapolointi

Määritelmästä (2.40) nähdään, että kaasu jäähtyy Joulen ja Thomsonin laajenemisessa, jos  $\mu_{JT} > 0$ . Jos taas  $\mu_{JT} < 0$ , kaasu lämpenee vastaavassa laajenemisessa. Yleensä normaalilämpötiloissa kaasuille  $\mu_{JT} > 0$ . Merkittävä poikkeus on vety. Lämpötilaa, jossa  $\mu_{JT}$  vaihtaa merkkiä, kutsutaan inversiolämpötilaksi  $T_I$ . Yleensä kaasut käyttäytyvät siten, että inversiolämpötilaa matalammissa lämpötiloissa ne jäähtyvät ja inversiolämpötilaa korkeammassa lämpötiloissa ne kuumenevat laajetessaan esimerkiksi kuristusventtiilin läpi. Kaasu saattaa jäähtyä niin alhaiseen lämpötilaan, että se nesteytyy, joten Joulen ja Thomsonin kokeeseen perustuen voidaan nesteyttää kaasuja.

Palataan takaisin Joulen ja Thomsonin kokeen lähtökohtaan eli suureen  $(\partial H / \partial p)_T$  ilmaisemiseen mitattavissa olevin suurein. Vakioentalpiassa

$$\begin{aligned} dH &= c_p dT_H + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp_H = 0 \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= -c_p \frac{dT_H}{dp_H} = -c_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -c_p \mu_{JT} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Etsitään ideaalikaasulle  $\mu_{JT}$ :n lauseke: Koska  $H = U + pV = U + nRT$  ja koska

$$dU = c_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = c_v dT \Rightarrow U = U(T) \quad (2.42)$$

ideaalikaasun entalpia riippuu vain lämpötilasta, eli  $H = H(T)$ . Ideaalikaasulle pätee siis tulos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (2.43)$$

Kaavoista (2.41) ja (2.42) seuraa, että ideaalikaasulle

$$\mu_{JT} = 0 \quad (2.44)$$

### Esimerkki 2.7

Osoita, että

$$\mu_{JT} = -\frac{V}{c_p} [\mu_J c_v \kappa - \kappa p + 1]$$

Ratkaisu:

$$H = U + pV \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V$$

Kaavan (2.41) perusteella

$$-C_p \mu_{JT} = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + V$$

Derivoinnin ketjusäännön perusteella

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \left( \frac{\partial f}{\partial u} \right)_y \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y$$

joten

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + V \right]$$

Kaavoista (2.37) ja (1.29) seuraa, että

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} [(-\mu_J C_V)(-\kappa V) - p\kappa V + V]$$

$$\Rightarrow \mu_{JT} = -\frac{V}{C_p} [\mu_J C_V \kappa - \kappa p + 1]$$

## 2.6 Adiabaattinen tilanmuutos

Adiabaattisessa prosessissa systeemi on prosessin ajan lämpöeristetty ympäristöstä, joten  $q = 0 \Rightarrow dq = 0$  ja ensimmäisen pääsäännön mukaan  $dU = dw$ . Tutkitaan ensin ideaalikaasun reversiibeliä tilanmuutosta  $(T_i, V_i, p_i) \rightarrow (T_f, V_f, p_f)$ . Siinä

$$dU = C_V dT = dw = -p dV = -\frac{nRT}{V} dV \quad (2.45)$$

joten käyttämällä kaavaa (2.34) saadaan

$$C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V} = -(C_p - C_V) \frac{dV}{V} \quad (2.46)$$

Määritellään lämpökapasiteettien suhde  $\gamma$  kaavalla

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (2.47)$$

Tällöin kaavasta (2.46) seuraa yhtälö

$$\frac{1}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V}$$

Jos  $\gamma$  ei riipu lämpötilasta, saadaan integroimalla yhtälö

$$\begin{aligned} \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i} &= - \ln \frac{V_f}{V_i} \\ \Leftrightarrow \frac{T_f}{T_i} &= \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^{1-\gamma} \end{aligned} \quad (2.48)$$

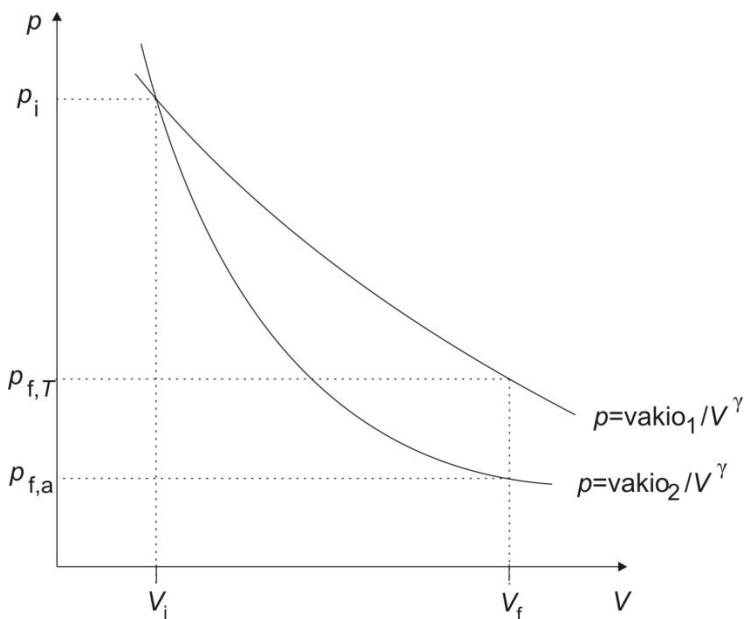
Ideaalikaasun tilanyhtälön perusteella  $T = pV/nR$ , joten yhtälöstä (2.48) saadaan lauseke

$$\begin{aligned} \frac{p_f V_f}{p_i V_i} &= \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^{1-\gamma} \\ \Leftrightarrow p_f V_f^\gamma &= p_i V_i^\gamma \end{aligned} \quad (2.49)$$

Tämän yhtälön perusteella adiabaattisen ja reversiibelin tilanmuutoksen aikana pätee

$$pV^\gamma = \text{vakio} \quad (2.50)$$

Kuvassa 2.13 on esitetty isoterminen ja adiabaattinen tilanmuutos  $pV$ -diagrammissa, kun alkupaine on  $p_i$  ja alkutilavuus  $V_i$ .



**Kuva 2.13** Ideaalilikaasun paineen riippuvuus tilavuudesta isotermisessä tai adiabaattisessa prosessissa.

Adiabaattisessa laajenemisessa loppupaine  $p_{f,a}$  on pienempi isotermisessä laajenemisessa ( $p_{f,T}$ ), koska  $\gamma = C_p/C_V > 1$ .

### Esimerkki 2.8

65 g ksenonia on laitettu astiaan, jonka paine on 200 kPa ja lämpötila 298 K. Kaasun annetaan laajentua adiabaattisesti ja reversiibelisti paineeseen 100 kPa. Mikä on kaasun loppulämpötila?

Ratkaisu:

Kaavan (2.49) ja ideaalikaasun tilanyhtälön perusteella

$$p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma \Rightarrow p_f \left( \frac{nRT_f}{p_f} \right)^\gamma = p_i \left( \frac{nRT_i}{p_i} \right)^\gamma$$

joten

$$T_f = T_i \left( \frac{p_i}{p_f} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Koska Xe on yksiatominen jalokaasu, kaavojen (2.26), (2.35) ja (2.47) mukaan

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$$

Näin ollen

$$T_f = (298 \text{ K}) \left( \frac{200 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} \right)^{\frac{1-\frac{5}{3}}{\frac{5}{3}}} = 226 \text{ K}$$

Tarkastellaan seuraavaksi ideaalikaasun adiabaattista mutta irreversiibeliä tilanmuutosta. Siinä  $dU = C_V dT = dw = -p_{\text{ex}} dV$ . Jos vastapaine on koko ajan vakio ja jos  $C_V$  ei riipu lämpötilasta, tilanmuutosta hallitsee yhtälö

$$C_V(T_f - T_i) = -p_{\text{ex}}(V_f - V_i) \quad (2.51)$$

### Esimerkki 2.9

Jos esimerkin 2.8 oloissa laajeneminen tapahtuu adiabaattisesti 100 kPa painetta vastaan, niin mikä on loppulämpötila?



Ratkaisu:

Kaavan (2.51) ja ideaalikaasun tilanyhtälön mukaan

$$C_V(T_f - T_i) = -p_{\text{ex}}(V_f - V_i) = -p_{\text{ex}} \left( \frac{nRT_f}{p_f} - \frac{nRT_i}{p_i} \right)$$

Nyt  $p_{\text{ex}} = p_f$  ja  $C_{V,m} = C_V / n$ , joten

$$C_{V,m}(T_f - T_i) = -R \left( T_f - \frac{p_f}{p_i} T_i \right)$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{C_{V,m} + \frac{p_f}{p_i} R}{C_{V,m} + R} T_i$$

Koska monoatomiselle ideaalikaasulle  $C_{m} = \frac{3}{2}R$ , niin

$$T_f = \frac{\frac{3}{2} + \frac{p_f}{p_i}}{\frac{3}{2} + 1} T_i = \frac{\frac{3}{2} + \frac{1}{2}}{\frac{3}{2} + 1} \cdot 298 \text{ K} = 238 \text{ K}$$

Reversiibelissä laajenemisessa (esimerkki 2.8) ympäristöön tehty työ on suurimmillaan, joten myös sisäenergian muutos adiabaattisessa prosessissa on suurimmillaan ja lämpötila muuttuu eniten. Siksi esimerkin 2.8 loppulämpötila on pienempi kuin esimerkin 2.9.

### 3. Lämpökemia

Lämpökemia on kemiallisiin tapahtumiin eli reaktioihin tai olomuodon muutoksiin liittyvien energiasuureiden tutkimista. Siinä käytetään hyväksi termodynamiikan ensimmäisen pääsäännön tuloksia.

#### 3.1 Standarditilat

Termodynamiikka ei anna mitään keinoa määrittää aineiden absoluuttisia sisäenergioita tai entalpioita. Eri aineille toisiinsa verrattavissa olevia suhteellisia arvoja saadaan sopimalla määrätyille tiloille järkeviä referenssiarvoja. Vertailutilaksi, jota nyt aletaan kutsua standarditilaksi, on valittu kaikille olomuodoille tila, jossa aineen paine on 101,325 kPa. Kaasujen oletetaan lisäksi käyttäytyvän standarditilassa ideaalikaasun tavoin, mikä tekee tilasta vain hypoteettisen.

Standarditilan tunnus on yläindeksi °. Merkintä  $V_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}; \text{l}; 298,15 \text{ K})$  tarkoittaa nestemäisen aineen moolitilavuutta standarditilassa lämpötilan ollessa 298,15 K.

### 3.2 Entalpiasopimukset

Kun systeemiin ei vaikuta ulkoisia kenttiä, niin absoluuttinen sisäenergia voidaan periaatteessa ratkaista Einsteinin kaavalla

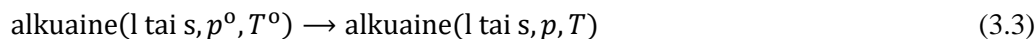
$$U = mc^2 \quad (3.1)$$

missä  $c$  on valonnopeus tyhjiössä. Vaikka rajoituttaisiin kentättömään tilanteeseen, kaava ei ole käytännössä sovelias, koska reaktioissa ja faasimuutoksissa tapahtuvat massamuutokset eivät ole punnittavan suuria.

Suhteellisia arvoja varten tehtävän sopimuksen kannattaa koskea alkuaineita, koska ne eivät muutu kemiallisissa prosesseissa toisiksi. Niinpä on sovittu, että

$$H_m^{\circ}(\text{alkuaine}; \text{pysyvin olomuoto}; 298,15 \text{ K}) = 0 \quad (3.2)$$

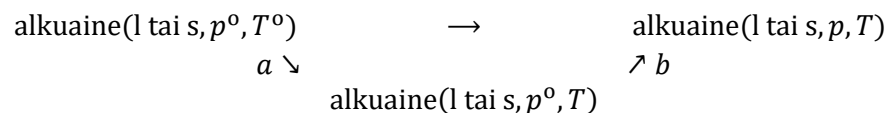
Termodynamiikan tuloksiin ja sopimukseen (3.2) perustuen voidaan laskea kiinteälle ja nestemäiselle alkuaineelle moolientalpia lämpötilassa  $T$  ja paineessa  $p$ , siis arvo  $H_m(T, p)$  seuraavasti: Merkitään, että  $T^{\circ} = 298,15 \text{ K}$  ja tarkastellaan prosessia



Tämän prosessin moolinen entalpian muutos

$$\Delta H_m = H_m(T, p) - H_m^{\circ}(T^{\circ}) = H_m(T, p) \quad (3.4)$$

Termodynaamisesti määritetystä moolientalpian muutoksesta saadaan  $H_m$  suoraan. Koska  $H_m$  on tilamuuttuja, suure  $\Delta H_m$  ei riipu prosessin tiestä eli tapahtumistavasta. Se voidaan määrittää seuraavasti reittiä a + b pitkin:



Vaiheessa a paine on vakio, joten

$$\Delta H_{m,a} = \int_{T^{\circ}}^T C_{p,m} dT$$

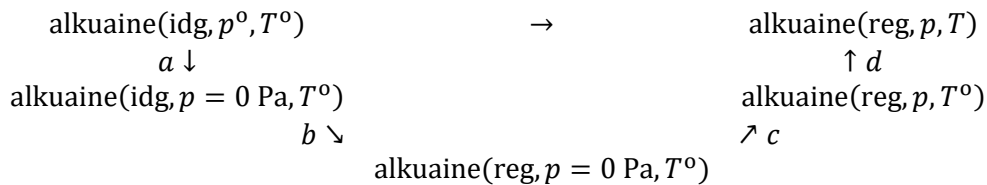
Vaiheessa b lämpötila on vakio. Tähän tilanteeseen yhtälö voidaan johtaa termodynamiikan toisen pääsäännön avulla ja lopputuloksi saadaan

$$\Delta H_{m,b} = \int_{p^0}^p \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = \int_{p^0}^p (V_m - \alpha T V_m) dp \quad (3.5)$$

Näin ollen  $\Delta H_m = \Delta H_{m,a} + \Delta H_{m,b}$  eli

$$H_m(\text{alkuaine, l tai s, } p, T) = \int_{T^0}^T C_{p,m} dT + \int_{p^0}^p (V_m - \alpha T V_m) dp \quad (3.6)$$

Kaasumaisille alkuaineille moolientalpia lämpötilassa  $T$  ja paineessa  $p$  saadaan seuraavan kiertoprosessin avulla. Siinä tunnus idg viittaa ideaalikaasuun ja reg reaalikaasuun.



Tutkittavalle kokonaismuutokselle

$$\Delta H_m = H_m(\text{reg, } T, p) - H_m^0(\text{idg, } T^0) = H_m(T, p)$$

joten

$$H_m(T, p) = \Delta H_{m,a} + \Delta H_{m,b} + \Delta H_{m,c} + \Delta H_{m,d}$$

Eri vaiheiden moolientalpian muutokset ovat seuraavat: Yhtälön (2.43) perusteella

$$\Delta H_{m,a} = \int_{p^0}^0 \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T^{\text{idg}} dp = 0$$

Koska todelliset kaasut noudattavat paineessa 0 Pa ideaalikaasun tilanyhtälöä, niin

$$\Delta H_{m,b} = 0$$

Kuten kiinteille aineille ja nesteille myös reaalikaasuille on voimassa yhtälö (3.5), joten

$$\Delta H_{m,c} = \int_0^p \left( \frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T dp = \int_0^p (V_m - \alpha T V_m) dp$$

Yhtälöstä (2.23) seuraa integroimalla:

$$H_{m,d} = \int_{T^0}^T C_{p,m} dT$$

Täten

$$H_m(\text{alkuaine, g, } p, T) = \int_{T^0}^T C_{p,m} dT + \int_0^p (V_m - \alpha TV_m) dp \quad (3.7)$$

Siirrytään alkuaineista yhdisteisiin. Yhdisteiden käsittelyssä keskeinen käsite on *yhdisteen muodostumisentalpia*, joka on *yhdisteen muodostumisreaktion moolinen entalpian muutos*. *Muodostumisreaktiossa yhden moolin ainemäärä yhdistettä syntyy pysyvimmässä olomuodossa olevista alkuaineista. Sekä yhdiste että alkuaineet ovat standarditilassa.*

Esimerkiksi nestemäisen veden (l) muodostumisreaktio on



Yhdisteen standardimuodostumisentalpia lämpötilassa  $T$  on  $\Delta H_f^0(T)$ , mikä on siis tapahtuneen muodostumisreaktion moolinen entalpian muutos. Alaindeksi f tulee sanasta ”formation”. Veden  $\Delta H_f^0(T)$  arvo saadaan reaktioyhtälön (3.8) perusteella kaavasta

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, T) = H_m^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l}, T)) - H_m^0(\text{H}_2(\text{g}, T)) - \frac{1}{2} H_m^0(\text{O}_2(\text{g}, T)) \quad (3.9)$$

Sopimuksen (3.2) johdosta 298,15 K lämpötilassa ( $T^0$ )

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, T^0) = H_m^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l}, T^0)) \quad (3.10)$$

Vertailulämpötilassa on voimassa kaava (3.10) vastaava kaava kaikille yhdisteille, joten

$$H_m^0(\text{yhdiste}, T^0) = \Delta H_f^0(\text{yhdiste}, T^0) \quad (3.11)$$

Kaavan (3.11) perusteella *yhdisteen moolinen entalpia standarditilassa on vertailulämpötilassa sama kuin yhdisteen muodostumisentalpia*.

Yhtälö (3.11) antaa mahdollisuuden määrittää yhdisteen muodostumisentalpia kalorimetrisesti: Kalorimetrisessä suoritetaan muodostumisreaktio vakio-olosuhteissa ja reaktion aikana siirtyvä lämpömäärä mitataan. Kalorimetrisessä tuotteet ja lähtöaineet eivät läheskään aina ole standarditilassa, sillä esimerkiksi kaasuja ei ikinä saa ideaalikaasuiksi. Siksi siirtyneestä lämmöstä laskettu  $\Delta H_f$  ei ole ilman korjauksia sama kuin  $\Delta H_f^0$ . Termodynamiikan kaavojen avulla lasketuilla

korjauksilla on kuitenkin mahdollista muuttaa tuotteen ja lähtöaineiden todelliset tilat vastaamaan standarditiloja, jolloin saadaan  $\Delta H_f^0$ . Muodostumisreaktion  $\Delta H_f^0$ -arvon kalorimetrinen määrittäminen on periaatteessa mahdollista, mutta käytännössä se ei onnistu kuin joillekin harvoille yhdisteille. Valtaosa  $\Delta H_f^0$ -arvoista on saatu myöhemmin esitettävän Hessin lain avulla kiertoteitse. Kemiällisen termodynamiikan taulukkoteoksissa on useimmiten esitetty lämpötilassa 298,15 K olevia aineiden  $\Delta H_f^0$ -arvoja.

Nyt on päästy siihen vaiheeseen, että mielivaltaisen yhdisteen moolientalpia voidaan ratkaista jokaisessa lämpötilassa ja paineessa. Tämä voi tapahtua siten, että suoritetaan muodostumisreaktion kanssa standarditiloja koskevaa vaatimusta lukuun ottamatta sama reaktio lämpötilassa  $T$  ja paineessa  $p$  ja mitataan sen entalpian muutos eli  $\Delta H_f$ . Tästä muodostumisentalpia-arvosta kaavojen (3.6) ja (3.7) avulla voidaan laskea haettu yhdisteen moolientalpia kaavalla

$$H_m(\text{yhdiste}, p, T) = \Delta H_f(p, T) + \sum_i |v_i| H_m^0(i, T, p) \quad (3.12)$$

missä alkuaineen  $i$  stökiometrinen kerroin muodostumisreaktiossa on  $v_i$  ja se on otettava positiivisena. Kaavalla (3.12) tai alkuaineille kaavoilla (3.6) tai (3.7) lasketuista  $H_m$ -arvoista, voidaan aina ratkaista aineen moolinen sisäenergia kaavalla

$$U_m(p, T) = H_m(p, T) - pV_m(p, T) \quad (3.13)$$

### 3.3 Standardireaktioentalpiat

Standardireaktioentalpia  $\Delta H_m^0$  lämpötilassa  $T$  on sellaisen reaktion moolientalpian muutos, jossa stoikiometrinen ainemäärä standarditilassa ja lämpötilassa  $T$  olevia lähtöaineita muuttuu stoikiometriseksi ainemääräksi tuotteita, jotka ovat samoissa oloissa kuin lähtöaineet. Samalla tavalla voidaan määrittellä myös reaktion standardisisäenergia  $\Delta U_m^0$ .

Yleiselle reaktiolle



Standardireaktioentalpia saadaan kaavasta

$$\Delta H_m^0(T) = p_1 H_m(P_1, T) + p_2 H_m(P_2, T) + \dots - r_1 H_m(R_1, T) - r_2 H_m(R_2, T) - \dots$$

tai yleisesti

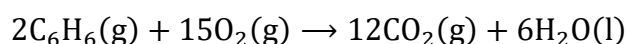
$$\Delta H_m^0(T) = \sum_i v_i H_m^0(i, T) \quad (3.15)$$

missä  $i$  käy läpi reaktioon osallistuvat aineet. Kaavassa (3.15) edelleen  $\nu_i = |\nu_i|$ , jos  $i$  on tuote, ja  $\nu_i = -|\nu_i|$ , jos  $i$  on lähtöaine. Tämän määritelmän mukaan *lähtöaineiden stoikiometriset kertoimet ovat negatiivisia ja tuotteiden positiivisia*. Kaavan (3.15) perusteella 298,15 K lämpötilassa  $\Delta H_m^\circ$  on

$$\Delta H_m^\circ(T^\circ) = \sum_i \nu_i H_m^\circ(i, T^\circ) = \sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ(i, T^\circ) \quad (3.16)$$

### Esimerkki 3.1

Laske reaktion



$\Delta H_m^\circ(298,15 \text{ K})$ . Termodynamiikan taulukoista löytyvät seuraavat tiedot:

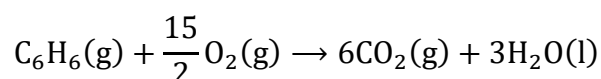
Yhdiste	$\frac{\Delta H_f^\circ(298 \text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$	83
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285

Ratkaisu:

Kaavan (3.16) perusteella

$$\begin{aligned} \Delta H_m^\circ(298 \text{ K}) &= \sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ(i, 298 \text{ K}) \\ &= 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) + 12\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, 298 \text{ K}) \\ &\quad - 15\Delta H_f^\circ(\text{O}_2, 298 \text{ K}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, 298 \text{ K}) \\ &= [6 \cdot (-285) + 12 \cdot (-393) - 15 \cdot 0 - 2 \cdot (83)] \text{kJ mol}^{-1} \\ &= -6592 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

On huomattava, että  $\Delta H_m^\circ$  riippuu siitä, miten reaktio on kirjoitettu. Esimerkiksi reaktiolle



$\Delta H_m^0$  on puolet esimerkin 3.1 reaktion  $\Delta H_m^0$ -arvosta, vaikka reaktio esittää samaa tapahtumaa. Ilmoitettaessa  $\Delta H_m^0$ -arvoja on aina esitettävä tarkkaan reaktioyhtälö, johon kyseinen arvo liittyy.

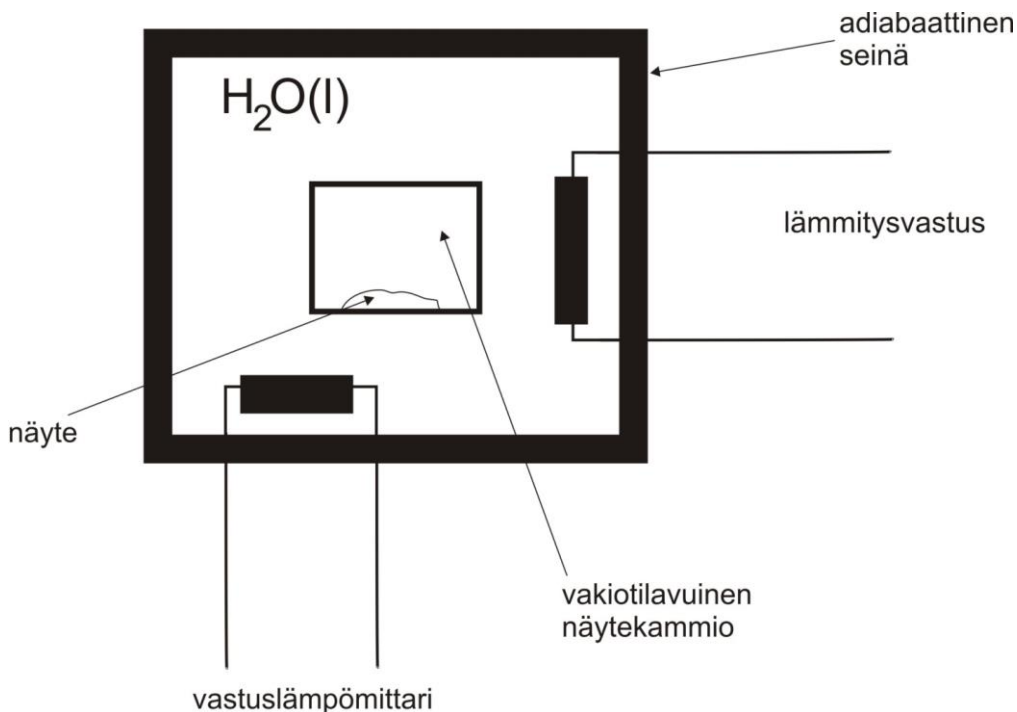
Kuten muodostumisentalpioiden yhteydessä ilmeni, reaktioentalpioita mitataan kalorimetrillä. Läheskään kaikki reaktiot eivät sovellu kalorimetrisen mittaukseen. Seuraavassa on joitain vaatimuksia, joita sopivan reaktion on täytettävä. Reaktion on oltava

1. nopea, jotta lämmönvaihto ympäristön kanssa on vähäistä.
2. pitkälle tuotteiden suuntaan etenevä, jotta ei tarvitse määrittää, paljonko lähtöaineista on reagoanut.
3. puhdas, jotta tuoteseosta ei tarvitse analysoida.

Kalorimetrisesti voidaan tutkia muun muassa palamisreaktioita, hydrauksia, halogenointeja, neutralointeja ja liukenemisiä. Jos reaktioon osallistuu kaasuja, reaktiota tutkitaan vakiotilavuudessa kalorimetrissä, kun taas muita reaktiota tutkitaan laitteessa, jossa paine on vakio.

### 3.4 Adiabaattinen pommikalorimetri

Kalorimetristä mittaussuunnitelmaa selvitetään adiabaattisen pommikalorimetrin avulla, joka soveltuu esimerkiksi palamisentalpioiden määrittämiseen. Sen rakenne on esitetty kuvassa 3.1:

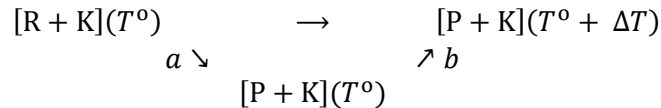


**Kuva 3.1** Adiabaattisen pommikalorimetrin rakenne.

Mittaus tapahtuu seuraavasti: Käytetään merkintöjä R on lähtöaineseos, P on tuoteseos ja K on kalorimetrin seinämät ja ympäröivä vesi. Eristetylle systeemille kammio+vesi pätee reaktion aikana

$$w = q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \quad (3.17)$$

Reaktiossa tapahtuva prosessi voidaan jakaa kahteen vaiheeseen seuraavalla tavalla:



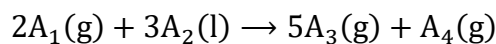
Vaiheen a lämpö on siis määritettävä ja vakiotilavuudessa kalorimetrissa lämpö on sama kuin sisäenergian muutos. Ensin mitataan lämpötilan muutos  $\Delta T$  tarkasti tutkittavalle reaktiolle. Reaktio saadaan kulkemaan tietä a + b pitkin siten, että kalorimetri tuotteineen jäädytetään takaisin lämpötilaan  $T_0$  (siis tilaan  $[P + K](T_0)$ ) ja sitten kuljetaan tie b uudelleen. Tämän vaiheen lämmön mittaamiseksi käytetään nyt sähköenergiaa. Tiellä a + b on  $\Delta U_a = \Delta U(T_0)$  ja  $\Delta U_b = U_{el}$ , missä indeksi tulee sanasta ”electrical”, joten kaavan (3.17) mukaan koko tapahtumalle  $\Delta U = 0$  ja

$$\Delta U(T_0) = \Delta U - U_{el} = -U_{el} \quad (3.18)$$

Arvosta  $\Delta U(T_0)$  voidaan ratkaista reaktion  $\Delta U_m^0(T_0)$ , jos laskennallisesti muutetaan lähtöaineet ja tuotteet kalorimetrin tilasta standarditiloihin. Adiabaattisesta vakio paine kalorimetrissa saadaan  $\Delta U$ :n asemasta  $\Delta H$ , koska paine on tilavuuden asemasta vakio.

### Esimerkki 3.2

Reaktio



suoritetaan adiabaattisessa pommikalorimetrissä. Siinä ylimäärä ainetta  $A_1$  lisätään 1,450 g massaainetta  $A_2$ , jonka moolimassa on  $168,1 \text{ g mol}^{-1}$ . Reaktio tapahtuu täydellisesti. Reaktion alkulämpötila on 298,15 K ja se nousee reaktion aikana arvoon 301,063 K. Tuoteseoksessa 12,62 mA tasavirta ( $I$ ) saa aikaan saman lämpötilan nousun 812 s aikana, kun jännite lämmitysvastuksen yli ( $\Delta\Phi$ ) on 8,412 V. Laske reaktion  $\Delta U_m^0(298,15 \text{ K})$  olettamalla korjausten standarditiloihin olevan pieniä.

Ratkaisu:

$$U_{el} = I \Delta\Phi t = 0,01262 \text{ A} \cdot 8,412 \text{ V} \cdot 8,12 \text{ s} = 86,201 \text{ J}$$

joten kaavan (3.18) mukaan  $\Delta U(298,15 \text{ K}) = -86,201 \text{ J}$



Kun reaktio tapahtuu ainemäärän 1 mol verran, niin ainetta  $A_2$  reagoi ainemäärä  $|v_{A_2}|$  mol, joten sisäenergian muutos tätä ainemäärää kohti on

$$\Delta U_m^{\circ}(298,15 \text{ K}) \cong \frac{\Delta U(298,15 \text{ K})}{\frac{n(A_2)}{|v_{A_2}|}} = \frac{-86,201 \text{ J}}{\frac{1}{3} \cdot \frac{1,430}{168,1} \text{ mol}} = -29,98 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### 3.5 Reaktion moolisen entalpian ja sisäenergian välinen yhteys

Koska jokaiselle aineelle  $H = U + pV$ , vallitsee varmasti myös reaktiosuureiden  $\Delta U_m^{\circ}$  ja  $\Delta H_m^{\circ}$  välillä jokin yhteys. Kaavan (3.13) perusteella

$$\begin{aligned} \Delta H_m^{\circ} &= \sum_i v_i H_m^{\circ}(i) = \sum_i v_i [U_m^{\circ}(i) + p^{\circ} V_m^{\circ}(i)] \\ &= \sum_i v_i U_m^{\circ}(i) + \sum_i v_i p^{\circ} V_m^{\circ}(i) = \Delta U_m^{\circ} + p^{\circ} \Delta V_m^{\circ} \end{aligned} \quad (3.19)$$

missä  $\Delta U_m^{\circ}$  on reaktion moolinen sisäenergian muutos ja  $\Delta V_m^{\circ}$  reaktion moolinen tilavuuden muutos standarditilassa. On siis tunnettava reaktioon osallistuvien aineiden moolitilavuudet  $V_m^{\circ}$ . Koska kuitenkin aina

$$V_m^{\circ}(\text{l tai s}) \ll V_m^{\circ}(\text{g})$$

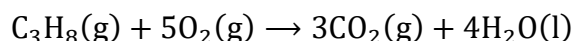
ja koska kaasut standarditilassa ovat ideaalikaasuja,

$$V_m^{\circ}(\text{g}) = \frac{RT}{p^{\circ}}$$

niin kaavan (3.19) perusteella

$$\Delta H_m^{\circ} = \Delta U_m^{\circ} + p^{\circ} \sum_{i(\text{g})} v_i \frac{RT}{p_i^{\circ}} = \Delta U_m^{\circ} + RT \sum_{i(\text{g})} v_i \quad (3.20)$$

Esimerkiksi reaktiolle



$$\sum_{i(\text{g})} v_i = v_{\text{CO}_2} + v_{\text{O}_2} + v_{\text{C}_3\text{H}_8} = 3 - 5 - 1 = -3$$

## Esimerkki 3.3

Laske esimerkin 3.2 reaktion  $\Delta H^\circ(298\text{ K})$ .

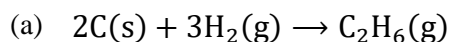
Ratkaisu:

Kaavan (3.20) perusteella

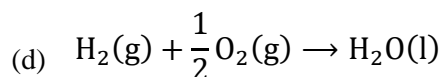
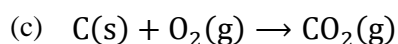
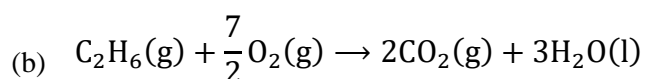
$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta U^\circ + RT \sum_{i(\text{g})} \nu_i = [-29980 \text{ J mol}^{-1} + 8,314 \text{ J K mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot (1 + 5 - 2)] \\ &= -20,07 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

### 3.6 Hessin laki

Hessin tarvitaan yhdisteen muodostumisentalpian määrittämiseen esimerkiksi silloin, kun aineen muodostumisreaktiota ei ole mahdollista suorittaa kalorimetrillä. Lyhyesti sanottuna tämä laki suora seuraus siitä, että entalpia on tilamuuttuja ja reaktioentalpia on siksi tiestä riippumaton. Kuvataan lakia esimerkillä. Tahdotaan löytää seuraavan reaktion (a)  $\Delta H_m^\circ(298\text{ K})$ :



Tätä reaktiota ei voida suorittaa kalorimetrissä. Sitä vastoin siihen osallistuvien aineiden palamisreaktiot b, c ja d voidaan mitata kalorimetrisesti.



Näiden mittausten mukaan

$$\Delta H_{m,b}^\circ(298\text{ K}) = -1560 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{m,c}^\circ(298\text{ K}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{m,d}^\circ(298\text{ K}) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

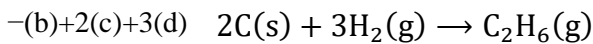
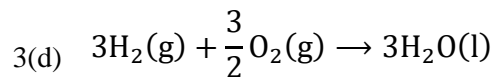
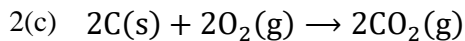
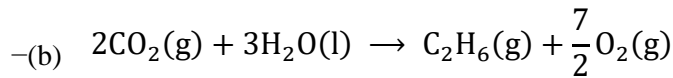
Havaitaan, että

$$\begin{aligned}
& -\Delta H_{m,b}^{\circ} + 2\Delta H_{m,c}^{\circ} + 3\Delta H_{m,d}^{\circ} \\
& = H_m^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6) + \frac{7}{2}H_m^{\circ}(\text{O}_2) - 2H_m^{\circ}(\text{CO}_2) - 3H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + 2H_m^{\circ}(\text{CO}_2) - 2H_m^{\circ}(\text{C}) \\
& - 2H_m^{\circ}(\text{O}_2) + 3H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - 3H_m^{\circ}(\text{H}_2) - \frac{3}{2}H_m^{\circ}(\text{O}_2) \\
& = H_m^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6) - 2H_m^{\circ}(\text{C}) - 3H_m^{\circ}(\text{H}_2) = \Delta H_a^{\circ}
\end{aligned}$$

Näin ollen haettu entalpiamuutos

$$\begin{aligned}
\Delta H_m^{\circ}(298\text{ K}) & = -\Delta H_{m,b}^{\circ} + 2\Delta H_{m,c}^{\circ} + 3\Delta H_{m,d}^{\circ} \\
& [ -(-1560) + 2(-393,5) + 3(-286) ] \text{ kJ mol}^{-1} = -85 \text{ kJ mol}^{-1}
\end{aligned}$$

Muodostamalla reaktioista (b), (c) ja (d) samanlainen kombinaatio kuin niiden  $\Delta H_m^{\circ}$ -arvoista saadaan tulokseksi tutkittava reaktio, kuten seuraava kaavio osoittaa.



Edelliseen perustuen Hessin laki voidaan esittää seuraavasti: Reaktio  $\Delta H_m^{\circ}$  voidaan laskea toisten reaktioiden  $\Delta H_m^{\circ}$ -arvoista, jos näistä reaktioista on mahdollista kombinoida tutkittava reaktio. Kysytty  $\Delta H_m^{\circ}$  on silloin samanlainen kombinaatio näiden reaktioiden  $\Delta H_m^{\circ}$ -arvoista.

### 3.7 Standardireaktioentalpiian riippuvuus lämpötilasta

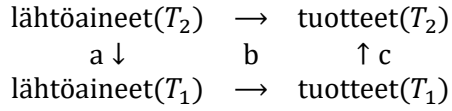
Jos tunnetaan reaktion  $\Delta H_m^{\circ}$  ja reaktioon osallistuvien aineiden lämpökapasiteetit lämpötilan funktiona, voidaan  $\Delta H_m^{\circ}$  laskea jokaisessa lämpötilassa. Tämä tulos saadaan kaavan (2.23) avulla seuraavalla tarkastelulla:

$$\frac{d\Delta H_m^{\circ}}{dT} = \frac{d}{dT} \left[ \sum_i \nu_i H_m^{\circ}(i) \right] = \sum_i \nu_i \frac{dH_m^{\circ}(i)}{dT} = \sum_i \nu_i C_{p,m}(i) = \Delta C_{p,m} \quad (3.21)$$

mistä integroimalla saadaan etsitty kaava

$$\Delta H_m^{\circ}(T_2) = \Delta H_m^{\circ}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT \quad (3.22)$$

Kaavaa (3.22) kutsutaan Kirchhoffin laiksi. Alla oleva kaavio valaisee Kirchhoffin lakia:

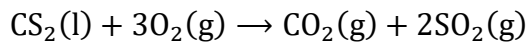


Selvästi

$$\begin{aligned} \Delta H_m^{\circ}(T_2) &= \Delta H_{m,a} + \Delta H_{m,b} + \Delta H_{m,c} \\ &= \sum_R \int_{T_2}^{T_1} |v_R| \Delta C_{p,m}(R) dT + \Delta H_m^{\circ}(T_1) + \sum_P \int_{T_1}^{T_2} v_P \Delta C_{p,m}(P) dT \\ \Rightarrow \Delta H_m^{\circ}(T_2) &= \Delta H_m^{\circ}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i v_i C_{p,m}(i) dT = \Delta H_m^{\circ}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT. \end{aligned}$$

Esimerkki 3.4

Laske reaktion



$\Delta H_m^{\circ}$ (350 K) alla olevan taulukon perusteella.

Yhdiste	$\frac{\Delta H_f^{\circ}(298 \text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
CS <sub>2</sub> (l)	90	76
O <sub>2</sub> (g)	0	29
CO <sub>2</sub> (g)	-393	37
SO <sub>2</sub> (g)	-297	40

Ratkaisu:

Kaavan (3.16) perusteella:

$$\begin{aligned}\Delta H_m^\circ(298 \text{ K}) &= \sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ(i, 298 \text{ K}) = [(-393) + 2(-297) - 90] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -1077 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Samalla tavalla

$$\begin{aligned}\Delta C_{p,m} &= \sum_i \nu_i C_{p,m}(i) = [37 + 2 \cdot 40 - 3 \cdot 29 - 76] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Kaavan (3.22) mukaan

$$\begin{aligned}\Delta H_m^\circ(350 \text{ K}) &= -1077000 \text{ J mol}^{-1} - \int_{298 \text{ K}}^{350 \text{ K}} (46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) dT \\ &= -1077000 \text{ J mol}^{-1} + [-46(350 - 298)\text{K}] \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} = -1079 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

### 3.8 Adiabaattinen liekin lämpötila

Jos aineen polttaminen tapahtuu adiabaattisessa astiassa, koko reaktiossa vapautuva lämpö kuluu tuoteseoksen lämpötilan nostamiseen. Asiaa valaisee laskuesimerkki 3.5

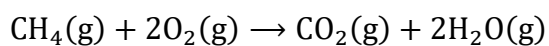
Esimerkki 3.5

Mihin arvoon reaktioseoksen lämpötila nousee, jos yksi mooli metaania poltetaan 101 kPa vakioaineessa täydellisesti stoikiometrisessä ainemäärässä happea adiabaattisessa kalorimetrissä, jonka alkulämpötila on 298 K? Tunnetaan seuraava taulukko.

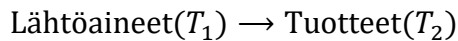
Yhdiste	$\frac{\Delta H_f^\circ(298\text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$
CH <sub>4</sub> (l)	-75	
O <sub>2</sub> (g)	0	
CO <sub>2</sub> (g)	-393	37
H <sub>2</sub> O(g)	-242	34
N <sub>2</sub> (g)		29

Ratkaisu:

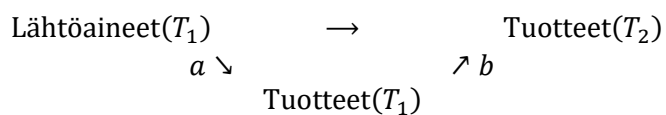
Palamista kuvaa reaktioyhtälö



Kalorimetrissä tapahtuu seuraava yleinen prosessi



jonka voidaan ajatella tapahtuvan kaksivaiheisena:



Adiabaattisuuden takia koko prosessille

$$q_p = \Delta H = \Delta H_a + \Delta H_b = 0$$

joten

$$\Delta H_a = -\Delta H_b$$

Kaavion mukaan, kun metaanin ainemäärä  $n$  on 1 mol,

$$\Delta H_a = n\Delta H_m^\circ(T_1) = n\Delta H_m^\circ(298\text{ K}) =$$

$$n \sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ(i, 298 \text{ K}) = 1 \text{ mol} \cdot [(-393) + 2(-242) + 75] \text{ kJ mol}^{-1} = -802 \text{ kJ}$$

ja

$$\begin{aligned} \Delta H_b &= n \left[ \sum_P \int_{T_1}^{T_2} \nu_P C_{p,m}(P) dT \right] = n \int_{T_1}^{T_2} [C_{p,m}(\text{CO}_2) + 2C_{p,m}(\text{H}_2\text{O})] dT \\ &= n [C_{p,m}(\text{CO}_2) + 2C_{p,m}(\text{H}_2\text{O})] (T_2 - T_1) \\ &= 1 \text{ mol} (37 + 2 \cdot 34) \cdot (T_2 - T_1) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 105 (T_2 - T_1) \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

Koska  $\Delta H_a = -\Delta H_b$ , niin

$$\begin{aligned} 105 (T_2 - T_1) \text{ J K}^{-1} &= -(-802000) \text{ J} \Leftrightarrow T_2 = T_1 + \frac{802000 \text{ J}}{105 \text{ J K}^{-1}} \\ &\cong 298 \text{ K} + 7600 \text{ K} \cong 7900 \text{ K} \end{aligned}$$

Esimerkin 3.5 lämpötila on hyvin korkea, joten kalorimetrin adiabaattisuus on kovilla. Jos kalorimetrissä on ilmaa, jonka koostumus on kaksikymmentä tilavuusprosenttia happea, ja loput typpeä ja jos palaminen tapahtuu muuten samalla tavalla, niin

$$\begin{aligned} \Delta H_b &= n \left[ C_{p,m}(\text{CO}_2) + 2C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot \frac{80}{20} C_{p,m}(\text{N}_2) \right] (T_2 - T_1) \\ &= 1 \text{ mol} \left( 105 + 2 \cdot \frac{80}{20} \cdot 29 \right) (T_2 - T_1) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 337 (T_2 - T_1) \text{ J K}^{-1} \\ \Rightarrow T_2 &= 298 \text{ K} + \frac{802000}{337} \text{ K} \cong 2700 \text{ K} \end{aligned}$$

Tällöin loppulämpötila on huomattavasti matalampi, koska myös typpimolekyylit sitovat lämpöä.

### 3.9 Sidosentalpia

Sidosten vahvuuksia kuvaavat sidosentalpiat. Sidoksen A – B moolinen sidosentalpia  $\Delta H_m^\circ(\text{A} - \text{B})$  on vakio­lämpötilassa ja standardipaineessa *kokonaan kaasufaasissa tapahtuvan prosessin*

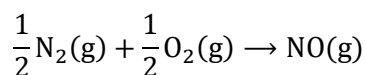


*moolinen reaktioentalpia.* Eri sidosten  $\Delta H_m^\circ(\text{A} - \text{B})$ -arvoja on taulukoitu useimmiten 298 K lämpötilassa.

Myös suoraan  $\Delta H_f^\circ$  -arvoista voidaan tehdä päätelmiä myös sidosten vahvuuksista. Esimerkiksi

$$\Delta H_f^\circ(\text{NO, g, 298 K}) = 90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

joten vakioaineessa prosessi



tarvitsee lämpöä. Siis joko sidos  $\text{N} \equiv \text{N}$  tai sidos  $\text{O} = \text{O}$  tai molemmat ovat vahvempia kuin sidos  $\text{N} = \text{O}$ . Tässä prosessissa sidosten katkaisemiseen tarvitaan enemmän lämpöä kuin sidoksen muodostumisesta vapautuu. Sidosennergiaulukosta ilmenee, että vahvimpia sidoksia on sidos  $\text{N} \equiv \text{N}$ , jolle 298 K lämpötilassa

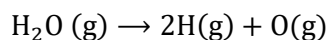
$$\Delta H_m^\circ(\text{N} \equiv \text{N}) = 941 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Sidosentalpia riippuu sidoksen ympärillä olevista atomeista, niinpä vedelle

$$\Delta H_m^\circ(\text{HO} - \text{H}) = 498 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3.24)$$

$$\Delta H_m^\circ(\text{O} - \text{H}) = 429 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3.25)$$

Yhdisteen moolinen atomoitumisenentalpia  $\Delta H_{\text{atom}}^\circ$  on sen prosessin entalpiamuutos, jossa yhdiste standardipaineessa ja vakio lämpötilassa hajotetaan kaasufaasissa atomeiksi. Esimerkiksi kaasumaiselle vedelle  $\Delta H_{\text{atom}}^\circ$  on prosessin



moolientalpiamuutos ja sen arvo on 298 K lämpötilassa tulosten (3.24) ja (3.25) perusteella

$$\Delta H_{\text{atom}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = \Delta H_m^\circ(\text{HO} - \text{H}) + \Delta H_m^\circ(\text{O} - \text{H}) = (498 + 429) \text{ kJ mol}^{-1} = 927 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Esimerkki 3.7

Laske lämpötilassa 298 K seuraavista tiedoista  $\Delta H_m^\circ(\text{C} - \text{C})$ :

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = -74,9 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = -84,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m^\circ(\text{H} - \text{H}) = 435,8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ ja } \Delta H_{\text{m,sub}}^\circ(\text{graf}) = 716,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

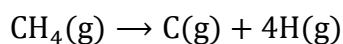
Alaindeksi sub liittyy sublimoitumiseen. Kaikki tiedot on annettu lämpötilassa 298 K

Ratkaisu:

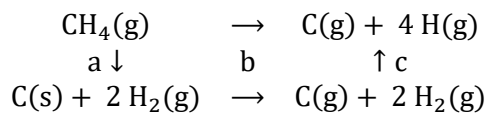
Lasketaan ensin  $\Delta H_m^\circ(\text{C} - \text{H})$ :



Reaktion



reaktioentalpialle on voimassa, että  $\Delta H_{\text{m}} = 4 \Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C} - \text{H})$ . Tämä reaktio voidaan suorittaa vaiheittain seuraavasti:

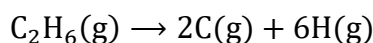


Näin ollen

$$\begin{aligned} 4 \Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C} - \text{H}) &= \Delta H_{\text{a}}^{\circ} + \Delta H_{\text{b}}^{\circ} + \Delta H_{\text{c}}^{\circ} \\ &= -\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CH}_4) + \Delta H_{\text{m,sub}}^{\circ}(\text{C}) + 2\Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{H} - \text{H}) \\ &= [ -(-74,9) + 716,7 + 2 \cdot 435,8 ] \text{ kJ mol}^{-1} = 1663,2 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Rightarrow \Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C} - \text{H}) &= 416 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

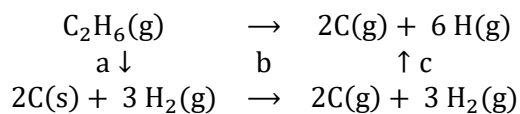
Lasketaan sitten  $\Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C} - \text{C})$ :

Reaktion



$$\Delta H_{\text{m}} \text{ on } \Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C} - \text{C}) + 6 \Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C} - \text{H})$$

Kuten edellä reaktio voidaan suorittaa vaiheittain:



Täten

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C} - \text{C}) + 6 \Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C} - \text{H}) &= -\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6) + 2\Delta H_{\text{m,sub}}^{\circ}(\text{s}) + 3\Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{H} - \text{H}) \\ &= [84,7 + 2 \cdot 716,7 + 3 \cdot 435,8] \text{ kJ mol}^{-1} = 2825,5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Rightarrow \Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C} - \text{C}) &= (2825,5 - 6 \cdot 416) \text{ kJ mol}^{-1} = 329,5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

## 4. Entropia

Toistaiseksi ei ole esitelty mitään suureita, jotka kertoisivat, mihin suuntaan muutokset termodynaamisissa systeemeissä tapahtuvat. Entropia on systeemin ominaisuus, joka liittyy termodynaamisen tilan todennäköisyyteen. Kaikissa tilanmuutoksissa systeemi ajautuu kohti mahdollisimman todennäköistä tilaa. Tila on sitä todennäköisempi, mitä useammalla tavalla systeemin energia voidaan jakaa eri energiatiloille.

Modernin fysiikan käsitysten mukaan kaikki energia on kvantittunut, ja siksi jokaisella systeemillä on vain määrättyjä sallittuja energiatiloja. Makroskooppisen kokoisessa systeemissä energiatiloja on hyvin tiheässä, joten energia vaikuttaa jatkuvalta. Termodynaaminen tila, jolla on suuri entropia tai suuri todennäköisyys, sisältää runsaasti likimain samaenergisiä tiloja, jolloin tätä samaa makroskooppista tilaa vastaa hyvin lukuisa määrä erilaisia mikroskooppisia tiloja. Jos jokaisella mikroskooppisella tilalla on suunnilleen sama todennäköisyys, niin sillä makroskooppisella tilalla, joka vastaa useaa mikroskooppista tilaa on suurempi todennäköisyys kuin sillä, joka vastaa vain muutamaa. Seuraavaksi havainnollistetaan entropiaa ensin tilastollisena käsitteenä.

### 4.1 Tilastollinen tulkinta

Tutkitaan yksiatomista ideaalikaasua, jolla on sitä enemmän samaenergisiä energiatiloja, mitä suurempi tilavuus kaasulla on. Keskitytään prosessiin, jossa kaasun tilavuus kasvaa arvosta  $V_i$  arvoon  $V_f$ , kun lämpötila on koko ajan arvossa  $T$ . Tuntuu järkevältä, että todennäköisyys sille, että kaasu on tilavuudessa  $V$ , on verrannollinen tähän tilavuuteen. Siksi todennäköisyys  $q$  sille, että määrätty atomi on tilavuudessa  $V_i$ , on

$$q(V_i) = cV_i$$

missä  $c$  on verrannollisuuskerroin. Todennäköisyys tapahtumalle, että kaksi määrättyä atomia ovat tilavuudessa  $V_i$ , on tulo

$$q(V_i)q(V_i) = c^2V_i^2$$

sillä osatapahtumat ovat toisistaan riippumattomia. Jos tarkastellaan astian kaikkia atomeja  $N$ , niin todennäköisyys, että ne ovat tilavuudesta  $V_i$ , on  $Q(V_i)$  ja muotoa

$$Q(V_i) = q(V_i)q(V_i) \dots q(V_i) = c^N V_i^N \quad (4.1)$$

Toisaalta tilavuudelle  $V_f$  vastaava todennäköisyys on

$$Q(V_f) = c^N V_f^N \quad (4.2)$$

Jos entropia  $S$  liittyy tilan todennäköisyyteen, sen on oltava jollain tavalla yhteydessä suureeseen  $Q$ . Ei kuitenkaan kannata määritellä, että  $S = Q$ , koska tällöin  $S$  olisi verrannollinen kaavojen (4.1) ja (4.2) perusteella suureeseen, jonka potenssissa atomien lukumäärä (joka on suoraan verrannollinen ainemäärään) esiintyy. Näin ei käyttyädy mikään tähän mennessä käyttöön otettu tilamuuttuja. Sen sijaan määritelmä

$$S = k \ln Q \quad (4.3)$$

missä  $k$  on positiivinen vakio, vaikuttaa houkuttevalta seuraavasta syystä: Jos ainemäärä  $h$ -kertaistuu, niin

$$S(hN) = k \ln[Q(hN, V)] = k \ln(c^{hN} V^{hN}) = h[k \ln c^N V^N] = h[k \ln Q(N, V)] = hS(N)$$

joten entropia  $h$ -kertaistuu ekstensiivisten suureiden tapaan. Jos  $Q_2 > Q_1 \Rightarrow S_2 > S_1$ , eli  $S$  käyttäytyy samalla tavalla kuin todennäköisyys. Näin ollen entropian määritelmäksi voidaan hyväksyä kaava (4.3). Lasketaan tutkittavalle prosessille  $\Delta S$ :

$$\Delta S = S_f - S_i = k \ln Q_f - k \ln Q_i = k[\ln c^N V_f^N - \ln c^N V_i^N] = Nk \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Valitaan, että

$$k = \frac{R}{N_0} \quad (4.4)$$

ja vakio  $k$  on nimetty Boltzmannin vakioksi ja sen arvo on  $1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ . Tällöin

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (4.5)$$

#### Esimerkki 4.1

Tietty ainemäärä vetyä on suljettu sylinterimäiseen astiaan, jossa on  $5 \text{ cm}^2$  poikkipinta-alainen mäntä. Vety miehittää  $298 \text{ K}$  lämpötilassa ja  $200 \text{ kPa}$  paineessa tilavuuden  $500 \text{ cm}^3$ . Mikä on entropian muutos, jos mäntää siirretään  $100 \text{ cm}$  ulospäin.

Ratkaisu:

Kaavan (4.5) perusteella

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Tässä tapauksessa

$$n = \frac{p_i V_i}{RT} = \left( \frac{200 \cdot 10^3 \cdot 0,0005}{8,315 \cdot 298} \right) \text{ mol} = 0,040 \text{ mol}$$

ja

$$V_f = (500 + 5 \cdot 100) \text{ cm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$$

joten

$$\Delta S = 0,040 \text{ mol} \cdot 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln\left(\frac{1000 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3}\right) = 0,23 \text{ J K}^{-1}$$

Huomaa, että entropian yksikkö on  $\text{J K}^{-1}$ .

## 4.2 Termodynaaminen tulkinta

Koska  $S$  on termodynaaminen suure, sitä ei voi määrittellä edellä esitettyyn tapaan käyttäen molekyyli-tason malleja. Entropian termodynaamiseen määritelmään

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \tag{4.6}$$

päädytään tarkastelemalla lämpökoneita. Nämä tarkastelut sivuutetaan ja ainoastaan havainnollistetaan määritelmää (4.6). Systeemiin virtaava lämpö ( $dq$ ) johtaa uusien energiatilojen saavuttamiseen ja todennäköisempään tilaan. Siksi entropian muutos  $dS$  on verrannollinen tähän lämpöön. Entropian on oltava tilanmuuttuja ja tilamuuttujaan päästään vain, jos tutkitaan reversiibeliä lämpöä. Kuumaan systeemiin tuotu lämpö muuttaa systeemin todennäköisyyttä (eli saatavilla olevien tilojen lukumäärää) vähemmän kuin kylmään systeemiin tuotu. Näin ollen  $dS$  on kääntäen verrannollinen lämpötilaan.

Lasketaan tällä määritelmällä  $\Delta S$  ideaalikaasun isotermiselle ja reversiibelille laajenemiselle: Ensimmäisen pääsäännön perusteella

$$q_{\text{rev}} = \Delta U - w_{\text{rev}} = \int_T^T C_V dT + \int_{V_i}^{V_f} p dV = 0 + nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Määritelmän (4.6) perusteella

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

mikä on sama tulos kuin kaavassa (4.5).

Tähän mennessä on esitetty termodynamiikan nollas ja ensimmäinen pääsääntö. Entropian määritelmän (4.6) avulla voidaan tässä vaiheessa esittää tapahtumien spontaanisuuteen liittyvä termodynamiikan toinen pääsääntö. Todistetaan, että  $\Delta S > 0$  jokaiselle spontaanille prosessille: Koska  $S$  on tilanmuuttuja,

$$\oint dS = \oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (4.7)$$

kaikille kierroille. Koska  $dq_{\text{rev}} = dU - dw_{\text{rev}}$ ,

$$\oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \oint \frac{dU}{T} + \oint \frac{(-dw_{\text{rev}})}{T} = - \oint \frac{dw_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (4.8)$$

joten

$$- \oint \frac{dw_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (4.9)$$

$-dw_{\text{rev}}$  on suurin työ, jonka voi tehdä infinitesimaalisessa muutoksessa, joten aina  $-dw \leq -dw_{\text{rev}}$ . Tästä epäytälöstä seuraa kaavan (4.9) perusteella, että

$$- \oint \frac{dw}{T} \leq - \oint \frac{dw_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (4.10)$$

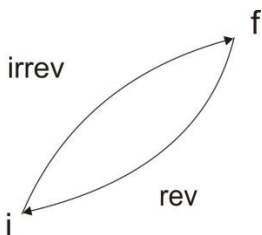
Siis

$$- \oint \frac{dw}{T} \leq 0 \quad (4.11)$$

Koska  $-dw = -dU + dq$ , kaavan (4.11) perusteella

$$\oint \frac{dq}{T} \leq 0 \quad (4.12)$$

Tarkastellaan alla olevassa kaaviossa esitettyä kiertoprosessia



Siinä siis tilaan  $f$  siirrytään irreversiibeliä tietä pitkin ja takaisin tilaan  $i$  palataan reversiibelisti. Tällöin

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_i^f \frac{dq}{T} + \int_f^i \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \int_i^f \frac{dq}{T} - \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \int_i^f \frac{dq}{T} - \Delta S \quad (4.13)$$

Tuloksen (4.12) perusteella

$$\int_i^f \frac{dq}{T} - \Delta S \leq 0 \quad (4.14)$$

joten

$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{dq}{T} \quad (4.15)$$

Epäyhtälö (4.15) on nimeltään Clausiuksen epäyhtälö. Sen mukaan eristetyssä systeemissä, jossa siis  $q = 0$ , pätee

$$\Delta S \geq 0 \quad (4.16)$$

missä tarkastelun perusteella yhtäsuuruusmerkki liittyy reversiibeliin prosessiin. Maailmankaikkeus on eristetty systeemi, joten täällä irreversiibeileissä eli luonnollisissa prosesseissa entropia kasvaa. Toinen pääsääntö voidaan perustaa epäyhtälöön (4.16), jolloin se on seuraavaa muotoa:

*Eristetyssä systeemissä tapahtuvissa luonnollisissa tilanmuutoksissa entropia kasvaa, kunnes se saavuttaa maksimiarvonsa.*

Maksimientropian tilaa kutsutaan tasapainotilaksi.

### 4.3 Entropiamuutosten laskeminen

Jokaiselle prosessille voidaan entropian muutos laskea käyttämällä määritelmää (4.6). Sitä sovellettaessa on tehtävä selväksi systeemin alku- ja lopputila sekä sopiva reversiibeli reitti, jota pitkin tilanmuutos tehdään ja jossa suure  $dq_{\text{rev}}/T$  tunnetaan joka kohdassa. Seuraavassa esitetään joidenkin prosessien entropiamuutosten laskeminen.

#### Reversiibeli adiabaattinen tilanmuutos

Tässä prosessissa  $q_{\text{rev}} = q = 0$ , joten kaavan (4.6) perusteella

$$\Delta S = 0 \quad (4.17)$$

### Systemin kuumentaminen

Vakiopaineessa kuumennettaessa on kaavojen (2.20) ja (2.23) mukaan

$$dq_{\text{rev}} = dH = C_p dT$$

joten kaavan (4.6) nojalla

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} \quad (4.18)$$

Vakiotilavuudessa kuumennettaessa taas

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V dT}{T} \quad (4.19)$$

#### Esimerkki 4.2

Laske entropianmuutos prosessille, jossa argon laajenee tilavuudesta  $500 \text{ cm}^3$  tilavuuteen  $1000 \text{ cm}^3$ , kun alkutilan paine on  $101 \text{ kPa}$  ja lämpötila alussa on  $298 \text{ K}$  ja lopussa  $373 \text{ K}$ .

Ratkaisu:

Nyt

$$n = \frac{p_i V_i}{RT_i} = \frac{101 \cdot 10^3 \cdot 500 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 298} \text{ mol} = 0,02 \text{ mol}$$

Ajatellaan laajenemisen tapahtuvan kaksivaiheisena seuraavasti:

$$(T_i, V_i) \xrightarrow{a} (T_i, V_f) \xrightarrow{b} (T_f, V_f)$$

Isotermiselle vaiheelle a kaavan (4.5) perusteella

$$\Delta S = \Delta S_a = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Toiselle, isokooriselle vaiheelle b kaavan (4.19) perusteella

$$\Delta S = \Delta S_b = nC_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{3}{2} nR \ln \frac{T_f}{T_i}$$

koska yksiatomiselle jalokaasulle on voimassa kaava (2.26). Täten koko prosessin entropian muutokselle saadaan

$$\Delta S = 0,02 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \left[ \ln \frac{1000}{500} + \frac{3}{2} \ln \frac{373}{298} \right] = 0,17 \text{ J K}^{-1}$$

### Faasimuutos

Jos faasit  $\alpha$  ja  $\beta$  ovat tasapainossa keskenään lämpötilassa  $T_{\text{fm}}$  ja paineessa  $p$  ja jos faasimuutokseen  $\alpha \rightarrow \beta$  liittyy entalpiian muutos  $\Delta H_{\text{fm}}$ , niin aina  $q_{\text{rev}} = \Delta H_{\text{fm}}$  ja kaavan (4.6) mukaan

$$\Delta S_{\text{fm}} = \frac{\Delta H_{\text{fm}}}{T_{\text{fm}}} \quad (4.20)$$

Alla olevassa taulukossa on esitetty joillekin aineille paineessa 101 kPa sulamispiste  $T_{\text{fus}}$ , moolinen sulamisentropia  $\Delta S_{\text{m,fus}}$ , kiehumispiste  $T_{\text{vap}}$  ja moolinen höyrystymisentropia  $\Delta S_{\text{m,vap}}$ .

Yhdiste	$T_{\text{fus}} / \text{K}$	$\Delta S_{\text{m,fus}} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$T_{\text{vap}} / \text{K}$	$\Delta S_{\text{m,vap}} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
N <sub>2</sub>	65	11,4	73	77,3
Cl <sub>2</sub>	172	37,2	239	85,0
H <sub>2</sub> O	273	22,0	373	109,0
H <sub>2</sub> S	188	12,7	213	87,8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	279	35,3	353	87,1
CH <sub>3</sub> OH	175	18,1	337	104,0

Taulukon perusteella kaikille aineille  $\Delta S_{\text{fus}} > 0$  ja  $\Delta S_{\text{vap}} > 0$ , joten  $S_{\text{m}}(\text{s}) < S_{\text{m}}(\text{l}) < S_{\text{m}}(\text{g})$ . Tämä on ymmärrettävää siitä syystä, että kaasuna aine on vapaimmillaan eli sillä on eniten käytössä eri energiatiloja. Toisaalta kiintoaasissa tilanne on taas päinvastainen. Kiinteällä aineella on usein kiderakenne, ja rakenneyksiköt ovat siinä lähes paikallaan. Taulukosta käy myös ilmi se, että  $\Delta S_{\text{vap}} > \Delta S_{\text{fus}}$ . Tämä johtuu siitä, että nestefaasi muistuttaa energiatilojen saatavuuden osalta enemmän kiintoaasia kuin kaasufaasia.

$\Delta S_{\text{m,vap}}$ -arvojen tarkastelu osoittaa seuraavan tärkeän empiirisen kaavan. Jos jonkin aineen molekyylien välillä nestefaasissa ei ole erikoisia vuorovaikutuksia, niin Troutonin säännön nimellä tunnettu likimääräiskaava

$$\Delta S_{\text{m,vap}} = 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (4.21)$$

pitää aika hyvin paikkansa. Sen avulla saadaan helposti arvioida aineen höyrystymisentropia kiehumispisteestä.



### Ympäristö

Ympäristö kuvitellaan suureksi termostaatiksi, jossa ei huolimatta lämmönvaihdosta systeemin kanssa tapahdu lämpötilan muutoksia. Infinitesimaalinen lämpötilan muutos ympäristössä saa aikaan lämmön virtaamisen systeemiin tai pois systeemistä. Tällainen lämmönvirtaus tapahtuu ympäristön kannalta reversiibelisti, joten

$$q_y = q_{y,rev}$$

ja kaavan (4.6) perusteella

$$\Delta S_y = \frac{q_y}{T_y} \quad (4.22)$$

### Esimerkki 4.3

Laske esimerkin 4.2 systeemin (s), ympäristön (y) ja maailmankaikkeuden (u) entropian muutokset osaprosessille a, jos siinä laajenemisen vastapaine on välitilan paine.

Ratkaisu:

$$q_a = \Delta U_a - w_a = -w_a = \int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV = p_{ex}(V_f - V_i)$$

Nyt

$$p_{ex} = \frac{nRT}{V_f} = \frac{0,02 \cdot 8,314 \cdot 298 \text{ N}}{1000 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2} = 49,6 \text{ kPa}$$

joten

$$\begin{aligned} q_a &= 49,6 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot (1000 - 500) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 24,8 \text{ J} \\ \Delta S_y &= \frac{q_y}{T_y} = -\frac{q_a}{T_y} = -\frac{24,8 \text{ J}}{298 \text{ K}} = -0,083 \text{ J K}^{-1} \\ \Delta S_s &= \Delta S_a = \frac{q_{rev,a}}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \\ &= 0,02 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{1000}{500} = 0,115 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

Maailmankaikkeuden entropian muutos

$$\Delta S_u = \Delta S_s + \Delta S_y = (0,115 - 0,083) \text{ J K}^{-1} = 0,032 \text{ J K}^{-1} > 0$$

Koska  $\Delta S_u > 0$ , osaprosessi a on spontaani.

#### 4.4 Helmholtzin energia ja Gibbsin energia

Toisen pääsäännön perusteella eristetyssä systeemissä tapahtuvan prosessin spontaanisuuden ratkaisee maailmankaikkeuden entropian muutos  $\Delta S_u$ , kuten esimerkissä 4.3 käsiteltiin. Koska

$$\Delta S_u = \Delta S_s + \Delta S_y \quad (4.23)$$

on tutkittava erikseen systeemiä ja ympäristöä. Tarkastelu yksinkertaistuisi, jos spontaanisuus voitaisiin paljastaa pelkästään systeemiä tutkimalla. Tärkeimmissä olosuhteissa näin voidaan helposti tehdä. Jos lämpötila on vakio prosessin aikana, niin

$$dS_u = dS_s + dS_y = dS_s + \frac{dq_y}{T_y} = dS_s - \frac{dq_s}{T_s}$$

joten yhtälöstä (4.14) seuraa luonnollisuusehdoksi pelkästään systeemiin liittyvin suurein esitettynä muoto

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0 \quad (4.24)$$

Jos tilavuus ei prosessin aikana muutu, jolloin  $dU = dq$ , saadaan ehdosta (4.24) lauseke

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad (4.25)$$

Jos taas paine pysyy tilamuutoksen aikana vakiona, jolloin  $dH = dq$ , päädytään lausekkeeseen

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0 \quad (4.26)$$

Tärkeät luonnollisuusehdot (4.25) ja (4.26) yksinkertaistuvat, jos määritellään Helmholtzin energia  $A$  kaavalla

$$A = U - TS \quad (4.27)$$

ja Gibbsin energia  $G$  kaavalla

$$G = H - TS \quad (4.28)$$

Vakiolämpötilassa nimittäin

$$dA = dU - TdS \quad (4.29)$$

ja



joten

$$dG = dw_{\text{rev}} + pdV \quad (4.37)$$

Jos systeemi voi tehdä muutakin työtä (symboli  $w_{e,\text{rev}}$ ) kuin tilavuuden muutostyötä, jolle on voimassa kaava (2.7), niin kokonaistyö on kahden työn summa ja sen differentiaalille on voimassa

$$dw_{\text{rev}} = dw_{e,\text{rev}} - pdV \quad (4.38)$$

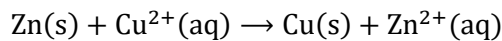
Yhdistämällä kaavat (4.37) ja (4.38) saadaan yhtälö

$$dG = dw_{e,\text{rev}} \quad (4.39)$$

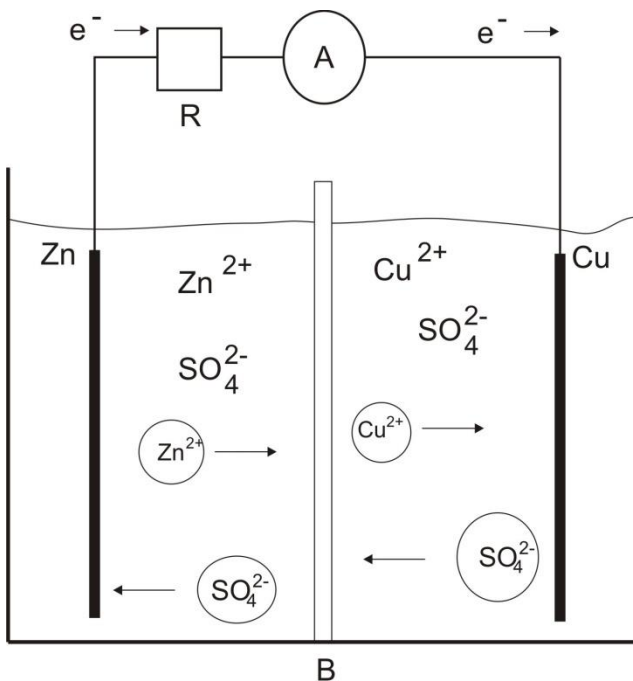
Koska suurin mahdollinen ympäristöön tehty muu työ kuin tilavuuden muutos työ on reversiibelin prosessin työ, niin on voimassa kaava

$$-w_e \leq -w_{e,\text{rev}} = -\Delta G \quad (4.40)$$

Kaavan (4.40) mukaan *systeemistä saadaan vakiolämpötilassa ja -paineessa muuta työtä kuin tilavuuden muutostyötä enintään Gibbsin energian alenemaa vastaava määrä*. Työ  $w_e$  voi olla esimerkiksi sähkötyötä. Reaktio



on valjastettu tekemään sähkötyötä kuvan 4.1 mukaisessa Daniellin kennossa.



**Kuva 4.1** Daniellin kenno

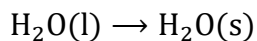
Daniellin kennon elektrodien väliin asetettu huokoinen seinämä B estää  $\text{CuSO}_4$ - ja  $\text{ZnSO}_4$ -liuosten sekoittumisen, mutta sallii virran läpikulun. Sinkkielektrodilla Zn-atomit luovuttavat elektroneja ja menevät liuokseen  $\text{Zn}^{2+}$ -ioneina. Elektronit siirtyvät johdinta pitkin kuparielektrodille, jonne saostuu kuparia  $\text{Cu}^{2+}$ -ionien neutraloidessa saapuneet elektronit. Matkallaan elektronit tekevät vastukseen R työn, jonka yläraja määrää ehdon (4.40) mukaan mainitun kennoreaktion  $-\Delta G$ .

#### Esimerkki 4.4

Laske  $\Delta G$  prosessille, jossa yhden moolin ainemäärä vettä jäätyy 101 kPa paineessa ja 268 K lämpötilassa. Veden moolinen sulamisentalpia normaalissa sulamispisteessä on  $6,00 \text{ kJ mol}^{-1}$  ja lämpökapasiteetti nestemäiselle vedelle on  $75 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  ja jäälle  $38 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

Ratkaisu:

Tutkitaan siis reaktiota



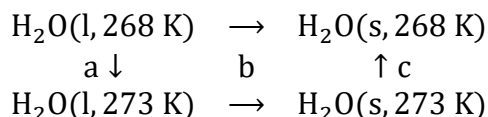
Sille

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T)$$

Lasketaan paineessa 101 kPa tutkittavan reaktion entalpian ja entropian muutokset eli suureet  $\Delta H(268 \text{ K})$  ja  $\Delta S(268 \text{ K})$  :

$$\begin{aligned} \Delta H(268 \text{ K}) &= n[-\Delta H_{m,\text{fus}}(268 \text{ K})] = n \left[ -\Delta H_{m,\text{fus}}(273 \text{ K}) + \int_{273 \text{ K}}^{268 \text{ K}} \Delta C_{p,m} dT \right] \\ &= 1 \text{ mol} \cdot \left[ -6000 \text{ J mol}^{-1} + \int_{273 \text{ K}}^{268 \text{ K}} ((38 - 75) \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) dT \right] = -5815 \text{ J} \end{aligned}$$

$\Delta S$  saadaan seuraavan kiertotien avulla:



Kaavan (4.18) perusteella

$$\Delta S_a = n \int_{268 \text{ K}}^{273 \text{ K}} \frac{C_{p,m}(l)dT}{T} = 1 \text{ mol} \cdot 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{273}{268} = 1,39 \text{ J K}^{-1}$$

ja

$$\Delta S_c = n \int_{273 \text{ K}}^{268 \text{ K}} \frac{C_{p,m}(s)dT}{T} = 1 \text{ mol} \cdot 38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{268}{273} = -0,70 \text{ J K}^{-1}$$

$\Delta S_b$  voidaan laskea kaavan (4.20) perusteella, koska 273 K lämpötilassa vallitsee faasitasapaino, joten

$$\Delta S_b = \frac{\Delta H_b(T)}{T} = -\frac{n \Delta H_{m,\text{fus}}(T)}{T} = -\frac{1 \text{ mol} \cdot (6000) \text{ J mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = -21,98 \text{ J K}^{-1}$$

Näin ollen

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c = (1,39 - 0,70 - 21,98) \text{ J K}^{-1} = -21,29 \text{ J K}^{-1}$$

ja

$$\Delta G(268 \text{ K}) = [-5815 - 268 \cdot (-21,29)] \text{ J} = -110 \text{ J} < 0$$

$\Rightarrow$  tapahtuma spontaani.

## 4.5 Aineen standardimoolientropia

Aineen entropia standarditilassa voidaan laskea termodynaamisesti mitattavissa olevista suureista, jos tunnetaan aineelle jokin entropia-arvo. Kuvitellaan aineen  $i$  moolientropia-arvo standardipaineessa ja 0 K lämpötilassa (= absoluuttisessa nollassasteessa) tunnetuksi. Tehtävänä on esimerkiksi laskea kaasumaisen  $i$ :n standardimoolientropia lämpötilassa  $T$ . Se saadaan kaavasta

$$S_m^\circ(T) = S_m^\circ(0 \text{ K}) + \Delta S_m^\circ \quad (4.41)$$

missä  $\Delta S_m^\circ$  on prosessin

$$i(s, 0 \text{ K}) \rightarrow i(\text{idg}, T) \quad (4.42)$$

moolientropian muutos. Tämä prosessi tapahtuu lämpötilan noustessa vaiheittain seuraavasti.

$$i(s, 0 \text{ K}) \xrightarrow{a} i(s, T_{\text{fus}}) \xrightarrow{b} i(l, T_{\text{fus}}) \xrightarrow{c} i(l, T_{\text{vap}}) \xrightarrow{d} i(\text{reg}, T_{\text{vap}}) \xrightarrow{e} i(\text{reg}, T) \xrightarrow{f} i(\text{idg}, T).$$

Vaiheille a – e entropian muutokset saadaan seuraavasti yhtälöiden (4.18) ja (4.20) avulla:

$$\Delta S_{m,a}^{\circ} = \int_{0 \text{ K}}^{T_{\text{fus}}} \frac{C_{p,m}(s) dT}{T}$$

$$\Delta S_{m,b}^{\circ} = \frac{\Delta H_{m,\text{fus}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}}$$

$$\Delta S_{m,c}^{\circ} = \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} \frac{C_{p,m}(l) dT}{T}$$

$$\Delta S_{m,d}^{\circ} = \frac{\Delta H_{m,\text{vap}}^{\circ}(T_{\text{vap}})}{T_{\text{vap}}}$$

$$\Delta S_{m,e}^{\circ} = \int_{T_{\text{vap}}}^T \frac{C_{p,m}(\text{reg}) dT}{T}$$

Viimeisen osaprosessin moolientropian muutos (vaihe f) löydetään seuraavan kiertotien avulla.

$$\begin{array}{ccc} i(\text{reg}, p^{\circ}) & \rightarrow & i(\text{idg}, p^{\circ}) \\ f_1 \downarrow & & f_2 \quad \uparrow f_3 \\ i(\text{reg}, 0 \text{ Pa}) & \rightarrow & i(\text{idg}, 0 \text{ Pa}) \end{array}$$

Myöhemmin käy ilmi, että

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.43)$$

Tämän kaavan perusteella

$$\Delta S_{m,f1}^{\circ} = -\int_{p^{\circ}}^0 \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dp$$

Koska alhaisilla paineilla reaalikaasu käyttäytyy kuin ideaalikaasu, niin

$$\Delta S_{m,f2}^{\circ} = 0$$

Kaavasta (4.43) seuraa myös, että

$$\Delta S_{m,f3}^{\circ} = - \int_0^{p^{\circ}} \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p^{\text{id}} dp = - \int_0^{p^{\circ}} \frac{R}{p} dp$$

Näin ollen

$$\Delta S_{m,f}^{\circ} = \Delta S_{m,f1}^{\circ} + \Delta S_{m,f2}^{\circ} + \Delta S_{m,f3}^{\circ} = \int_0^{p^{\circ}} \left[ \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] dp$$

Lopulta kaavan (4.41) mukaan

$$S_m^{\circ}(i, T) = S_m^{\circ}(i, 0 \text{ K}) + \Delta S_{m,a}^{\circ} + \Delta S_{m,b}^{\circ} + \Delta S_{m,c}^{\circ} + \Delta S_{m,d}^{\circ} + \Delta S_{m,e}^{\circ} + \Delta S_{m,f}^{\circ} \quad (4.44)$$

Aineen moolientropia on nyt hyvin määritelty, jos tunnetaan aineen entropia absoluuttisessa nollapisteessä. Nollan kelvinin lämpötilassa kaikki molekyyliäsi liike on täydellisesti sammunut. Kiteissä olevat molekyylit tai atomit ovat täsmälleen määrättyillä paikoilla ja niillä on saatavilla vain yksi energiatila. Selvästi tällöin niillä on sama entropia. Termodynamiikan kolmas pääsääntö on seuraava sopimus:

*Kaikkien täydellisten kiteiden entropia on nolla absoluuttisessa nollapisteessä.*

Kolmannen pääsäännön ensimmäistä väittämää voidaan testata seuraavalla esimerkillä.

#### Esimerkki 4.5

Tutkitaan kiinteän rikin allotrooppisia muotoja rombista rikkiä (ro) ja monokliinista rikkiä (mo). Faasimuutosreaktio  $S(\text{ro}) \rightarrow S(\text{mo})$  tapahtuu standardipaineessa 368,5 K lämpötilassa ja sen moolinen reaktioentalpia on  $401,7 \text{ J mol}^{-1}$ . Monokliiniselle rikille

$$\int_0^{368,5 \text{ K}} \frac{C_{p,m}(\text{mo})dT}{T} = (37,82 \pm 0,40) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

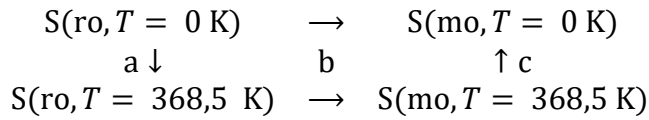
ja rombiselle rikille sama integraalin arvo on  $(36,86 \pm 0,20) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Onko monokliinisellä ja rombisella rikillä sama entropia 0 K lämpötilassa?



Ratkaisu:

Jos faasimuutosentropia 0 K lämpötilassa on 0, niin näillä allotrooppisilla muodoilla on sama entropia. Faasimuutosentropia voidaan ratkaista seuraavan kiertotien kautta:



Siinä

$$\Delta S_{\text{m,a}}^{\circ} = \int_0^{368,5 \text{ K}} \frac{C_{p,\text{m}}(\text{ro})dT}{T} = (36,86 \pm 0,20) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{m,b}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{m,fm}}^{\circ}}{T_{\text{fm}}} = \frac{401,7}{368,5} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{m,c}}^{\circ} = \int_{368,5 \text{ K}}^0 \frac{C_{p,\text{m}}(\text{mo})dT}{T} = - \int_0^{368,5 \text{ K}} \frac{C_{p,\text{m}}(\text{mo})dT}{T} = -(37,86 \pm 0,40) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{m,fm}}^{\circ}(0 \text{ K}) &= \Delta S_{\text{m,a}}^{\circ} + \Delta S_{\text{m,b}}^{\circ} + \Delta S_{\text{m,c}}^{\circ} \\ &= (36,86 \pm 0,20 + 1,09 - 37,82 \pm 0,40) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= (0,13 \pm 0,60) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

joten kokeellisella tarkkuudella  $\Delta S_{\text{m,fm}}^{\circ}(0 \text{ K}) = 0$

$$\Rightarrow S_{\text{m}}^{\circ}(\text{ro}, 0 \text{ K}) = S_{\text{m}}^{\circ}(\text{mo}, 0 \text{ K})$$

Koska absoluuttinen nollapiste on saavuttamaton, kaavan (4.44) käyttämiseksi tarvittavia lämpökapasiteettiarvoja ei voida mitata hyvin alhaisissa lämpötiloissa. Onneksi  $C_{\text{m}}$ -arvot noudattavat näissä oloissa riittävän tarkasti seuraavia yksinkertaisia kaavoja. Metalleille on alhaisissa lämpötiloissa voimassa yhtälö

$$C_{p,\text{m}} = aT^3 + bT \quad (4.45)$$

ja muille aineille Debyen yhtälö

$$C_{p,\text{m}} = cT^3 \quad (4.46)$$

Näissä yhtälöissä vakiot  $a$ ,  $b$  ja  $c$  ovat ainekohtaisia parametrejä, jotka voidaan määrittää kokeellisista lämpökapasiteettiarvoista matalissa lämpötiloissa. Jos aine noudattaa kaavaa (4.46) ja tunnetaan sen lämpökapasiteetti alhaisessa lämpötilassa  $T_a$ , niin

$$S_m^{\circ}(T_a) = \int_0^{T_a} \frac{C_{p,m} dT}{T} = \int_0^{T_a} cT^2 dT = \frac{cT_a^3}{3} = \frac{C_{p,m}(T = T_a)}{3} \quad (4.47)$$

#### Esimerkki 4.6

Laske aineen A standardimoolientropia kaasumaisessa olomuodossa 305 K lämpötilassa seuraavista tiedoista:

$$\frac{C_{p,m}(s, 15 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K})}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 0,036 \frac{T}{\text{K}} + 0,001 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2$$

$$\frac{C_{p,m}(l, 200 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K})}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 60,7 + 0,018 \frac{T}{\text{K}}$$

$$\frac{C_{p,m}(g)}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 50,2$$

A:n sulamispiste on 200 K ja moolinen sulamisentalpia  $7,520 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A:n kiehumispiste on 300 K ja moolinen höyrystymisentalpia  $29,50 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Kaasumaisessa olomuodossa A käyttäytyy ideaalikaasun tavoin.

Ratkaisu:

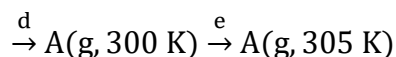
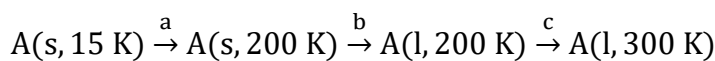
Oletetaan, että A noudattaa kolmatta pääsääntöä. Lasketaan lämpökapasiteetti matalimmassa lämpötilassa, jossa se tunnetaan:

$$C_{p,m}(15 \text{ K}) = (0,036 \cdot 15 + 0,001 \cdot 15^2) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,765 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Kaavan (4.47) perusteella

$$S_m^{\circ}(15 \text{ K}) = \frac{0,765 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{3} = 0,255 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Ajatellaan prosessin  $A(s, 15 \text{ K}) \rightarrow A(g, 305 \text{ K})$  tapahtuvan seuraavasti osaprosessien kautta:



Tällöin

$$\Delta S_{m,a}^{\circ} = \int_{15 \text{ K}}^{200 \text{ K}} \frac{C_{p,m}(s)dT}{T} = \int_{15 \text{ K}}^{200 \text{ K}} \left( 0,036 \frac{1}{\text{K}} + 0,001 \frac{T}{\text{K}^2} \right) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} dT$$

$$= \left[ 0,036(200 - 15) + \frac{0,001}{2}(200^2 - 15^2) \right] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 26,55 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{m,b}^{\circ} = \frac{\Delta H_{m,\text{fus}}^{\circ}}{T_{\text{fus}}} = \frac{7520}{200} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 37,60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{m,c}^{\circ} = \int_{200 \text{ K}}^{300 \text{ K}} \frac{C_{p,m}(l)dT}{T} = \int_{200 \text{ K}}^{300 \text{ K}} \left( 60,7 \frac{1}{T} + 0,018 \frac{1}{\text{K}} \right) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} dT$$

$$= \left[ 60,7 \ln \frac{300}{200} + 0,018(300 - 200) \right] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 26,41 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{m,d}^{\circ} = \frac{\Delta H_{m,\text{vap}}^{\circ}}{T_{\text{vap}}} = \frac{29500}{300} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 98,33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{m,e}^{\circ} = \int_{300 \text{ K}}^{305 \text{ K}} \frac{C_{p,m}(g)dT}{T} = \int_{300 \text{ K}}^{305 \text{ K}} \left( \frac{50,2}{T} \right) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} dT$$

$$= 50,2 \ln \frac{305}{300} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Koko prosessille

$$\Delta S_m^{\circ} = \Delta S_{m,a}^{\circ} + \Delta S_{m,b}^{\circ} + \Delta S_{m,c}^{\circ} + \Delta S_{m,d}^{\circ} + \Delta S_{m,e}^{\circ}$$

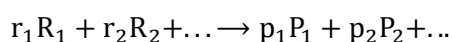
$$= (26,55 + 37,60 + 26,41 + 98,33 + 0,83) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 189,72 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_m^{\circ}(A, g, 305 \text{ K}) = S_m^{\circ}(15 \text{ K}) + \Delta S_m^{\circ} = (0,26 + 189,72) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 190 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

### Standardireaktioentropia

Analogisesti standardireaktioentalpian kanssa reaktion



standardireaktioentropia määritellään kaavalla

$$\Delta S_m^\circ(T) = p_1 S_m^\circ(P_1, T) + p_2 S_m^\circ(P_2, T) + \dots - r_1 S_m^\circ(R_1, T) - r_2 S_m^\circ(R_2, T) - \dots$$

tai yleisesti

$$\Delta S_m^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_m^\circ(i, T) \quad (4.48)$$

Etsitään standardireaktioentropian lämpötilariippuvuus

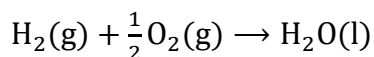
$$\frac{d(\Delta S_m^\circ)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dS_m^\circ(i)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{C_{p,m}}{T} = \frac{\Delta C_{p,m}}{T} \quad (4.49)$$

Näin ollen

$$\Delta S_m^\circ(T_2) = \Delta S_m^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_{p,m} dT}{T} \quad (4.50)$$

Esimerkki 4.7

Laske reaktion



standardientropia 298 K ja 353 K lämpötilassa seuraavan taulukon perusteella.

Yhdiste	$\frac{S_m^\circ}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
H <sub>2</sub> (g)	131	29
O <sub>2</sub> (g)	205	29
H <sub>2</sub> O(l)	70	75

Ratkaisu:

Yhtälön(4.48) mukaan

$$\Delta S_m^\circ(298 \text{ K}) = S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298 \text{ K}) - S_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) - \frac{1}{2} S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K})$$

$$= \left(70 - 131 - \frac{1}{2} \cdot 205\right) \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = -164 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta C_{p,m} = \sum_i \nu_i C_{p,m}(i) = \left(75 - 29 - \frac{1}{2} \cdot 29\right) \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 31,5 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

Kaavan (4.49) perusteella

$$\begin{aligned} \Delta S_m^\circ(353 \text{ K}) &= \Delta S_m^\circ(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^{353 \text{ K}} \frac{\Delta C_{p,m} dT}{T} \\ &= \left[-164 + 31,5 \ln \frac{353}{298}\right] \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = -159 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

#### 4.6 Koostumukseltaan vakiona pysyvän systeemin termodynaamisia yhtälöitä

Kaikki tilanmuuttujien yhtälöt voidaan johtaa kahdeksasta perusyhtälöstä. Näistä ensimmäinen saadaan termodynamiikan ensimmäisestä pääsäännöstä (2.16). Differentioituna se on muotoa

$$dU = dw + dq \quad (4.50)$$

Jos tilanmuutos on reversiibeli, niin

$$dw = dw_{\text{rev}} = -pdV$$

ja

$$dq = dq_{\text{rev}} = TdS$$

jolloin

$$dU = TdS - pdV \quad (4.51)$$

Tämä differentiaaliyhtälö tunnetaan sisäenergian Gibbsin yhtälönä. Muut kaavojen johtamisessa käytetyt perusyhtälöt ovat seuraavat aiemmin esitetyt määritelmät:

$$H = U + pV \quad (4.52)$$

$$A = U - TS \quad (4.53)$$

$$G = H - TS \quad (4.54)$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (4.55)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (4.56)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.57)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (4.58)$$

Yhtälön (4.51) tyyppinen differentiaaliyhtälö voidaan helposti johtaa muillekin energiasuureille, jotka ovat tilamuuttujia: Differentioimalla kaava (4.52) saadaan entalpialle lauseke

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Sijoittamalla lauseke (4.51) saadaan etsitty yhtälö Gibbsin yhtälö entalpialle

$$dH = TdS + Vdp \quad (4.59)$$

Differentioimalla Helmholtzin energian määritelmä (4.53)

$$dA = dU - TdS - SdT$$

Sijoittamalla jälleen kaavasta (4.51)  $dU$  saadaan Helmholtzin energian Gibbsin yhtälö

$$dA = -SdT - pdV \quad (4.60)$$

Vastaavalla tavalla tulee Gibbsin energialle kaava

$$dG = dH - TdS - SdT$$

johon sijoittamalla kaava (4.51) saadaan Gibbsin energian Gibbsin yhtälö

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4.61)$$

Yhtälöitä (4.51), (4.59), (4.60) ja (4.61) kutsutaan siis Gibbsin yhtälöiksi. Kunkin yhtälön muuttujia kutsutaan tämän suureen luonnollisiksi muuttujiksi. Niinpä sisäenergian luonnolliset muuttujat ovat entropia ja tilavuus, entalpian entropia ja paine, Helmholtzin energian lämpötila ja tilavuus sekä Gibbsin energian lämpötila ja paine. Kaikki Gibbsin yhtälöt ovat yleistä muotoa

$$df = M(x, y)dx + N(x, y)dy = Mdx + Ndy \quad (4.62)$$

Toisaalta funktion  $f$  kokonaisdifferentiaali on

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \quad (4.63)$$

Vertaamalla yhtälöitä (4.62) ja (4.63) nähdään, että

$$M = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \quad (4.64)$$

$$N = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \quad (4.65)$$

Kahden kahden kaavaan nojalle saadaan Gibbsin yhtälöistä (4.51), (4.59), (4.60) ja (4.61) ja vastaavista kokonaisdifferentiaaleista seuraavat yhtälöt:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad (4.66)$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad (4.67)$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad (4.68)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (4.69)$$

Jos kaavassa (4.62) funktioiden  $M$  ja  $N$  derivaatat ovat jatkuvia molempien muuttujien suhteen, kaavan (0.17) perusteella

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (4.70)$$

Koska fysikaaliset suureet ovat yleensä siististi käyttäytyviä funktioita, Gibbsin yhtälöistä seuraa kaavaa (4.70) soveltamalla neljä Maxwellin yhtälöiksi kutsuttua kaavaa:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (4.71)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (4.72)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (4.73)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.74)$$

Näistä kaavat (4.73) ja (4.74) ovat tärkeimpiä, koska niissä entropian riippuvuus tilavuudesta tai paineesta ja yhtälön oikealla puolella esiintyy helposti arvioitavia suureita. Maxwellin yhtälöitä ei tarvitse muistaa vaan ne ovat palautettavissa aina mieleen kuvatulla tavalla.

Termodynamiikassa pyritään esittämään tutkittava suure funktiona sellaisista suureista, jotka ovat välittömästi mitattavissa, kuten  $T$ ,  $p$ , ja  $V$  tai suureiden  $C_p$ , ja  $\kappa$  tavoin helposti mittaustuloksista laskettavissa. Seuraavaksi johdetaan joillekin suureille tällaiset yhtälöt.

### Sisäenergian osittaisderivaatta tilavuuden suhteen vakioämpötilassa

Joulen kokeessa todettiin, että ideaalikaasulle

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (4.75)$$

Yleisen kaavan johtamiseksi lähdetään liikkeelle yhtälöstä (4.51): Vakioämpötilassa

$$dU_T = TdS_T - pdV_T$$

Jaetaan suureella  $dV_T$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

Maxwellin yhtälön (4.73) perusteella

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (4.76)$$

Etsitään suure  $(\partial p/\partial T)_V$ . Ajatellaan, että  $V = V(T, p)$  ja muodostetaan kokonaisdifferentiaali:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \alpha V dT - \kappa V dp$$



Jos  $V$  on vakio, niin  $dV = 0$  eli

$$\alpha V dT - \kappa V dp = 0$$

joten

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (4.77)$$

Kaavoista (4.76) ja (4.77) seuraa nyt etsitty tulos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha T}{\kappa} - p \quad (4.78)$$

Esimerkki 4.9

a) Johda van der Waalsin kaasulle suureen  $(\partial U/\partial V)_T$  lauseke. Yksi mooli typpeä laajenee 273 K lämpötilassa tilavuudesta 20 dm<sup>3</sup> tilavuuteen 40 dm<sup>3</sup>. b) Laske prosessin sisäenergian muutos, kun typelle parametrin  $a$  arvo on 0,14 m<sup>6</sup> Pa mol<sup>-2</sup>.

Ratkaisu:

a) Koska van der Waalsin kaasulle

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

kaavassa (4.76)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

joten tämän kaavan perusteella

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V - nb} \cdot T - \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}\right) = \frac{an^2}{V^2} \quad (4.79)$$

b) Integroimalla yhtälö (4.79) ratkeaa seuraava kaava

$$\Delta U = n^2 a \left( -\frac{1}{V_f} + \frac{1}{V_i} \right)$$

joten typelle

$$\Delta U = (1 \text{ mol})^2 \cdot 0,14 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2} \left( -\frac{1}{40} + \frac{1}{20} \right) \cdot 10^3 \text{ m}^{-3} = 3,5 \text{ J}$$

### Entalpian osittaisderivaatta paineen suhteen vakiolämpötilassa

Joulen ja Thomsonin kokeeseen perustuen voidaan määrittää kaasulle  $(\partial H/\partial p)_T$ . Yleinen kaava saadaan lähtemällä liikkeelle yhtälöstä (4.59) silloin kun lämpötila on vakio:

$$dH_T = TdS_T - Vdp_T$$

Jaetaan suureella  $dp_T$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V$$

Maxwellin yhtälön (4.74) perusteella

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \quad (4.80)$$

Etsitty lopputulos seuraa nyt ottamalla huomioon kaava (4.57)

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -\alpha VT + V \quad (4.81)$$

Kaavojen (2.41) ja (4.80) perusteella reaalikaasujen Joulen ja Thomsonin kerroin saadaan yhtälöstä

$$\mu_{JT} = \frac{V(\alpha T - 1)}{C_p} \quad (4.82)$$

### Lämpökapasiteettien erotus

Luvussa 2 johdettiin lämpökapasiteettien erotukselle yhtälö (2.32) eli

$$C_p - C_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Kaavojen (4.57 ja (4.78) perusteella

$$C_p - C_V = \left[ T \frac{\alpha}{\kappa} - p + p \right] \alpha V = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa} \quad (4.83)$$

## Esimerkki 4.10

Lämpötilassa 303 K ja paineessa 101 kPa veden lämpötilakerroin on  $3,04 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , puristuvuus  $4,46 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ , moolinen lämpökapasiteetti vakiopaineessa  $75,27 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ja moolitilavuus  $18,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Mikä on näissä oloissa veden moolinen lämpökapasiteetti vakiotilavuudessa?

Ratkaisu:

Kaavan (4.83) perusteella

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \frac{303 \text{ K} \cdot 18,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot (3,04 \cdot 10^{-4})^2 \text{ K}^{-2}}{4,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}}$$

$$= 1,14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Täten

$$C_{V,m} = C_{p,m} - (C_{p,m} - C_{V,m}) = (75,27 - 1,14) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 74,13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Lämpökapasiteettien erotus on melko pieni.

### Kaasun tilamuutoksen tutkiminen viriaaliyhtälön avulla

Viriaaliyhtälön käyttöä kaasulaskuja suoritettaessa kuvataan seuraavan yleisen laskuesimerkin avulla.

## Esimerkki 4.11

Eräs kaasu noudattaa tilanyhtälöä

$$pV_m = RT(1 + bp + cp^2)$$

missä  $b$  ja  $c$  ovat tilanyhtälön parametreja. Johda lausekkeet moolisisäenergian ja moolientropian muutoksille kaasun käydessä läpi prosessin tilasta yksi tilaan kaksi. Kaasun moolinen lämpökapasiteetti vakiopaineessa on  $C_{p,m}$ , eikä sen arvo riipu paineesta tai lämpötilasta.

Ratkaisu:

Ajatellaan prosessi kaksivaiheiseksi seuraavasti:

$$(p_1, T_1) \xrightarrow{a} (p_2, T_1) \xrightarrow{b} (p_2, T_2)$$

Selvästi ensimmäinen vaihe on isoterminen ja toinen isobaarinen. Tarkastellaan ensin isotermistä vaihetta ja etsitään suure  $(\partial U/\partial p)_T$ . Yhtälön (4.51) mukaan vakiolämpötilassa

$$dU_T = TdS_T - pdV_T$$

Jaetaan suureella  $dp_T$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Jakamalla ainemäärällä ja soveltamalla Maxwellin yhtälön (4.74) saadaan

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T, \quad (4.84)$$

Tilanyhtälön perusteella

$$V_m = \frac{RT}{p}(1 + bp + cp^2) = \frac{RT}{p} + RTb + RTcp$$

Edelleen

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + Rb + Rcp \quad (4.85)$$

ja

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} + RTc \quad (4.86)$$

Kaavasta (4.84) saadaan sijoittamalla tulokset (4.85) ja (4.86) seuraava kaava

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial p}\right)_T = -RT(b + 2cp)$$

Integrointi antaa

$$\Delta U_{m,a} = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial U_m}{\partial p}\right)_T dp = -RT_1 \int_{p_1}^{p_2} (b + 2cp) dp = -RT_1 [b(p_2 - p_1) + c(p_2^2 - p_1^2)] \quad (4.87)$$

Lasketaan sitten osaprosessille a entropian muutos  $\Delta S_{m,a}$ . Suure  $(\partial S/\partial p)_T$  saadaan suoraan Maxwellin yhtälöstä (4.74), joka on moolisuurein muotoa

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

Yhtälöstä (4.85) saadaan suoraan  $(\partial V/\partial T)_p$ :

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T = -\frac{R}{p} - Rb - Rcp$$

Integrointi antaa

$$\begin{aligned} \Delta S_{m,a} &= \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T dp = -R \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{1}{p} + b + cp\right) dp \\ &= -R \left[ \ln \frac{p_2}{p_1} + b(p_2 - p_1) + \frac{c}{2}(p_2^2 - p_1^2) \right] \end{aligned} \quad (4.88)$$

Tarkastellaan sitten isobaarista vaihetta b ja selvitetään  $\Delta U_{m,b}$ . Gibbsin yhtälön (4.51) mukaan vakioaineessa

$$dU_p = TdS_p - pdV_p$$

Jaetaan  $dT_p$ :llä ja muutetaan suureet moolisuureiksi

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \quad (4.89)$$

Koska

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p = \frac{C_{p,m}}{T}$$

ja koska  $(\partial V_m/\partial T)_p$  saadaan kaavasta (4.85), on  $(\partial U_m/\partial T)_p$  muotoa

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_p = C_{p,m} - R - Rbp - Rcp^2 \quad (4.90)$$

Integroimalla viimeksi kirjoitetut päästään yhtälöihin

$$\begin{aligned}\Delta U_{m,b} &= \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (C_{p,m} - R - Rbp_2 - Rcp_2^2) dT \\ &= (C_{p,m} - R - Rbp_2 - Rcp_2^2)(T_2 - T_1)\end{aligned}\quad (4.91)$$

ja

$$S_{m,b} = C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4.92)$$

Koko prosessin mooliselle sisäenergian muutokselle kaavojen (4.87) ja (4.91) perusteella tulee kaava

$$\begin{aligned}\Delta U_m &= \Delta U_{m,a} + \Delta U_{m,b} = -RT_1[b(p_2 - p_1) + c(p_2^2 - p_1^2)] \\ &+ (C_{p,m} - R - Rbp - Rcp^2)(T_2 - T_1) \\ &= (C_{p,m} - R)(T_2 - T_1) - Rb(T_2p_2 - T_1p_1) - Rc(T_2p_2^2 - T_1p_1^2)\end{aligned}$$

ja kaavojen (4.88) ja (4.92) perusteella mooliselle entropian muutokselle tulee kaava

$$\Delta S_m = \Delta S_{m,a} + \Delta S_{m,b} = C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \left[ \ln \frac{p_2}{p_1} + b(p_2 - p_1) + \frac{c}{2}(p_2^2 - p_1^2) \right]$$

#### 4.7 Ideaalikaasun isoterminen ja isobaarinen sekoittuminen

Tutkitaan seuraavaa sekoittumisprosessia. Alkutilassa astia on jaettu kahteen osaan, joista toisessa on ainemäärä  $n_a$  ainetta a tilavuudessa  $V_a$  ja toisessa ainemäärä  $n_b$  ainetta b tilavuudessa  $V_b$ . Kummankin osan paine on  $p$  ja lämpötila  $T$ . Sen jälkeen osat yhdistetään isotermisesti ja isobaarisesti ja kaasujen käytössä on molempien osien tilavuus. Lopputilassa kaasut a ja b ovat siis sekaisin tilavuudessa  $V = V_a + V_b$ .

Koska a ja b ovat ideaalikaasuja, niiden rakenneosat (esimerkiksi molekyylit) eivät vuorovaikuta toistensa kanssa, joten voidaan ajatella, että ne kumpikin ovat erikseen laajentuneet alkutilavuudesta lopputilavuuteen. Koska entropialle kummassakin isotermisessä laajenemisessa on voimassa kaava  $\Delta S = nR \ln(V_f/V_i)$ , niin koko prosessin

$$\Delta S = \Delta S_{\text{mxxg}} = n_a R \ln \frac{V}{V_a} + n_b R \ln \frac{V}{V_b}$$

missä alaindeksi mxxg tulee sanasta ”mixing”. Koska  $x_i = V_i/V$ ,  $i = a$  tai  $b$ , missä  $x_i$  on  $i$ :n mooliosuus seoksessa, niin

$$\Delta S_{\text{mxg}} = -n_t(x_a R \ln x_a + x_b R \ln x_b)$$

missä  $n_t$  on kokonaisainemäärä. Samalla tavalla voidaan johtaa kaava yleiselle ideaalikaasun sekoittumisprosessille, jossa komponentteja on  $N$  kappaletta. Tulokseksi saadaan

$$\Delta S_{\text{mxg}} = -n_t R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (4.93)$$

Esimerkissä (2.4) on näytetty ideaalikaasulle, että

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (4.94)$$

Koska kaasujen rakenneosat eivät vuorovaikuta keskenään, ideaalikaasuseoksen sekoittumisentalpia on nolla eli

$$\Delta H_{\text{mxg}} = 0 \quad (4.95)$$

Vakiolämpötilassa  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , joten sekoittumis- Gibbsin energialle on voimassa

$$\Delta G_{\text{mxg}} = \Delta H_{\text{mxg}} - T\Delta S_{\text{mxg}} = n_t R T \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (4.96)$$

#### Esimerkki 4.12

Systeemissä on 1,00 mg kloorifluoridi (ClF) kaasua. Massaspektrometrillä voidaan periaatteessa erottaa osalajit  $^{35}\text{ClF}$  ja  $^{37}\text{ClF}$  toisistaan. Laske tämän erotusprosessin reaktioentropia, kun luonnon klooriatomeista 75,5 % on isotooppia 35 ja loput isotooppia 37. Fluorilla on vain yksi yleinen isotooppi.

Ratkaisu:

Merkitään  $A = ^{35}\text{ClF}$  ja  $B = ^{37}\text{ClF}$

Kokonaismassalle on voimassa

$$\begin{aligned} w &= n_t(x_A M_A + x_B M_B) \Leftrightarrow n_t = \frac{w}{(x_A M_A + x_B M_B)} \\ &= \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{(0,755 \cdot 54 + 0,245 \cdot 56) \text{ g mol}^{-1}} = 1,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

Kaavan (4.93) perusteella

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{mxg}} &= -n_{\text{t}}R(x_{\text{A}} \ln x_{\text{A}} + x_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}) \\ &= -1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 8,3145 [0,755 \ln(0,755) + 0,245 \ln(0,245)] \text{ J K}^{-1} \\ &= 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ J K}^{-1} \Rightarrow \Delta S = -\Delta S_{\text{mxg}} = -8,5 \cdot 10^{-5} \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

Erottuminen on sekoittumisen käänteisprosessi, joten sen entropia on sekoittumisentropian vastaluku.

## 4.8 Kemiallinen potentiaali

Toisen pääsäännön perusteella vakio­lämpötilassa ja –paineessa kemiallinen reaktio tai faasimuutos tapahtuu siihen suuntaan, johon systeemin Gibbsin energia alenee. Gibbsin energialla on aivan keskeinen merkitys kemiassa, sillä kemiallisia muutoksia tutkitaan usein juuri mainituissa oloissa. Siksi on syytä erikseen tutustua tähän suureeseen. Tässä yhteydessä tutkitaan pelkästään systeemejä, joiden koostumus pysyy vakiona. Gibbsin energiaa koskeva Gibbsin yhtälö on muotoa (4.61) eli

$$dG = -SdT + Vdp$$

Muodostamalla funktion  $G = G(T,p)$  kokonaisdifferentiaali nähdään, että

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (4.97)$$

ja

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (4.98)$$

Koska aina absoluuttista nollapistettä korkeammassa lämpötiloissa  $S > 0$ , kaavan (4.97) perusteella vakio­paineessa  $G$  pienenee, kun lämpötila kasvaa. Toisaalta aina  $V > 0$ , joten kaavan (4.98) mukaan vakio­lämpötilassa  $G$  kasvaa, kun paine kasvaa.

Paitsi kaavalla (4.97) lämpötilariippuvuus voidaan esittää myös toisin: Gibbsin energian määritelmästä seuraa

$$G = H - TS \Leftrightarrow S = \frac{H - G}{T}$$



joten kaavan (4.97) perusteella on voimassa myös yhtälö

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T}$$

muodostetaan osittaisderivaatta  $[\partial(G/T)/\partial T]_p$ :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \left[\frac{G}{T}\right]}{\partial T}\right)_p &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G \left(\frac{\partial \left[\frac{1}{T}\right]}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} \\ &= \frac{G - H}{T^2} - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \end{aligned}$$

joten saatu lopputulos on muotoa

$$\left(\frac{\partial \left[\frac{G}{T}\right]}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (4.99)$$

Kaavaa (4.99) kutsutaan Gibbsin ja Helmholtzin yhtälöksi. Kaavaa tarvitaan myöhemmin tutkittaessa tasapainovakion lämpötilariippuvuutta.

Kaavasta (4.98) voidaan ratkaista Gibbsin energian riippuvuus paineesta. Integroimalla saadaan tulos

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V(p) dp \quad (4.100)$$

Nesteille ja kiinteille aineille lähes kokoon puristumattomina saadaan kaava

$$G(p_f) = G(p_i) + V(p_f - p_i) \quad (4.101)$$

#### Esimerkki 4.13

Laske moolinen Gibbsin energian muutos 273 K lämpötilassa tapahtuvalle prosessille, jossa nestemäistä elohopeaa puristetaan paineesta 100 kPa paineeseen 1,0 MPa. Elohopean tiheys on  $13,6 \text{ g cm}^{-3}$ .

Ratkaisu:

Kaavan (4.101) perusteella

$$\Delta G_m = G_m(p_f) - G_m(p_i) = V_m(p_f - p_i)$$

Elohopean moolitilavuus on

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{0,2006 \text{ kg mol}^{-1}}{13600 \text{ kg m}^{-3}} = 1,475 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Näin ollen

$$\Delta G_m = 1,475 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} (1000 - 100) \cdot 10^3 \text{ Nm}^{-2} = 13,3 \text{ J mol}^{-1}$$

Koska edellä lasketun esimerkin mukaan nesteille ja kiinteille aineille termi  $V_m(p_f - p_i)$  on pienillä paineen muutoksilla merkityksetön, voidaan näille olomuodoille Gibbsin energiaa pitää lähes paineesta riippumattomana.

Aineen moolisen standardi- Gibbsin energian arvo lämpötilassa  $T$  voidaan laskea aiemmin käsitellyistä standardimoolientalpiasta ja -entropiasta suoraan määritelmällä

$$G_m^o(T) = H_m^o(T) - TS_m^o(T) \quad (4.102)$$

Koska pysyvimmässä olomuodossa oleville alkuaineille taulukkolämpötilassa  $T^o (= 298,15 \text{ K})$

$$H_m^o(\text{alkuaine}, T^o) = 0 \quad (4.103)$$

niille on voimassa kaava

$$G_m^o(\text{alkuaine}, T^o) = -TS_m^o(\text{alkuaine}, T^o) \quad (4.104)$$

Yhdisteille taas muodostumisreaktioiden määritelmän perusteella

$$H_m^o(\text{yhdiste}, T^o) = \Delta H_f^o(\text{yhdiste}, T^o), \quad (4.105)$$

joten niille on voimassa kaava

$$G_m^o(\text{yhdiste}, T^o) = \Delta H_f^o(\text{yhdiste}, T^o) - TS_m^o(\text{yhdiste}, T^o) \quad (4.106)$$

Kaavasta (4.100) voidaan laskea ideaalikaasulle vakio- lämpötilassa  $T$  Gibbsin energian riippuvuus paineesta. Sen mukaan

$$G^o(p_f) = G^o(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} nRT \frac{dp}{p} = G_m^o(p_i) + nRT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

Jos  $p_i = p^0$  ja  $p_f = p$ , saadaan mooliselle Gibbsin energialle kaava

$$G_m^0(T, p) = G_m^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad (4.107)$$

missä  $G_m^0(T) = G_m(T, p^0)$  ja se saadaan laskettua kaavasta (4.102).

Moolinen Gibbsin energia  $G_m$  näyttelee kemiallisessa termodynamiikassa keskeistä osaa, joten sille on annettu oma nimi ja tunnus. Sitä kutsutaan kemialliseksi potentiaaliksi ja merkitään symbolilla  $\mu$ . Täten

$$\mu = G_m \quad (4.108)$$

Sähköopissa luonnollisen muutoksen suunta voidaan määrittää tutkimalla sähköpotentiaalia hiukkasen lähistöllä. Positiivinen hiukkanen pyrkii siihen suuntaan, mihin potentiaali alenee. Nimi 'kemiallinen potentiaali' johtuu tästä analogiasta. Tutkittavassa lämpötilassa ja paineessa aine pyrkii siihen suuntaan, mihin sen kemiallinen potentiaali pienenee ja lopulta saavuttaa pienimmän mahdollisen arvon. Tämä ilmenee esimerkiksi monifaasisysteemissä siten, että aine hakeutuu faasiin, jossa sen  $\mu$  on minimissä.

Kaavasta (4.107) ja määritelmästä (4.108) seuraa heti puhtaan ideaalikaasun kemialliselle potentiaalille lauseke

$$\mu^{\text{id}}(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad (4.109)$$

missä  $\mu^0(T)$  on kemiallisen potentiaalın standardiarvo lämpötilassa  $T$ .

## 4.9 Fugasiteetti ja fugasiteettikerroin

Yhtä hyvin kuin ideaalikaasun tilanyhtälö kuvaa reaalikaasujen käyttäytymistä alhaisilla paineilla, selittää yhtälö (4.109) niiden kemiallisen potentiaalın käyttäytymistä. Korkeammilla paineilla tämä kaava ei enää ole hyvä likimääräistys, joten  $\mu$ :lle on etsittävä muita kaavoja. Kaavan (4.109) funktiomuoto on niin käyttökelpoinen, että se on syytä säilyttää ja niinpä kemiallinen potentiaali reaalikaasuille esitetään formaalisti muodossa

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{f}{p^0} \quad (4.110)$$

missä  $f$  on kaasun fugasiteetti. Koska  $\mu = \mu(T, p)$ , on myös fugasiteetti funktio näistä muuttujista. Ellei tätä funktiota tunneta, yhtälö (4.110) on täysin hyödytön. Kaavoista (4.109) ja (4.110) saadaan kaavan (4.100) avulla

$$\mu(p_f) - \mu(p_i) = RT \ln \frac{f_f}{f_i} = \int_{p_i}^{p_f} V_m \, dp$$

ja

$$\mu^{\text{id}}(p_f) - \mu^{\text{id}}(p_i) = RT \ln \frac{p_f}{p_i} = \int_{p_i}^{p_f} V_m^{\text{id}} \, dp$$

Vähentämällä oikean puolimaiset yhtälöt toisistaan saadaan lauseke

$$RT \ln \frac{\frac{f_f}{p_f}}{\frac{f_i}{p_i}} = \int_{p_i}^{p_f} (V_m - V_m^{\text{id}}) \, dp \quad (4.111)$$

Suoritetaan seuraava alku- ja lopputilan valinta: Alkutilassa paine lähestyy nollaa ja tällöin reaalikaasu käyttäytyy kuten ideaalikaasu. Näin fugasiteetin ja paineen suhteelle on voimassa

$$\frac{f_i}{p_i} \rightarrow 1$$

Lopputilassa  $f_f = f$  ja  $p_f = p$ . Näillä valinnoilla seuraa kaavasta (4.111) yhtälö

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m - V_m^{\text{id}}) \, dp \quad (4.112)$$

Kompressibiliteettitekijän  $Z$  määritelmän (1.36) perusteella

$$V_m = ZV_m^{\text{id}}$$

Sijoittamalla tämä kaava ja käyttämällä lisäksi ideaalikaasun tilanyhtälöä seuraa kaavasta (4.112) yhtälö

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^p \frac{Z - 1}{p} \, dp, \quad (4.113)$$

josta oitis saadaan haluttu fugasiteetin laskukaava

$$f = p \exp\left(\int_0^p \frac{Z-1}{p} dp\right) \quad (4.114)$$

Esimerkki 4.14

Van der Waalsin kaasun kompressibiliteettitekijää voidaan approksimoida kaavalla

$$Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{p}{RT}$$

Johda lauseke van der Waalsin kaasun fugasiteetille.

Ratkaisu:

Kaavassa (4.114) integraalitermille on nyt voimassa

$$\begin{aligned} \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp &= \int_0^p \frac{1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{p}{RT} - 1}{p} dp = \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{RT} \int_0^p dp \\ &= \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{p}{RT} \end{aligned}$$

joten

$$f = p \exp\left(\left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{p}{RT}\right)$$

Reaalikaasulle fugasiteettikerroin  $\chi$  on määritelty kaavalla

$$\chi = \frac{f}{p} \quad (4.115)$$

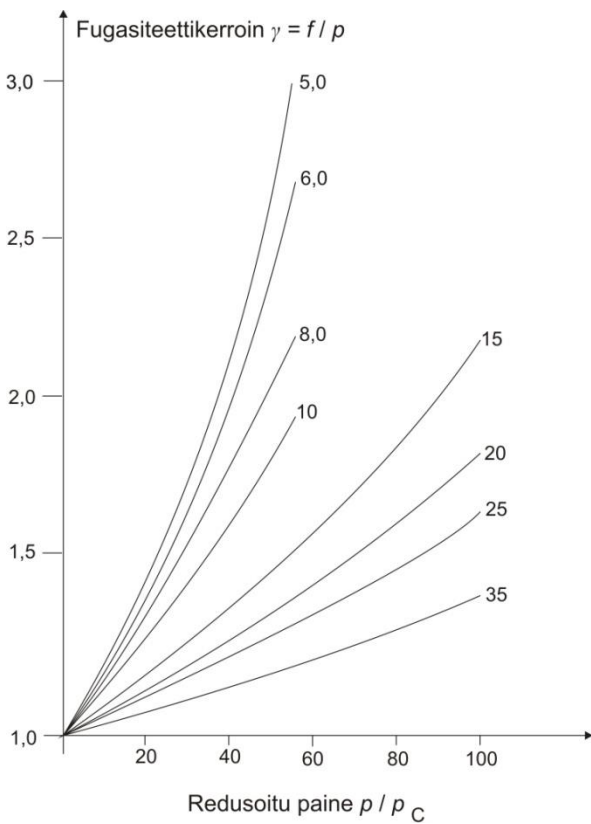
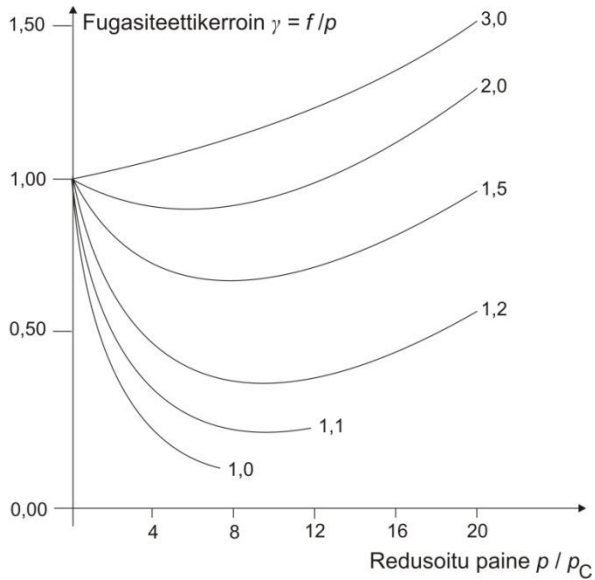
Sijoittamalla tämä määritelmä kaavaan (4.110) saadaan yhtälö

$$\mu(T, p) = \mu^o(T) + RT \ln \frac{p}{p^o} + RT \ln \chi \quad (4.116)$$

Kun lisäksi otetaan huomioon kaava (4.109), päästään kaavaan

$$\mu = \mu^{\text{id}} + RT \ln \chi \quad (4.117)$$

Näin ollen  $\chi$  sisältää kaiken epäideaalisuuden, joka esiintyy reaalikaasujen kemiallisessa potentiaalissa. Koska  $f = f(T, p)$  kaavan (4.115) perusteella myös  $\chi = \chi(T, p)$ . Soveltamalla vastaavien tilojen periaatetta ja käyttämällä redusoituja muuttujia  $T_r$  ja  $p_r$  osoittautuu, että  $\chi = g(T_r, p_r)$ , missä funktio  $g$  on kaasusta riippumaton. Kuvassa 4.2 olevissa kuvaajissa on esitetty yhtälön  $g(p_r)$  riippuvuus käyräparvena, joissa parametrina on  $T_r$ .



**4.2.** Reaalikaasun fugasiteettikerroin redusoidun paineen funktiona, kun redusoitu lämpötila  $T/T_c$  on parametrina.

## Esimerkki 4.15

Johda esimerkin 4.14 perusteella lausekkeet van der Waalsin kaasun a) fugasiteettikertoimelle, b) kemialliselle potentiaalille, c) moolientropialle, moolientalpialle, d) moolitilavuudelle ja e) moolientalpialle.

Ratkaisu:

a) Esimerkin 4.14 perusteella

$$f = p \exp\left(\left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{p}{RT}\right)$$

joten määritelmän (4.115) avulla saadaan suoraan

$$\chi = \frac{f}{p} = \exp\left(\left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{p}{RT}\right)$$

b) Kemiallinen potentiaali taas saadaan heti kaavasta (4.110)

$$\begin{aligned}\mu(T, p) &= \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{p}{p^{\circ}} + RT \ln \chi \\ &= \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{p}{p^{\circ}} + RT \ln \exp\left(\left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{p}{RT}\right) \\ &= \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{p}{p^{\circ}} + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p\end{aligned}$$

c) Moolientropia ratkeaa kaavasta (4.97)

$$\begin{aligned}S_m &= -\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{d\mu^{\circ}}{dT} - R \ln \frac{p}{p^{\circ}} - \frac{ap}{RT^2} \\ S_m^{\circ} &= R \ln \frac{p}{p^{\circ}} - \frac{ap}{RT^2}\end{aligned}$$

missä

$$S_m^{\circ} = -\frac{d\mu^{\circ}}{dT}$$

d) Moolitilavuus taas kaavasta (4.98):

$$V_m = \left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}$$

e) Lopulta moolientalpia ratkaistaan kaavasta

$$\begin{aligned}H_m &= G_m + TS_m = \mu + TS_m \\&= \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} + pb - \frac{ap}{RT} + T \left( S_m^0 - R \ln \frac{p}{p^0} - \frac{ap}{RT^2} \right) \\&= H_m^0 + pb - \frac{2ap}{RT^2}\end{aligned}$$

missä

$$H_m^0 = \mu_m^0 + TS_m^0 = \mu_m^0 - T \left( \frac{d\mu^0}{dT} \right)$$

---