



Aalto University
School of Science

PHYS-A0120 Termodynamiikka syksy 2022

Emppu Salonen

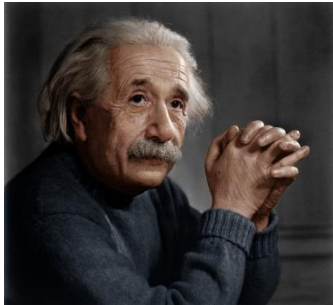
Viikko 1: termodynamiikan perusteista, lämpö ja lämpötila
maanantai 24.10. ja keskiviikko 26.10.



Aalto University
School of Science

“A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises is, the more different kinds of things it relates, and the more extended is its area of applicability.

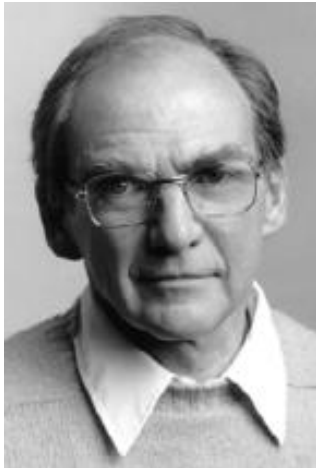
Therefore the deep impression which classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content concerning which I am convinced that, *within the framework of the applicability of its basic concepts*, it will never be overthrown (for the special attention of those who are skeptics on principle).”



- Albert Einstein

“Heat is not a noun.”

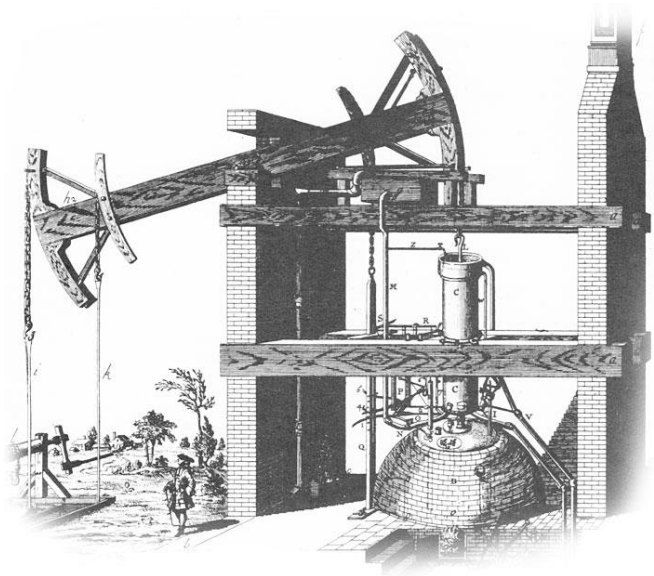
- Robert H. Romer, American Journal of Physics **69**, 107 (2001)



Klassinen termodynamiikka

- Makroskooppinen teoria. Käsittelee makroskooppisia määriä ainetta (makroskooppisesti) mitattavien suureiden kautta.
- Ei tee oletuksia aineen mikrorakenteesta. Yksityiskohtia aineen rakenneosista ja niiden välisistä vuorovaikutuksista voidaan käsitellä eri teorian tasoilla (klassinen, kvanttimekaaninen). Termodynamiikan formalisimi ei kuitenkaan *tarvitse* tietoa aineen mikroskooppisesta kuvauksesta. Kaikki klassisessa termodynamiikassa tapahtuu makroskooppisella tasolla.
- Kiteytyy neljään pääsääntöön/lakiin, jotka otetaan *postulaatteina*. Näistä kolme ensimmäistä käsitellään tällä kurssilla. Neljäs (järjestysluvultaan termodynamiikan *kolmas* pääsääntö, liittyy absoluuttiseen nolapisteeseen ja entropiaan hyvin matalissa lämpötiloissa).

Termodynamiikan pääsäännöt on historiallisista syistä numeroitu hassusti: nollas, ensimmäinen, toinen ja kolmas.



Newcomenin höyrykone (1712)

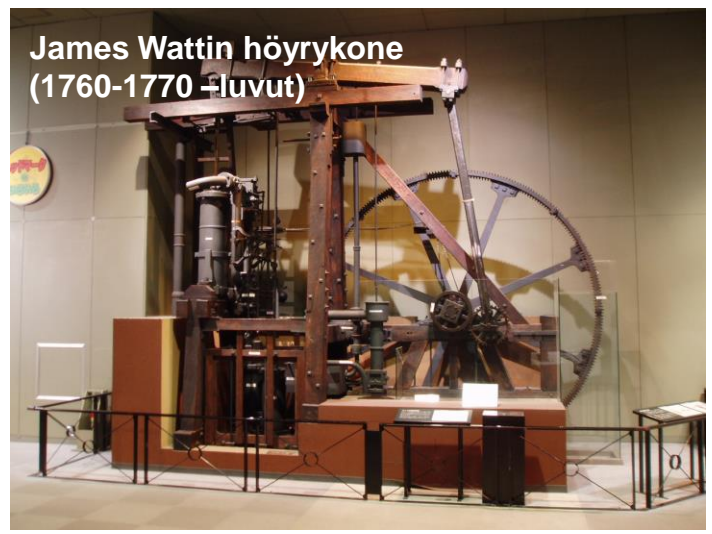


Termodynamiikan juuret ovat hyvin käytännöllisissä teollisissa sovelluksissa 1700- ja 1800-luvuilla: höyrykoneet ja muut lämpökoneet.

Näiden erityisten koneiden innoittama tutkimus tuotti fysiikkaan kaksi merkittävää lakia: yleinen energian säilymlaki sekä termodynamiikan toinen pääsääntö, joka liittyy tilansuure *entropian* muutokseen.

Huomattavaa kuitenkin on, että klassinen termodynamiikka ei pysty selittämään mitä entropia on, vaan ainoastaan laskemaan sen muutoksia ja valottamaan sen yleisiä ominaisuuksia. Entropian selittäminen vaatii mikroskooppisen lähestymistavan (statistinen fysiikka). Kokonaiskuvan hahmottamiseksi tulemme kuitenkin käsittelemään tätä aihetta tälläkin kurssilla.

James Wattin höyrykone (1760-1770-luvut)



Kurssin pääteemat

1. **Termodynamiikan perusteista**
2. **Lämpö, termodynamiikan 0. pääsääntö, lämpötila**
3. Työ ja termodynamiikan 1. pääsääntö
4. Termodynaamiset perusprosessit ja kiertoprosessit
5. Termodynamiikan toinen pääsääntö ja lämpökoneet
6. Entropia ja termodynaamiset potentiaalit

Huomaa, että yllä ei ole kurssin viikkoaikataulu, vaan pelkästään järjestys siitä, miten käsittelemme termodynamiikan yleistä teoriaa.

Aiheita tällä viikolla

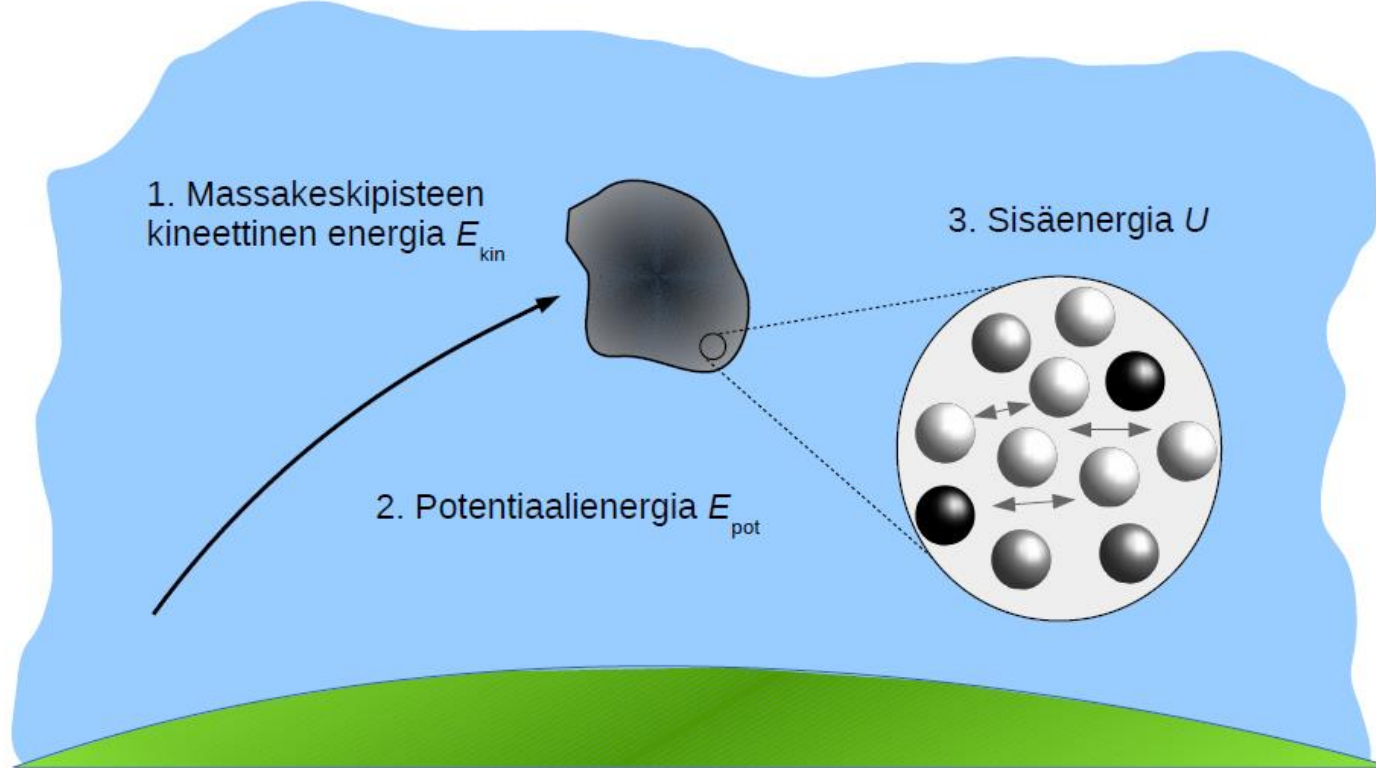
- 1.1.1 Termodynamiikan perusteista
- 1.1.2 Termodynaaminen tila
- 1.2.1 Terminen tasapaino
- 1.2.2 Lämpötilan mittaamisesta
- 1.2.3 Lämmön kvantifioiminen: lämpökapasiteetti ja latentti lämpö

Viikon tavoitteet

- Osaat selittää termodynamiikan peruskäsitteitä: systeemi (eristetty/suljettu/avoin), tila, tilanmuuttuja, tilanfunktio, tilanyhtälö, sisäenergia, lämpötila, lämpö, lämpökapasiteetti.
- Osaat selittää termodynamiikan 0. pääsäännön.
- Osaat laskea siirtyneen lämmön ja määrittää lämpötilan muutoksia yksinkertaisissa eristetyissä/suljetuissa systeemeissä.

1.1.1 Termodynamiikan perusteista

*Osaat selittää termodynamiikan peruskäsitteitä:
sisäenergia, systeemi (eristetty/suljettu/avoin)*

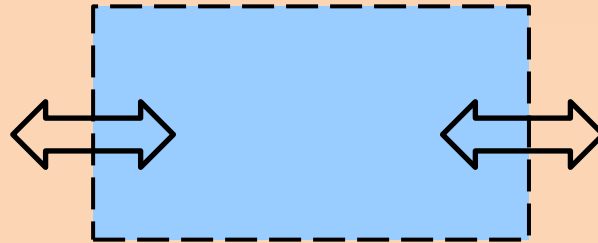


Sisäenergia U on fysikaalisen systeemin sisältämä energia, ts. sen rakenneosasten kineettinen ja vuorovaikutusenergia, poislukien kappaleen makroskooppinen kineettinen ja potentiaalienergia kokonaisuutena (E_{kin} ja E_{pot} kuvassa yllä). Tyypillisesti sisäenergiassa tarvitsee huomioida vain atomien/molekyyliden liike-energia sekä niiden väliset sähköiset vuorovaikutukset.

Termodynamiikka tarkastelee muutoksia makroskooppisten systeemin sisäenergiassa erilaisten energian siirtoprosessien kautta - ja tätä kautta muutoksia systeemin lämpötilassa ja muissa makroskooppisissa fysikaalisissa ominaisuuksissa.

Huomaa, että klassinen termodynamiikka tarkastelee sisäenergiaa makroskooppisena suureena, eikä sen formalismi tarvitse sinällään tietoa siitä, mistä eri mikroskooppisista kontribuutioista sisäenergia koostuu. Tämä on teorian vahvuus. Mikäli käsityksemme aineen mikroskooppisista vuorovaikutuksista muuttuisi, makroskooppisella tasolla uuden teorian tulisi silti olla sopusoinnussa termodynamiikan kanssa.

Systemeemi ja ympäristö



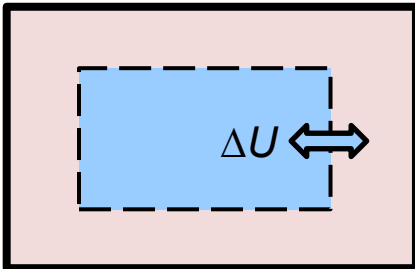
Systemeemi: tarkastelun alla oleva fyysikaalinen kokonaisuus.

Systemeemiä ympäröivä fyysikaalinen kokonaisuus, joka voi vaikuttaa systeemin tilaan, muodostaa sen **ympäristön**.

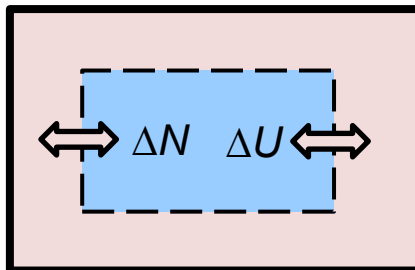
Erityyppiset systeemit



Eristetty. Ei vuorovaikuta ympäristön kanssa (ei energian eikä hiukkasten vaihtoa). Tällöin eristetyn systeemin kokonaisenergia säilyy. Täydellisesti eristetty systeemi on idealisaatio, mutta sopivalla aikaskaalalla tiettyjen systeemin voi käytännön sovellusten kannalta katsoa olevan eristettyjä.

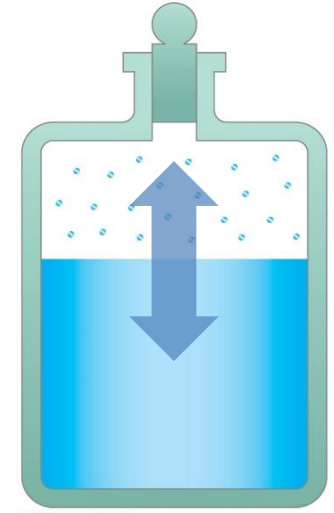


Suljettu. Vaihtaa energiaa ympäristön kanssa, mutta ei hiukkasia. On myös mahdollista, että suljettu systeemi on termisesti eristetty (ei lämmönvaihtoa) tai mekaanisesti eristetty (ei työtä systeemin ja ympäristön välillä).



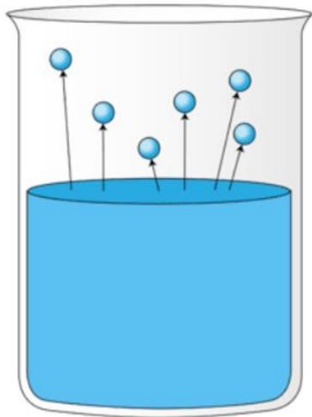
Avoin. Vaihtaa sekä energiaa että hiukkasia ympäristön kanssa. Tällaisten systeemien käsittely on astetta monimutkaisempaa, ja käsittelemme niitä vain lyhyesti kurssin loppupuolella.

Esimerkkejä



Nestemäistä vettä ja vesihöyryä suljetussa astiassa.

Valitsemalla nestemäisen veden systeemiksemme, voimme todeta sen periaatteessa olevan avoin (neste ja höyry vaihtavat molekyyliä keskenään). Neste-höyry –kokonaisuus voidaan astian lämpöeristyksestä riippuen (aikaskaala!) tulkita joko suljetuksi tai eristetyksi systeemiksi.



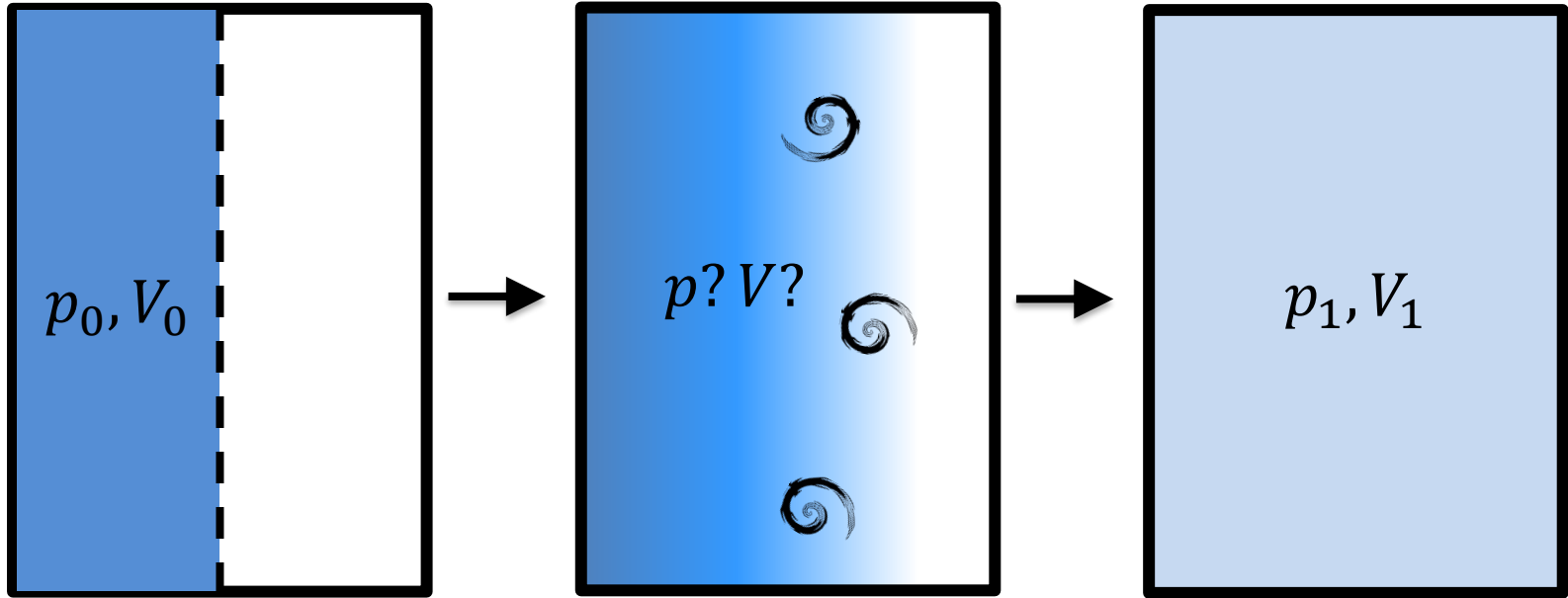
Nestemäistä vettä avoimessa astiassa.

Periaatteessa kyseessä olisi avoin systeemi, koska neste voi vaihtaa sekä vesimolekyyliä että muita ilmassa olevia molekyyliä ympäristönsä kanssa. Kuitenkin jos neste-ilma-kokonaisuus on kemiallisessa tasapainossa (ei merkittävää aineen nettovirtausta suuntaan tai toiseen) tarkastelumme aikaskaalassa, voidaan neste mieltää suljetuksi systeemiksi. (Sama tilanne luonnollisesti yllä suljetun astian tapauksessa!)

1.1.2 Termodynaaminen tila

*Osaat selittää termodynamiikan peruskäsitteitä:
tila, tilanmuuttuja, tilanfunktio, tilanyhtälö*

Esimerkki: kaasu säiliössä



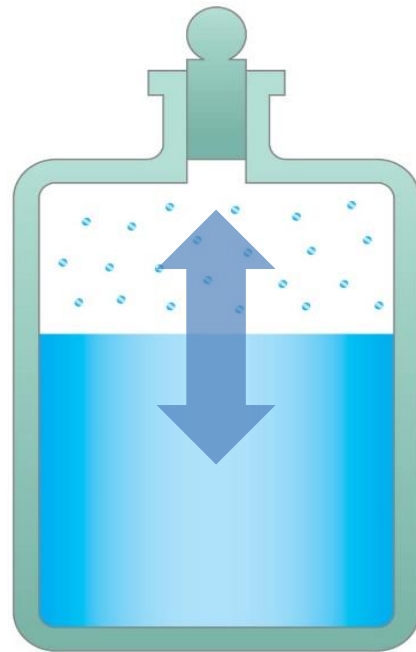
Alussa kaasu on suljettuna väliseinällä kammion vasemmassa puoliskossa. Sillä on selkeä tilavuus, jonka se vie (jä näin myös tiheys) ja paine, jolle saamme toistuvissa mittauksissa aina saman arvon. Sitten poistamme väliseinän ja kaasu lähtee laajenemaan koko kammioon.

Laajenemisen aikana kaasun paineen arvo vaihtelee paikallisesti, eikä kaasulla ole kokonaisuutena yhtä tiettyä paineen arvoa. Samalla paikallisestikin määritetyt paineen arvot muuttuvat jatkuvasti. Kaasun tilavuus ja paikallinen tiheys ovat yhtä lailla häilyvät ajassa.

Lopulta kaasu täyttää koko säiliön ja toteamme, että kaasulla on jälleen hyvin määritellyt paineen ja tiheyden arvot, jotka ovat makroskooppisesti kaikkialla samat ja ajassa muuttumattomat.

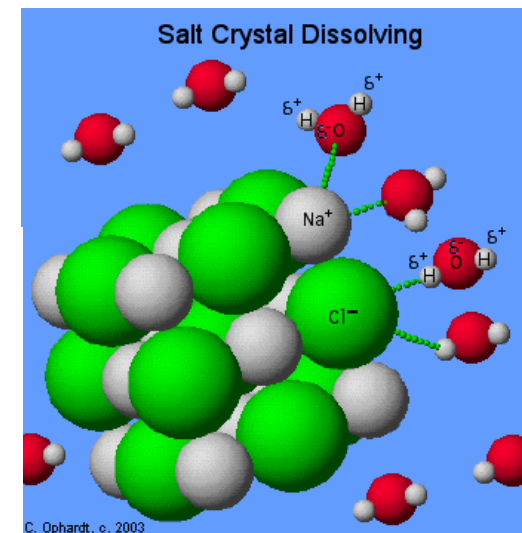
Lisää esimerkkejä

Kiinteän vesi (jää) sulaa. Sulamisen aikana jään lämpötila pysyy vakiona, mutta monet sen ominaisuudet mm. tiheys ja viskositeetti muuttuvat selvästi.

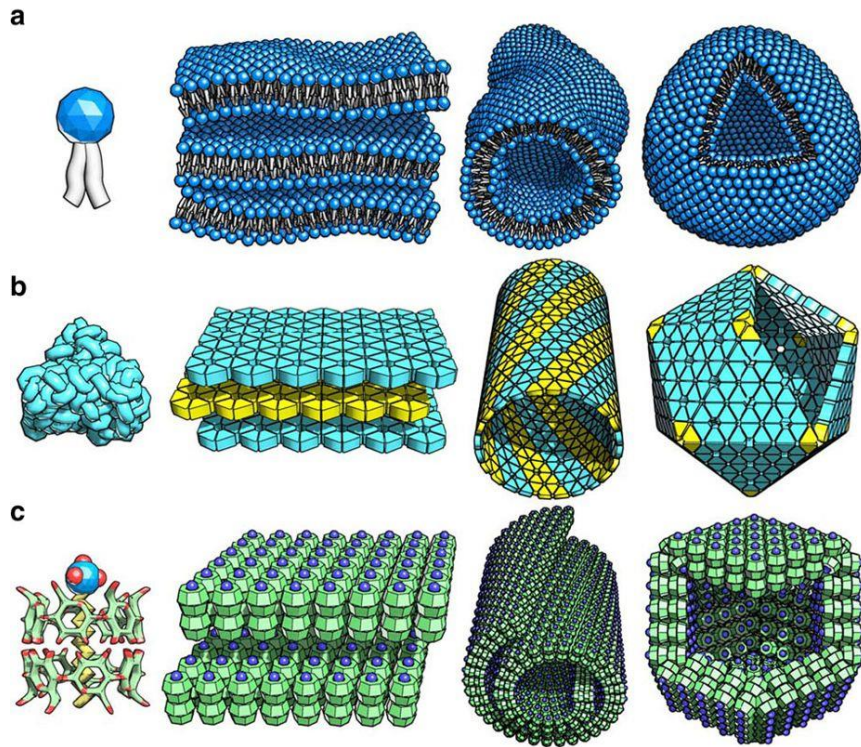


Säiliössä olevan nesteen molekyylit höyrystyvät, kunnes molekyylien nettovirta nesteen ja höyryn välillä tasoittuu. Höyry saavuttaa kylläisen (saturoituneen) tilan ja sillä on tietty ajassa muuttumaton paineen arvo.

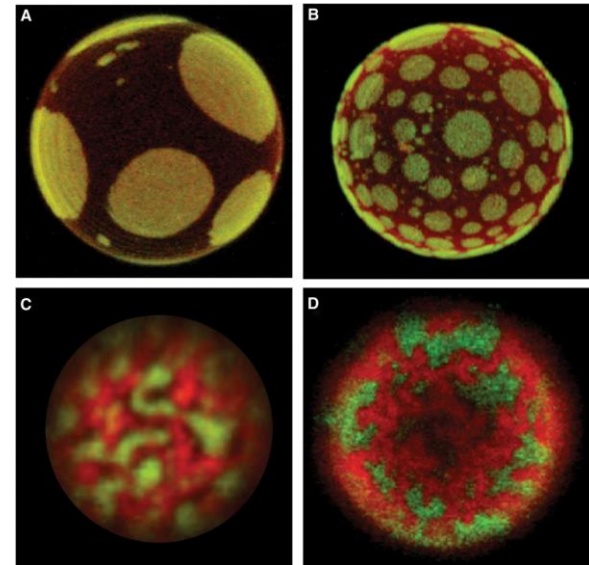
Suolan liueteissa veteen huomaamme muutoksia mm. liuoksen sähkönjohtavuudessa ja tiheydessä ajassa. Lopulta suolan liuettua liuoksen ominaisuudet ovat homogeeniset ja ajassa muuttumattomat.



Esimerkki: itsejärjestäytyvät systeemit



Shenyu Yang ym. <https://www.nature.com/articles/ncomms15856>

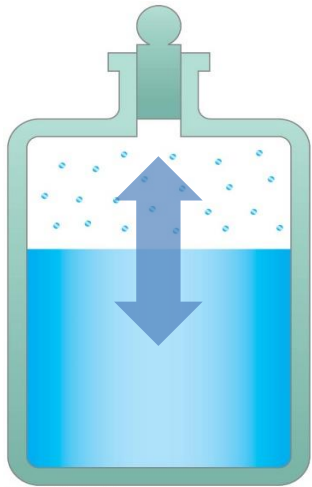


Monimutkaisempien systeemien spontaani hakeutuminen tasapainoon voi johtaa hyvinkin merkittäviin muutoksiin rakenteessa ja muissa fysikaalisissa ominaisuuksissa.

Termodynaaminen (tasapaino)tila

Edeltävissä esimerkeissä ensin tasapainossa oleva systeemi päätyy jonkin vuorovaikutuksen tai rajoituksen poistamisen vuoksi epätasapainoon, jossa sen ominaisuudet muuttuvat jatkuvasti ajassa ja paikassa. Lopulta systeemi päätyy uuteen tasapainotilaan, joka on makroskooppisesti muuttumaton ajassa.

$$p, V, \rho, \dots$$

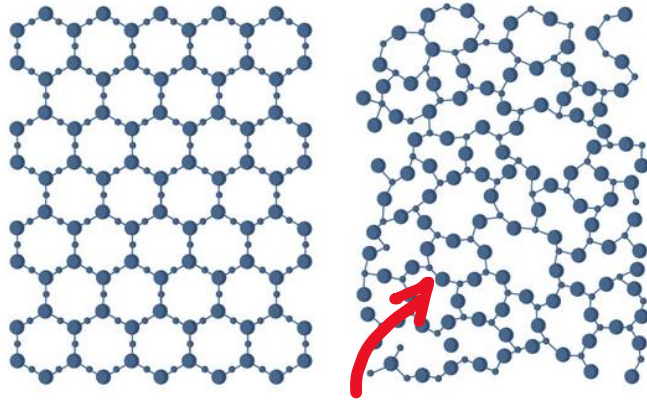


Tällaista tasapainotilaa kutsutaan **termodynaamiseksi tilaksi**. Tilalla on siis seuraavia ominaisuuksia:

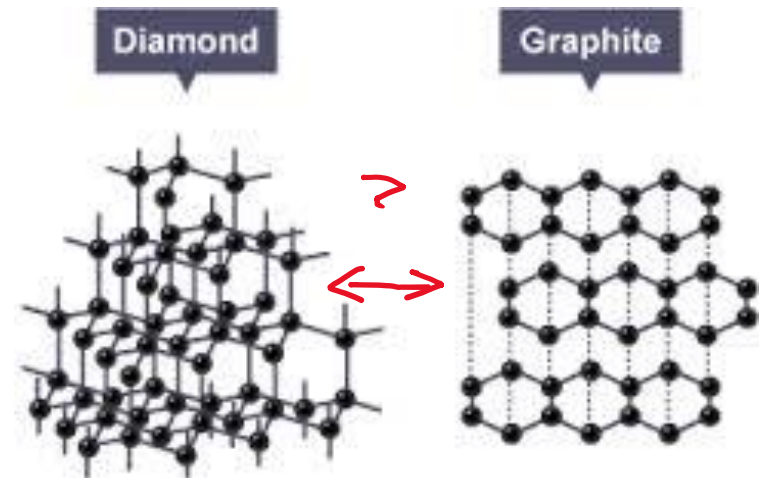
- Siihen liittyvät makroskooppiset suureet, kuten paine, tiheys, lämpötila, sisäenergia jne. ovat hyvin määritellyt ja ajassa muuttumattomat.
- Tällöin systeemissä ei esiinny makroskooppisia virtauksia esim. paine- ja lämpötilaerojen vuoksi.
- Tilasta ei voi päätellä systeemin aiempaa historiaa. Tämä tarkoittaa siis sitä, että pelkästään termodynaamisesta tilasta tarkastelemalla ei voi päätellä mikä on ollut systeemin jokin aiempi tila.

Termodynamiikka käsittelee ainoastaan näitä tasapainotiloja.

Aikaskaalalla on merkitystä

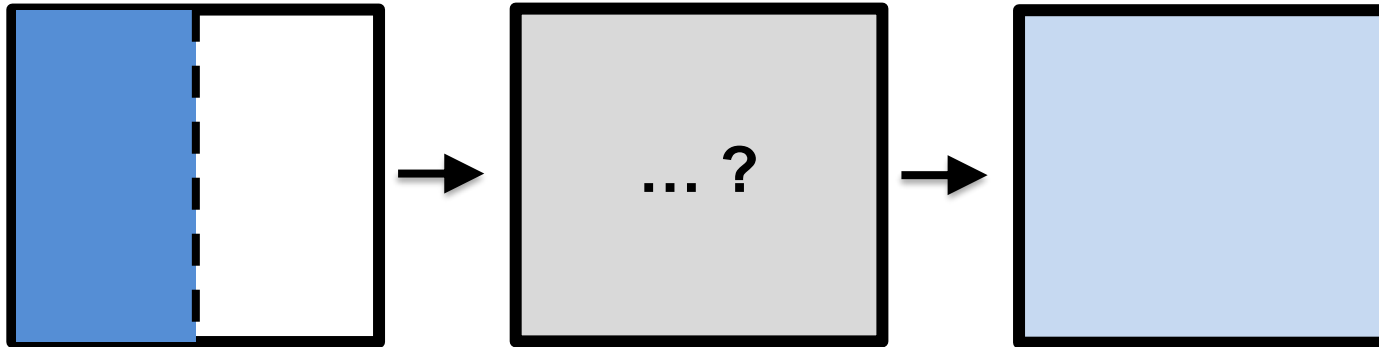


Lasit ovat amorfisia atomirakenteita. Toisin sanoen niiltä puuttuu kiteiden pitkän kantaman rakenteellinen järjestys. Periaatteessa kyllin pitkällä aikaskaaloilla lasin tulisi hakeutua kiteiseen muotoon, mutta nämä aikaskaalat voivat olla *äärimmäisen* pitkiä. Tällöin käytännössä lasille voidaan myös mieltää termodynaaminen tasapainotila.



Toisaalta timantti, yksi hiilen olomuodoista ei itse asiassa ole termodynaamisesti stabiili, vaan grafiitti on hiilen todellinen perustila normaaliolosuhteissa. Käytännössä kuitenkin aikaskaala, jolla timantti muuttuu hiileksi on niin käsittämättömän suuri, että käytännön tarkasteluissa timanttirakenteen voi katsoa olevan tasapainotilassa.

Termodynamiikan perusongelma



Termodynamiikka siis tarkastelee vain termodynaamisia tiloja*. Systeemin tilan muuttumista joko spontaanisti tai ulkoisten vuorovaikutusten toimesta kutsutaan termodynaamiseksi prosessiksi.

Termodynamiikan perusongelma (perusprobleema) on määrittää tarkastellun systeemin termodynaaminen tila ja muutokset sen tilansuureissa termodynaamisen prosessin seurauksena.

Tilanmuuttujat määrittävät tilan

Systeemin termodynaamiseen tilaan liittyy joukko makroskooppisia suureita, kuten paine, lämpötila, tilavuus, ainemäärä/hiukkasmäärä, sisäenergia ja myöhemmin sitten esiteltävä entropia. Näitä tilaa karakterisoivia suureita kutsutaan tilansuureiksi.

Osoittautuu, että tilan yksikäsitteiseen määrittämiseen tarvitaan vain tietty määrä tilansuureita. Näitä kutsutaan **tilanmuuttujiksi**.

Kuinka monta tilanmuuttujaa sitten tarvitaan tilan määrittämiseksi? Valitettavasti tähän ei ole yleispätevää vastausta – se riippuu systeemistä!

Yksinkertaisille systeemeille tyypillisesti riittää kolme tilanmuuttujaa. Nämä voidaan valita mielivaltaisesti systeemin tilansuureiden joukosta. Jäljelle jäävät tilansuureet ovat tilanmuuttujien funktioita, tilanfunktioita.

Esimerkiksi ideaalikaasulle pätee relaatio $pV = nRT$, jossa R on kaasuvakio. Huomaamme, että tilan täydelliseksi määrittämiseksi meidän täytyy tietää kolme tilanmuuttujaa joukosta p , V , n , T . Jos kaasun ainemäärä on vakio, tarvitsemmekin vain kaksi tilanmuuttujaa.



Tilanyhtälö kuvaa tilansuureiden välistä yhteyttä

Edellisellä sivulla mainittu relaatio $pV = nRT$ on ideaalikaasun tilanyhtälö (palaamme myöhemmin siihen, miten ideaalikaasu täsmälleen määritellään termodynamiikassa).

Yleisesti ottaen tilanyhtälö kertoo meille systeemin tilansuureiden välisen yhteyden. Helppimmillaan tämä voi olla nätti analyttinen funktio, kuten yllä. Mutta usein käytännössä jonkin aineen tilanyhtälö on mahdotonta kirjoittaa yhdeksi yksinkertaiseksi yhtälöksi. Sen sijaan tilanyhtälö täytyy kokeellisesti määrittää paloittain eri tilansuureiden arvoilla ja esittää esim. taulukoituna.

Tällä kurssilla opimme klassisen termodynamiikan teorian perusteita, joten tulemme käyttämään vain yksinkertaisia analyttisiä tilanyhtälöitä – enimmäkseen ideaalikaasun tilanyhtälöä – jotta tärkeiden aiheiden käsittely ei hämärtyisi turhaan matemaattiseen monimutkaisuuden vuoksi.

Koska tilanmuuttujien arvot kertovat meille systeemin termodynaamisen tilan, kutsutaan niitä myös termodynaamisiksi koordinaateiksi. Tilanmuuttujien voi katsoa virittävän tila-avaruuden, jonka jokainen piste on periaatteessa systeemin mahdollinen tila. Tilanyhtälö sen sijaan kertoo meille, mitkä näistä pisteistä ovat itse asiassa systeemille sallittuja!

Tilanfunktioiden muutos

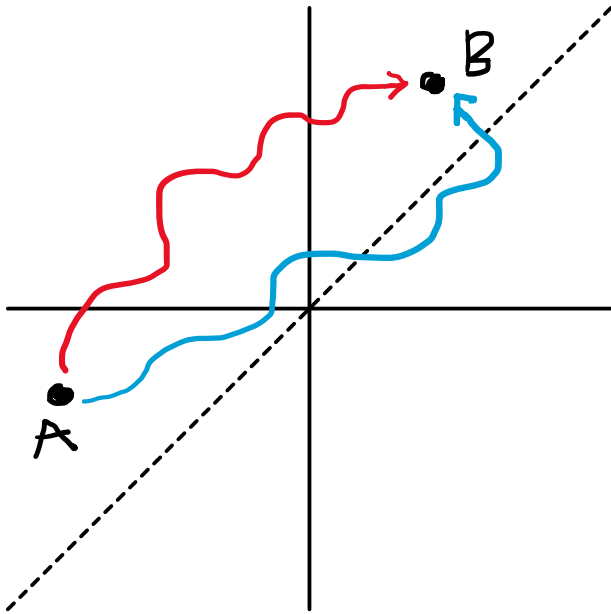
Tilanfunktioiden arvo määräytyy suoraan systeemin tilasta (tilanmuuttujien arvoista).

Tilanfunktioiden keskeinen ominaisuus on, että termodynaamisessa prosessissa tilanfunktion muutoksen suuruuden määrittävät ainoastaan systeemin alku- ja lopputila. Termodynaamisen prosessin yksityiskohdilla ei ole väliä (tai: systeemin tilan kulkema reitti/polku tila-avaruudessa on merkityksetön) tilanfunktion muutoksen tarkastelussa niin kauan kuin alku- ja lopputilat ovat kiinnitetyt.

Matemaattisesti tämä voidaan ilmaista niin, että jonkin tilanfunktion F muutos integraalina kuljetun termodynaamisen polun yli riippu ainoastaan tilanfunktion arvoista alku- ja lopputilassa:

$$\Delta F = \int_A^B dF = F(B) - F(A)$$

Tilanfunktion differentiaalin dF sanotaan tällöin olevan eksakti. Tulemme tapaamaan pian myös epäeksakteja differentiaaleja, joiden muutoksen suuruus riippuu kuljetusta termodynaamisesta polusta.



Yllä abstrakti esitys termodynaamisesta prosessista tila-avaruudessa. Systeemi kulkee tilasta A tilaan B. Riippumatta siitä onko valitsemamme prosessi sininen tai punainen (tai mikä tahansa muu), tilanfunktioiden muutoksen suuruus on aina sama.



Aalto University
School of Science

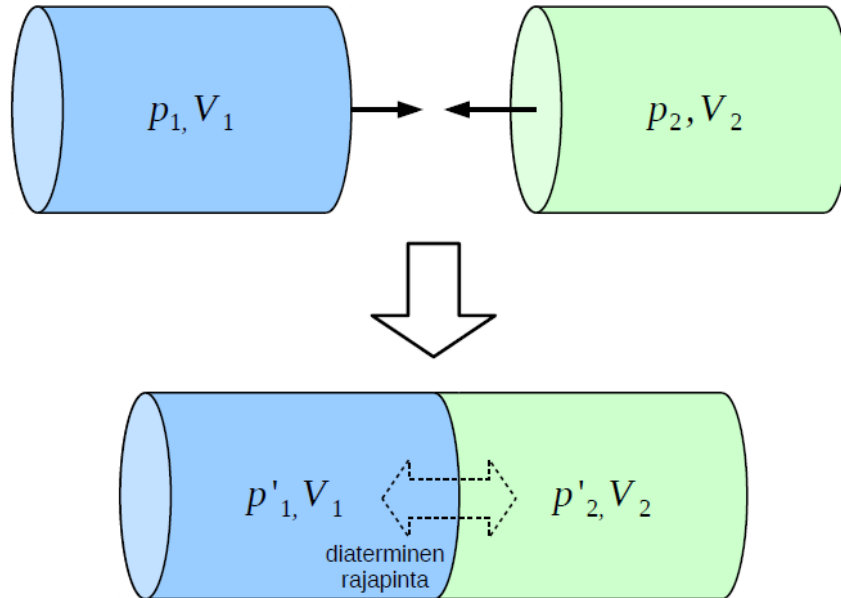
1.2.1 Terminen tasapaino

Osaat selittää käsitteet lämpö ja lämpötila sekä termodynamiikan 0. pääsäännön.



Aalto University
School of Science

Terminen tasapaino



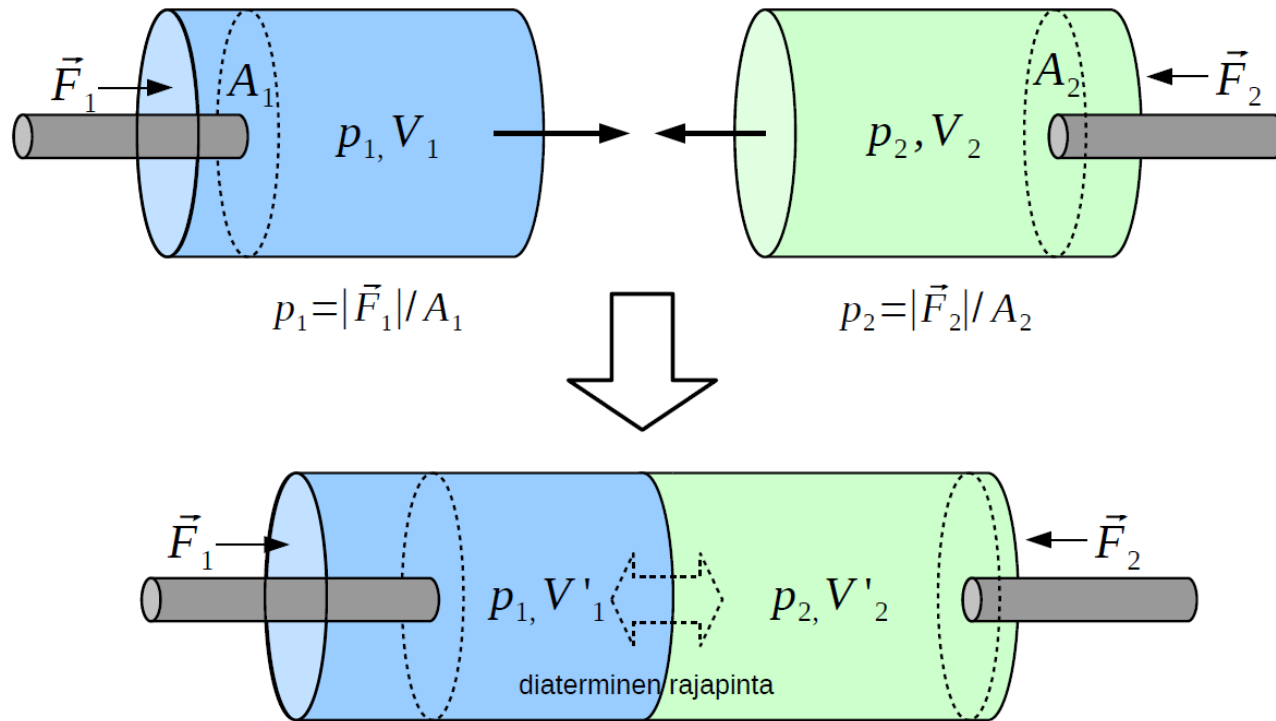
Esimerkki: kaksi erillisiin säiliöihin suljettua kaasua, jotka voivat vuorovaikuttaa yhteisen rajapinnan/seinän kautta. Säiliöiden koko, ja tällöin myös kaasujen täyttämät tilavuudet, ovat vakioita. Jonkin ajan kuluttua havaitsemme, että kaasujen paineet ovat muuttuneet ja asettuneet uusiin tasapainoarvoihin.

Systemien välillä ei ole ollut mekaanista työtä eikä hiukkasten vaihtoa. Energia on siirtynyt mikrokooppisella tasolla*. Tätä siirtynyttä energiaa kutsutaan **lämmöksi**.

Lämmönsiirto johtaa systeemit uuten **termiseen tasapainotilaan**, tasapainoon mikrokooppisen energiansiirron suhteen, jossa emme enää havaitse muutoksia niiden tilansuureissa.

*) Kutsumme lämpöä välittävää rajapintaa diatermiseksi.

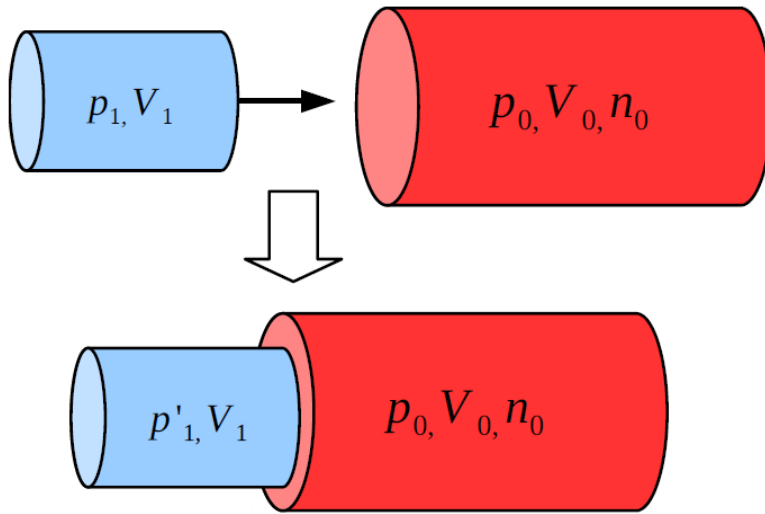
Kaasusysteemit vakioaineessa



Saman tyyppinen koe voidaan tehdä järjestelyllä, jossa kaasut on suljettu säiliöihin, joiden toisissa päissä on männät. Kumpaankin mäntään kohdistuu jokin vakiovoima. Kaasujen tilavuus pääsee tällöin muuttumaan ulkoisten (vakio)paineiden vaikutuksen alaisena.

Kun kaasut jälleen vuorovaikuttavat termisesti, siirtynyt lämpö johtaa lopulta tilanteeseen, jossa kaasut ovat mekaanisessa tasapainossa mäntiin kohdistuvien voimien kanssa ja toisaalta termisessä tasapainossa keskenään. Kaasujen tilavuudet ovat asettuneet joihinkin uusiin tasapainoarvoihin.

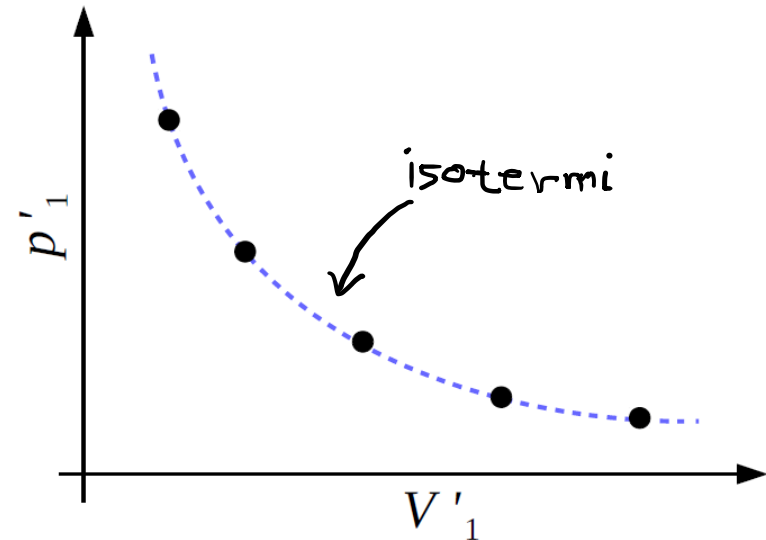
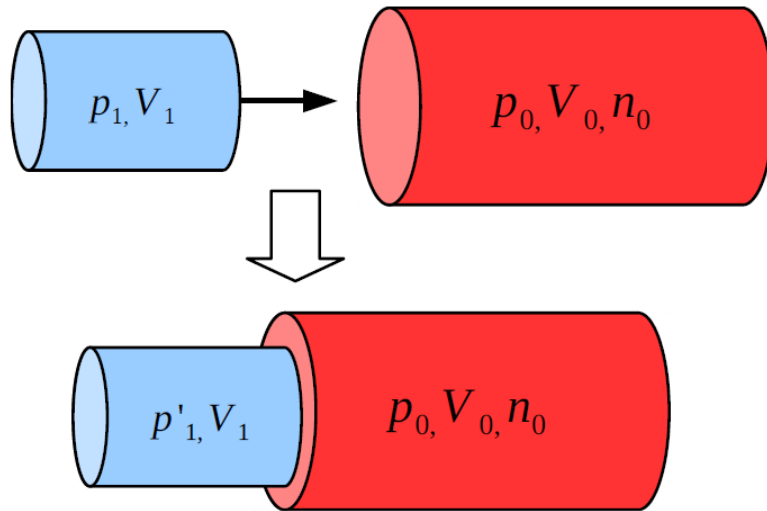
Terminen tasapaino



Kuvitellaan sitten toisenlainen koejärjestely. Meillä on jälleen kaasua säiliössä (sininen systeemi) valmisteltuna johonkin tilaan (p_1, V_1). Tämän lisäksi meillä on hyvin massiivinen kaasuk systeemi (punainen systeemi), jonka tilansuureet eivät olennaisesti muutu termisessä vuorovaikutuksessa sinisen systeemin kanssa.

Termisessä tasapainossa sinisen systeemin kaasu asettuu johonkin uuteen tilaan. Esimerkiksi sen tilavuuden pysyessä vakiona, kaasun paine saavuttaa lopulta uuden tasapainoarvon.

Terminen tasapaino

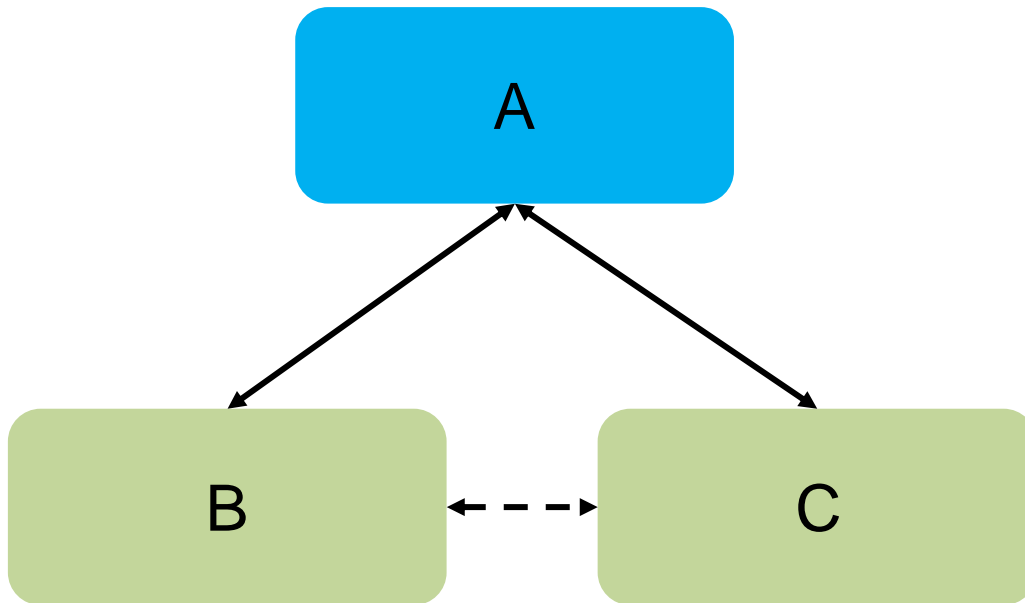


Toistamme sitten kokeen sinisen kaasusysteemin eri paineen ja tilavuuden alkuarvoilla. Plottaamalla uudet tasapainoarvot (p'_1, V'_1) paine-tilavuus –koordinaatistoon saamme jonkinlaisen käyrän. Kutsumme tätä käyrää **isotermiksi**.

Valmistelemme sitten kaksi kaasusysteemiä joihinkin isotermin tilapisteisiin. Tuomalla nämä kaasut termiseen (ja vain termiseen) vuorovaikutukseen keskenään huomaamme, että niiden paineen ja tilavuuden arvot eivät muutu. Voimme toistaa tämän kokoeen mille tahansa parille isotermin tilapisteitä ja tulos on aina sama. Eri isotermien tiloihin valmistellut systeemit puolestaan vuorovaikuttavat termisesti.

Johtopäätöksemme on, että isotermi vastaa jotain tilan ominaisuutta, joka kertoo meille vuorovaikuttavatko systeemit termisesti. Kutsumme tätä ominaisuutta (**empiiriseksi**) **lämpötilaksi**.

Termodynamiikan 0. pääsääntö



1) Jos **B** on **A**:n kanssa termisessä tasapainossa...

2) ... ja **C** on **A**:n kanssa termisessä tasapainossa...

3) niin **B** on **C**:n kanssa termisessä tasapainossa.

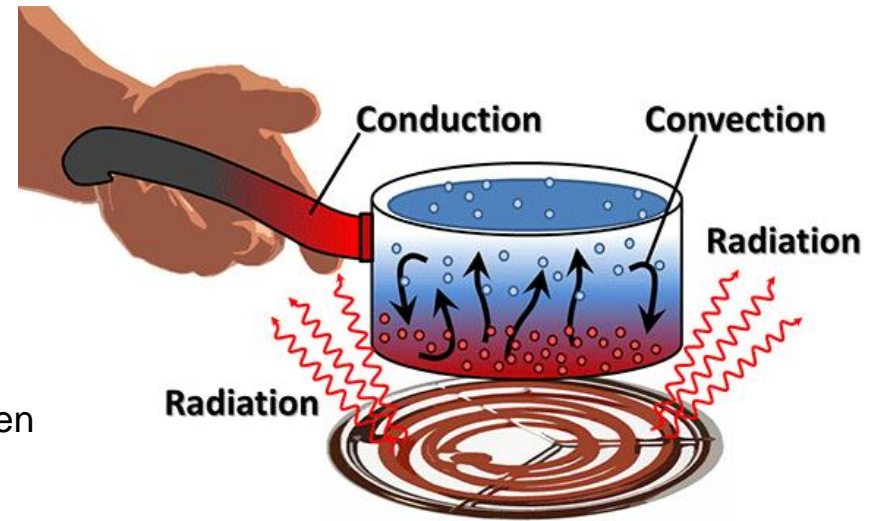
“On olemassa sellainen termodynaaminen suure kuin lämpötila ja sitä voidaan mitata.”

Lämmönsiirron muotoja

YF 17.6

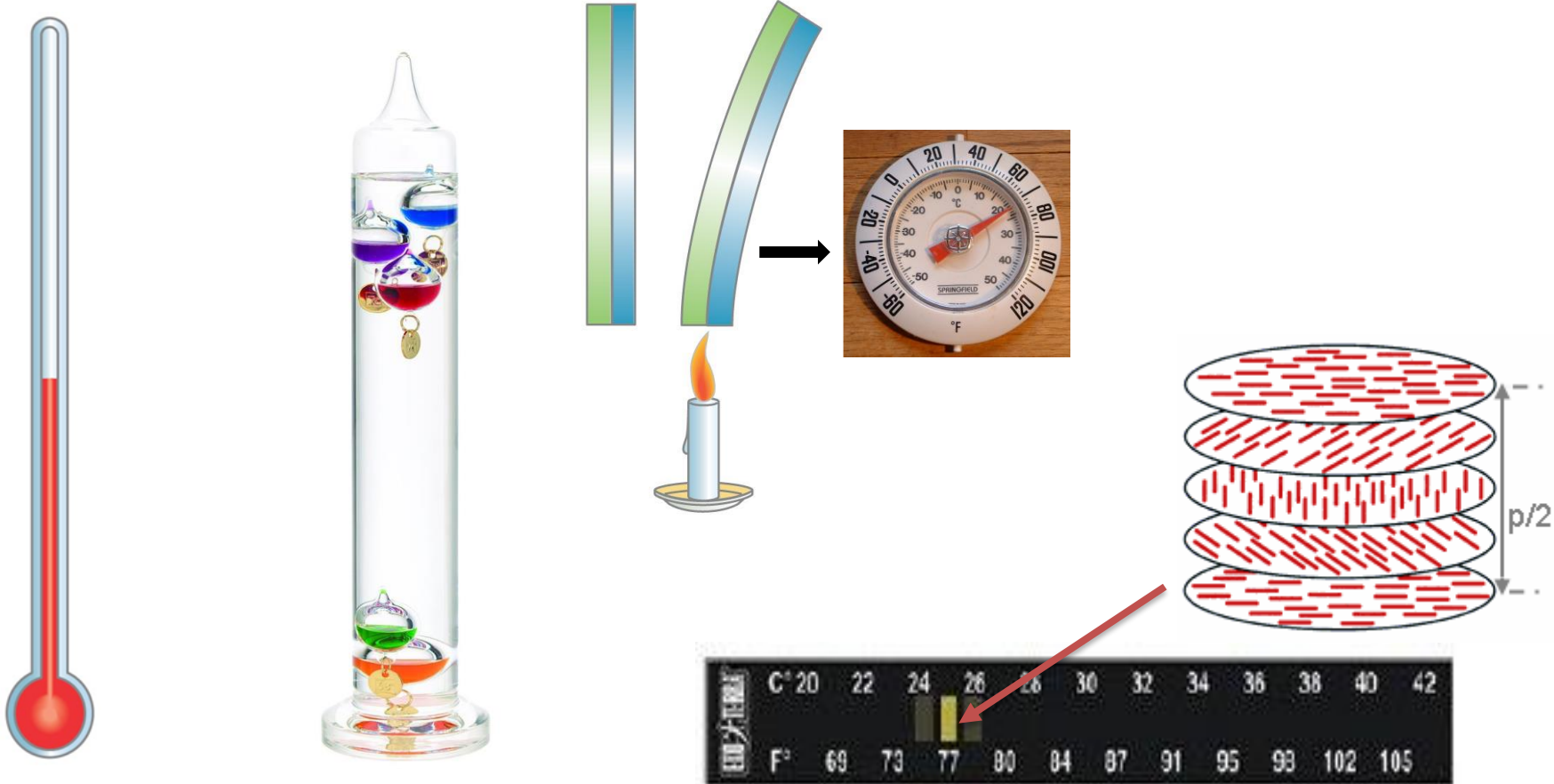
- Lämmön johtuminen
- Lämmön kuljettuminen (konvektio)
- Säteily

Voit lukea oppikirjasta näistä lisää yleissivistyksen vuoksi. Emme kuitenkaan tarkastele näitä mekanismeja yksityiskohtaisesti tällä kertaa.

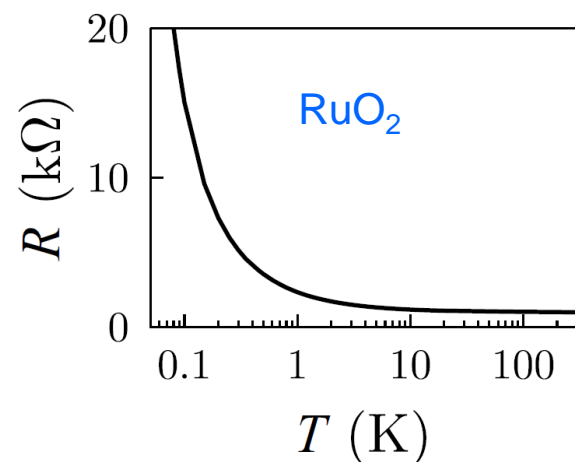
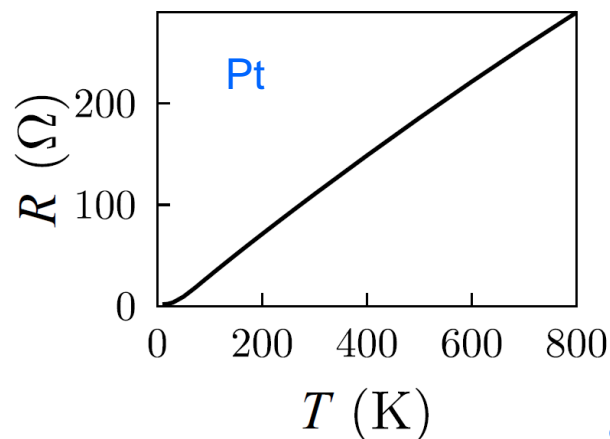


1.2.2 Lämpötilan mittaamisesta

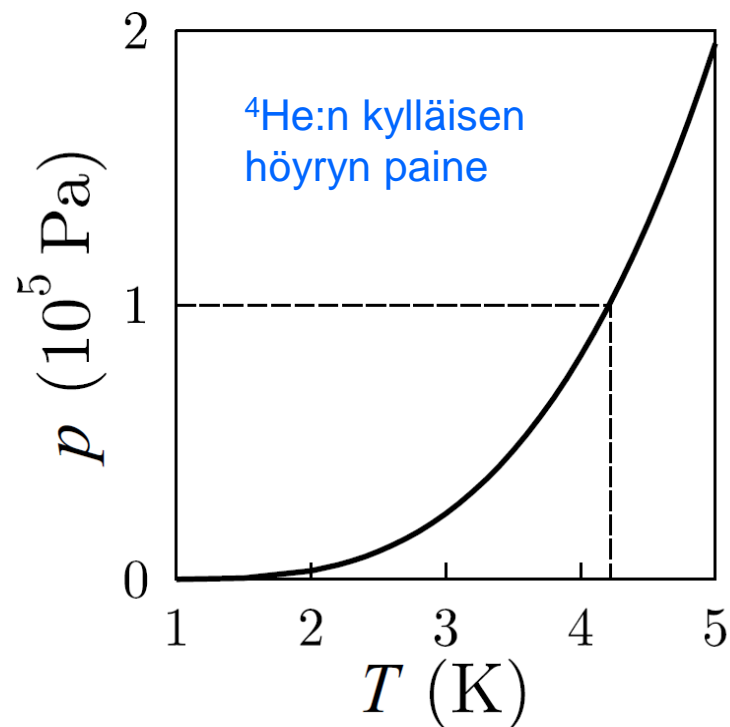
Erilaisia lämpömittareita



Muita lämpömittareita

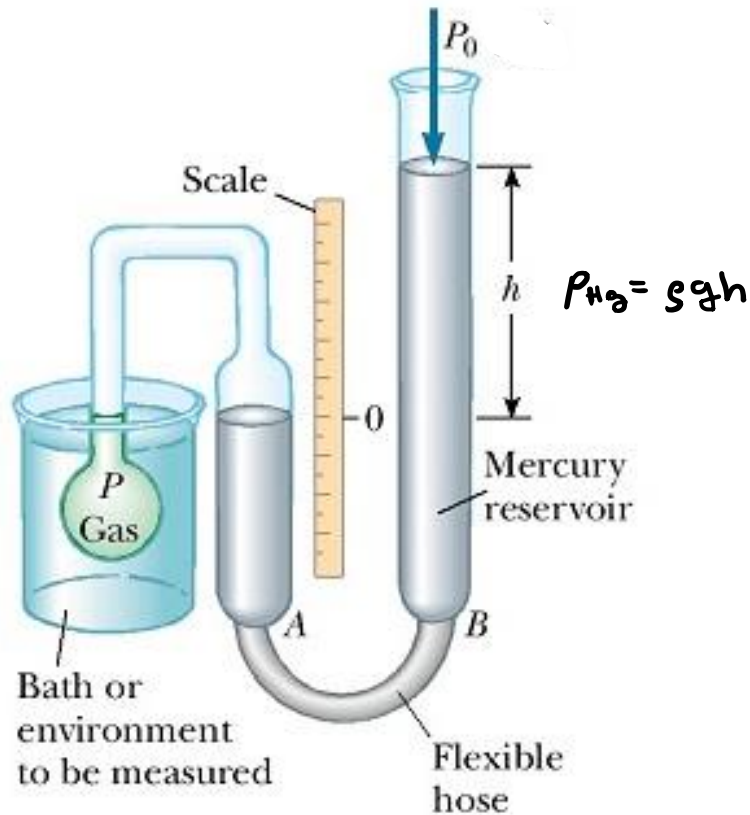


Sensorin resistanssi lämpötilan funktiona



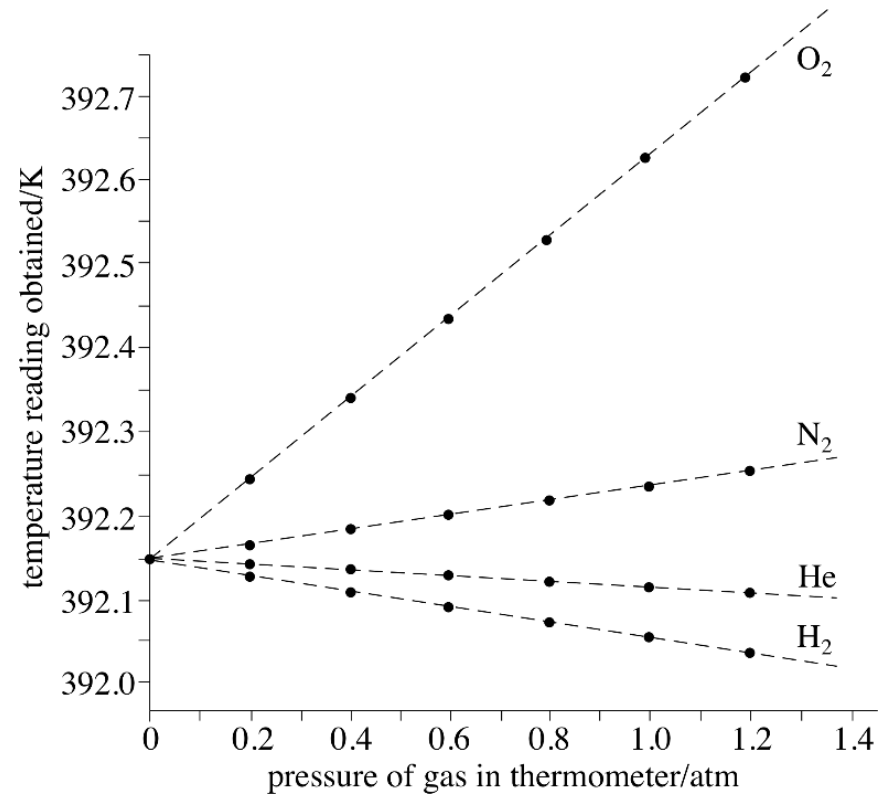
Kts. Blundell & Blundell 4.2

Kaasulämpömittari



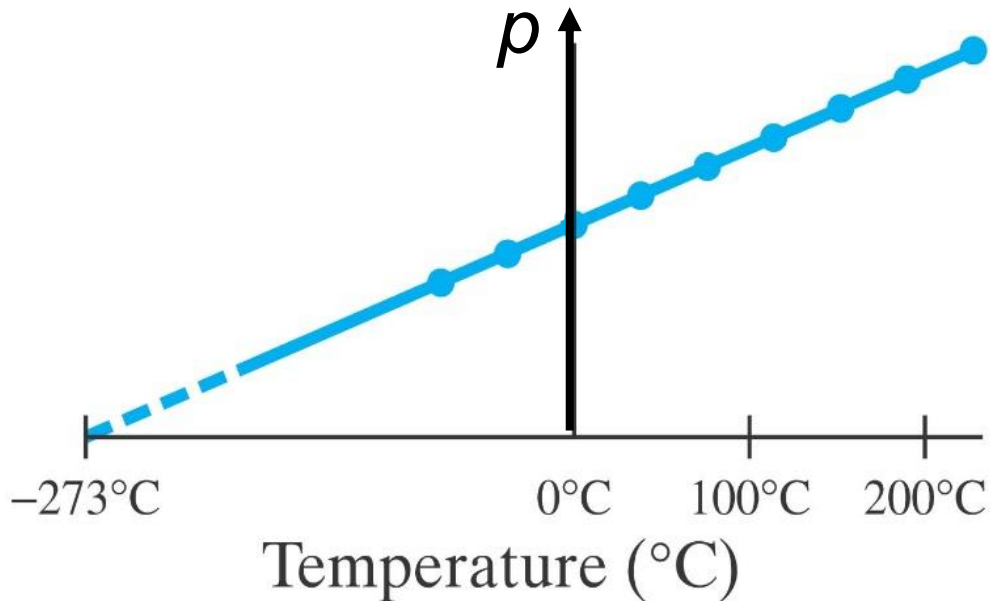
U-putken oikeaa jalkaa liikutetaan niin, että kaasun tilavuus pysyy vakiona.

Kaasun paine saadaan elohopeapatsaan korkeudesta (hydrostaattinen paine) ja ilmanpaineen arvosta.



Kts. YF 17.2

Kaasulämpömittarin lämpötila-asteikko



Kaasulämpömittarin tulokset eri kaasuilla tuottavat hieman toisistaan eroavia tuloksia.

Mitä harvempaa kaasut ovat (pienempi paine), sen paremmin eri kaasujen antamat tulokset vastaavat toisiaan.

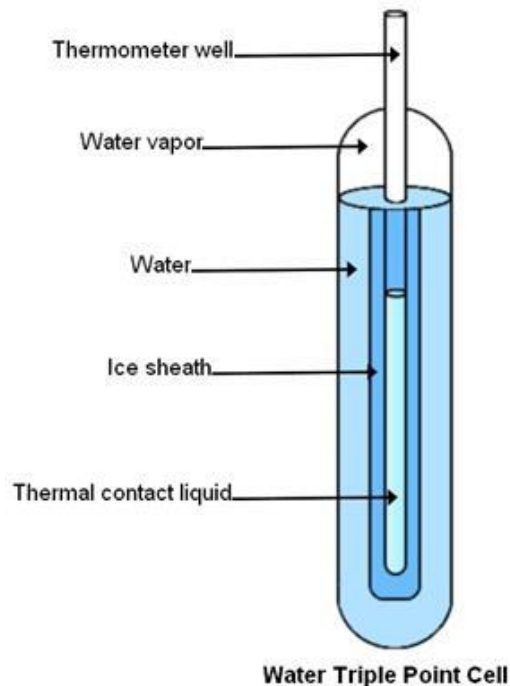
Toisaalta mittaustuloksia voidaan ekstrapoloida nollapaineeseen, jossa eri kaasujen tuottamat p, T -käyrät näyttävät kohtaavan.

Tämä piste voidaan valita kaasulämpömittarin lämpötila-asteikon nollakohtaksi, joka celsiusasteissa on $-273,15^{\circ}\text{C}$. Huomaa kuitenkin, että tämä on edelleen empiirinen lämpötila-asteikko, joka perustuu tietynlaiseen koejärjestelyyn kaasuilla. Täysin samalla koelaitteistollakin eri kaasujen antamat tulokset eroavat hieman toisistaan.

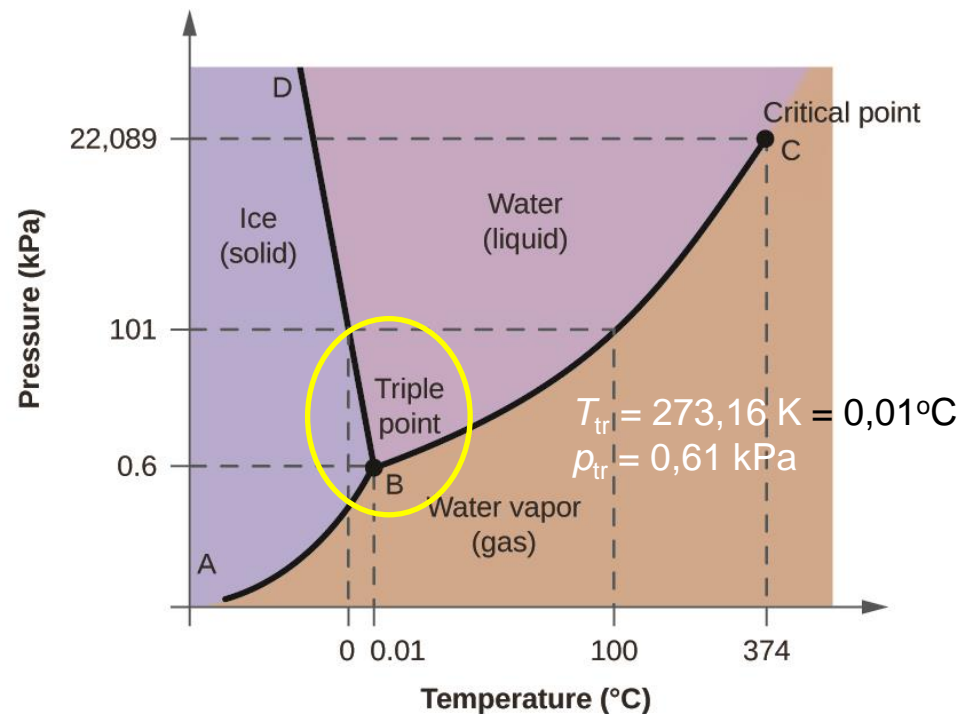
Mitä lopulta haluamme on perustavanlaatuinen, luonnon määräämä lämpötila-asteikko, joka ei liity millään tavalla mihinkään tiettyyn aineeseen ja laitteistoon. Myöhemmin toteamme, että termodynamiikan toinen pääsääntö mahdollistaa tällaisen **absoluuttisen lämpötila-asteikon** määrittämisen (Kelvin-asteikko).

Veden kolmoispiste

Kansainvälinen lämpötilastandardi
(1954-2018)



$$T(\text{K}) = 273,16 \frac{\lim_{p \rightarrow 0} (pV)_T}{\lim_{p \rightarrow 0} (pV)_{\text{tr}}}$$



1.2.3 Lämmön kvantifioiminen

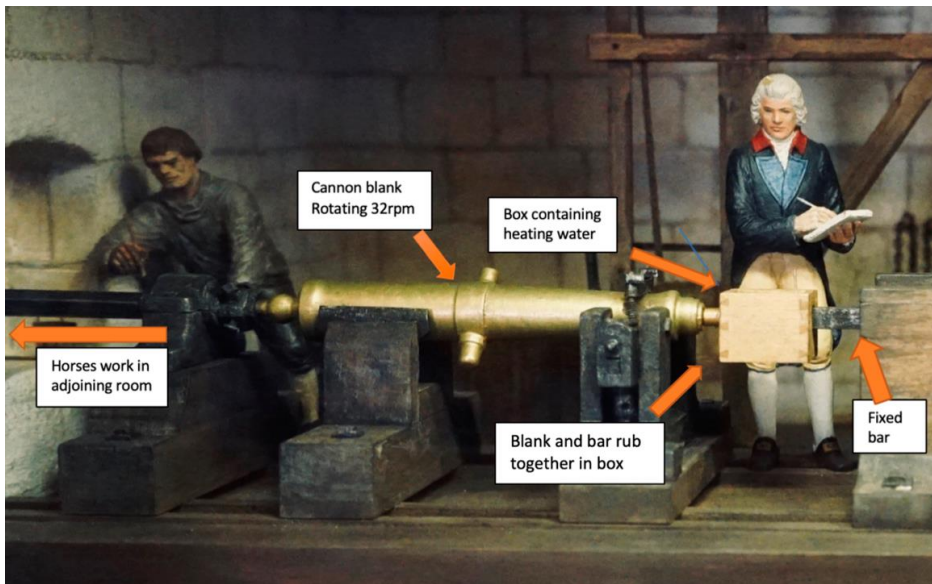
Osaat laskea siirtyneen lämmön ja määrittää lämpötilan muutoksia yksinkertaisissa eristetyissä/suljetuissa systeemeissä.

Historiallinen sivujuonne: kalorikki



Antoine Lavoisierin kalorikkiteoria (1783): lämpö on tuhoutumatonta, itseään hylkivää ainetta, *kalorikkia*, joka virtaa kuumemmasta kappaleesta kylmempään (lat. *calor*, lämpö).

Teoria selitti mm. lämpötilojen tasoittumisen, tunnettuja kaasulakeja ja aineen olomuodon muutokset.



Kreivi Rumford osoitti kuitenkin 1798, että kappaleesta voitiin esim. kitkan avulla saada ulos käytännössä rajaton määrä kalorikkia → teoria ei voinut olla oikein

Tästä huolimatta kalorikkiteorialla oli kannattajansa vielä lähes 100 vuotta...

Lämpökapasiteetti, C

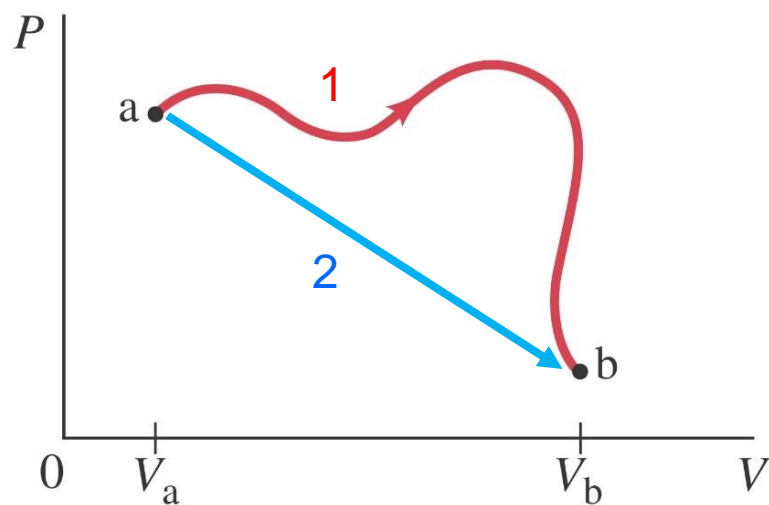
Äärellinen muutos $Q = C\Delta T$

Infinitesimaalinen muutos $dQ = CdT$

Verrannollisuuskerroin siirtyneen lämpömäärän (lämmön) ja lämpötilan muutoksen välillä: lämpökapasiteetti.

Yleisesti ottaen siirtynyt lämpö riippuu kuljetusta termodynaamisesta reitistä.

Tämän muistamiseksi merkitsemme lämmön - ja myöhemmin työn - infinitesimaalisessa määrässä differentiaali- d :n poikkiviivalla. (Yleinen konventio termodynamiikassa.)



Sisäenergialle $\Delta U_1 = \Delta U_2$

Lämmölle $Q_1 \neq Q_2$

Lämpö ei ole tilansuure!

Ominaislämpökapasiteetit

Massakohtainen ominaislämpö

$$c = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)$$

Koska lämpö ei ole tilansuure, on syytä määritellä minkälaista termodynaamista prosessia (esim. vakio-V, vakio-p) käytetty lämpökapasiteetti vastaa.

Toisaalta voidaan määritellä
molaarinen ominaislämpö

$$c = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right) \begin{cases} \rightarrow c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \\ \rightarrow c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \end{cases}$$

*molaarinen ominaislämpö
vakiotilavuudessa*

*molaarinen ominaislämpö
vakioaineessa*

Latentti lämpö

$$Q = \pm mL$$

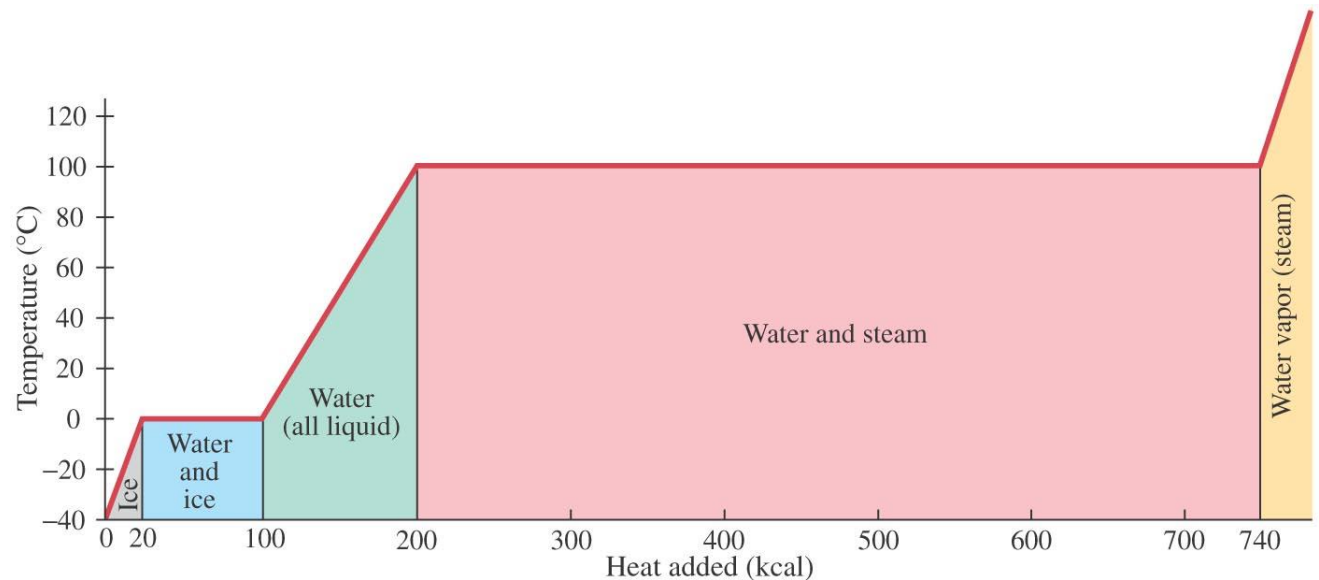
Kauan sitten aineen olomuotojen muutosten tarkastelussa havaittiin, että vaikka olomuodon muutoksen aikana systeemiin siirrettiin energiaa lämpönä, systeemin lämpötila ei muuttunut. Vasta olomuodon muutoksen toteuduttua kokonaan alkoi systeemin lämpötila jälleen muuttua.

Tätä mystisesti “katoavaa” energiaa alettiin kutsua *piileväksi* eli **latentiksi lämmöksi**. Vaikka nykyään ymmärrämme olomuodon muutoksia paljon paremmin atomistisen kuvan kautta, on tämä nimitys olomuotojen muutoksiin liittyvälle energialle säilynyt.

Tyypillisesti latentti lämpö L annetaan energiana yksikkömassaa kohden. Eri olomuodon muutoksiin liittyvät lämmöt voidaan merkitä esim. L_s (sulamislämpö), L_h (höyrystyslämpö) jne.

Saatat kirjallisuudessa törmätä myös esim. Suureisiin höyrystymisen tai sulamisen entalpia. Mikä ihmeen entalpia? Tässä tapauksessa sillä tarkoitetaan siirtynyttä lämpöä vakiopaineessa.

Määrittelemme entalpian tarkemmin sitten myöhemmin.



Latenttien lämpöjen arvoja

sulamislämpö

höyrystyslämpö

TABLE 19–2 Latent Heats (at 1 atm)

Substance	Melting Point (°C)	Heat of Fusion		Boiling Point (°C)	Heat of Vaporization	
		kcal/kg [†]	kJ/kg		kcal/kg [†]	kJ/kg
Oxygen	−218.8	3.3	14	−183	51	210
Nitrogen	−210.0	6.1	26	−195.8	48	200
Ethyl alcohol	−114	25	104	78	204	850
Ammonia	−77.8	8.0	33	−33.4	33	137
Water	0	79.7	333	100	539	2260
Lead	327	5.9	25	1750	208	870
Silver	961	21	88	2193	558	2300
Iron	1808	69.1	289	3023	1520	6340
Tungsten	3410	44	184	5900	1150	4800

[†]Numerical values in kcal/kg are the same in cal/g.

Copyright © 2008 Pearson Education, Inc.

Huomaa poikkeuksellisen korkeat arvot vedelle. Vesi kaikesta yksinkertaisuudestaan huolimatta on hyvinkin erikoinen aine ja sillä on runsaasti poikkeavia eli *anomaalisia* ominaisuuksia.