

# PHYS-A0120 Termodynamiikka syksy 2022

Emppu Salonen

Viikko 4: entropia

maanantai 14.11. ja keskiviikko 16.11.

“If someone points out to you that your pet theory of the universe is in disagreement with Maxwell’s equations — then so much the worse for Maxwell's equations.

If it is found to be contradicted by observation — well, these experimentalists do bungle things sometimes.

But if your theory is found to be against the second law of thermodynamics I can give you no hope; there is nothing for it but to collapse in deepest humiliation.”

- Arthur Eddington



“If, in some cataclysm, all scientific knowledge were to be destroyed, and only one sentence passed on to the next generation of creatures, what statement would contain the most information in the fewest words?”

I believe it is the atomic hypothesis (or atomic fact, or whatever you wish to call it) that *all things are made of atoms — little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another.*

In that one sentence you will see an enormous amount of information about the world, if just a little imagination and thinking are applied.”

- Richard Feynman



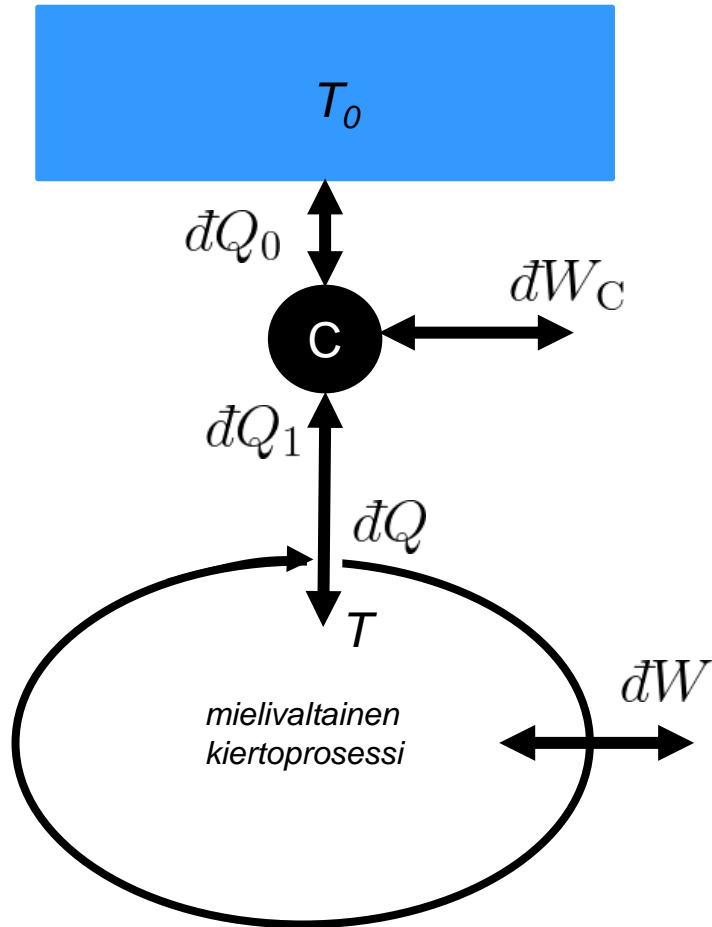
# Aiheita tällä viikolla

- 4.1.1 Clausiuksen epäyhtälö
- 4.1.2 Entropian ominaisuuksia
- 4.1.3 Entropian muutoksen laskemisesta
- 4.2.1 Ensimmäinen pääsääntö (redux)
- 4.2.2 Statistisen fysiikan perusteita: makro- ja mikrotilat
- 4.2.3 Eristetty systeemi: lämpötila ja entropia

# 4.1.1 Clausiuksen epäyhtälö

*Osaat selittää Clausiuksen epäyhtälöstä seuraavan määritelmän entropian muutoksen lausekkeelle.*

# Kiertoprosessin tarkastelua



Tarkastellaan mielivaltaista kiertoprosessia, joka voi olla palautuva tai palautumaton.

Kytkemme systeemin ja lämpövarannon ( $T_0$ ) väliin Carnot'n koneen siirtämään lämpöä.

$$dQ_0 = - \left( \frac{T_0}{T} \right) dQ_1$$

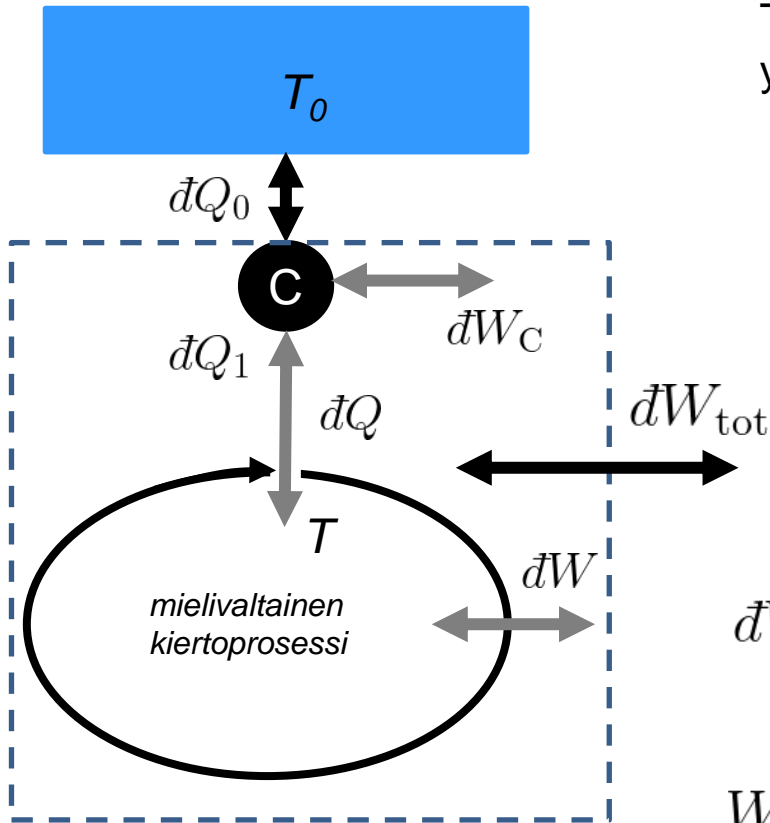
$$dQ_1 = -dQ$$

*Carnot'n koneen vastaanottama lämpö on systeemin luovuttama lämpö – ja toisin päin.*

$$dQ_0 = \left( \frac{T_0}{T} \right) dQ$$

*Miksi Carnot'n kone? Tämä mahdollistaa palautuvan (= optimaalisen) lämmönsiirron systeemin ja lämpövarannon välillä.*

# Kiertoprosessin tarkastelua



Tarkastellaan sitten Carnot'n konetta ja systeemiä yhtenä kokonaisuutena (katkoviivan sisäpuoli).

$$dU = d\dot{Q}_0 + d\dot{W} + d\dot{W}_C$$

$$dU = d\dot{Q}_0 + d\dot{W}_{\text{tot}}$$

Kokonaistyö

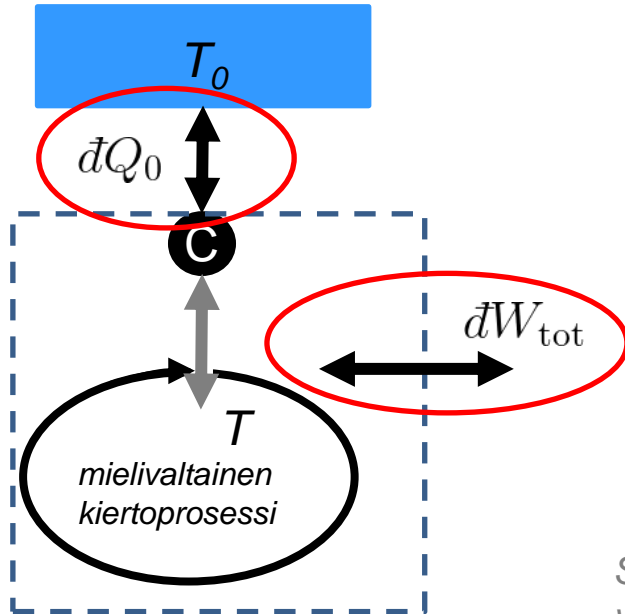
$$dQ_0 = \left(\frac{T_0}{T}\right) dQ$$

$$d\dot{W}_{\text{tot}} = dU - d\dot{Q}_0 = dU - \left(\frac{T_0}{T}\right) d\dot{Q}$$

$$W_{\text{tot}} = \oint d\dot{W}_{\text{tot}} = \underbrace{\oint dU}_{=0} - \oint \left(\frac{T_0}{T}\right) d\dot{Q}$$

*Tämä termi häviää, koska sisäenergia on tilansuure, jolloin sen kiertointegraali (integraali "alkutilasta alkutilaan") on aina nolla!*

# Kiertoprosessin tarkastelua



$$W_{\text{tot}} = - \oint \left( \frac{T_0}{T} \right) dQ$$

Toisen pääsäännön mukaan (Kelvin-Planck) tulee olla

$$W_{\text{tot}} \geq 0 \quad \text{eli} \quad \oint \left( \frac{T_0}{T} \right) dQ \leq 0$$

*Siis: kiertoprosessin nettotulos ei toisen pääsäännön mukaan voi olla se, että yhdistetty systeemi ottaa vastaan lämpöä ja muuttaa sen kokonaan työksi ympäristöön.*

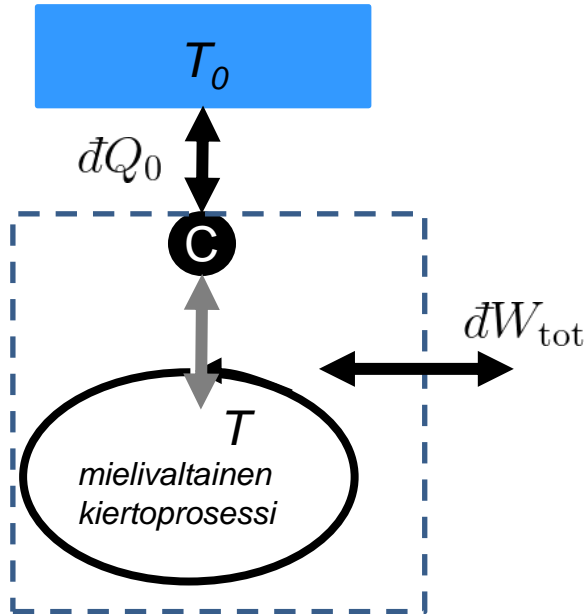
Saamme **Clausiuksen epäyhtälön**

$$\oint \left( \frac{dQ}{T} \right) \leq 0$$

*Mihin  $T_0$  hävisi? Ympäristönä toimivan lämpövarannon lämpötila on mielivaltainen, mutta ennen kaikkea positiivinen luku. Tällöin se on vain integraalissa etutekijänä ja olennainen tulos on sinisellä kehystetty tulos systeemin vaihtamasta lämmöstä tietyssä lämpötilassa  $T$ .*



# Kiertoprosessin tarkastelua



Mikäli tarkasteltu prosessi on *palautuva*, voimme täydellisesti kääntää sen suunnan (niin systeemin kuin ympäristönkin suhteen)

$$dU' = dQ'_0 + dW'_{\text{tot}}$$

$$dQ'_0 = \left(\frac{T_0}{T}\right) dQ'$$

*Tässä differentiaalien pilkut viittaavat siihen, että käänteisprosessissa kaikkien energiansiirtojen suunta muuttuu.*

Ja päädyimme lopulta yhtälöön

$$\oint \left(\frac{T_0}{T}\right) dQ' \leq 0$$

Mutta koska  $dQ' = -dQ$

$$\oint \left(\frac{T_0}{T}\right) dQ \geq 0 \quad ???$$

# Kiertoprosessin tarkastelua

$$\oint \left( \frac{T_0}{T} \right) dQ \leq 0 \quad \text{ja} \quad \oint \left( \frac{T_0}{T} \right) dQ \geq 0$$

Yhtälöt ovat molemmat tosia vain jos

$$\oint \frac{dQ_{\text{pal}}}{T} = 0$$

Selkeyden vuoksi tässä käytetty alaindeksiä 'pal' muistuttamaan, että saatu tulos pätee **ainoastaan** palautuville prosesseille.

Määritellään **entropian** muutos

$$dS = \frac{dQ_{\text{pal}}}{T}$$

Jolloin siis entropialle on voimassa

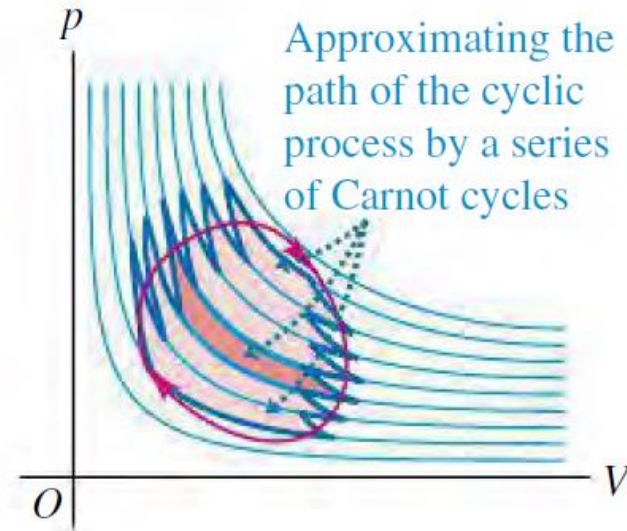
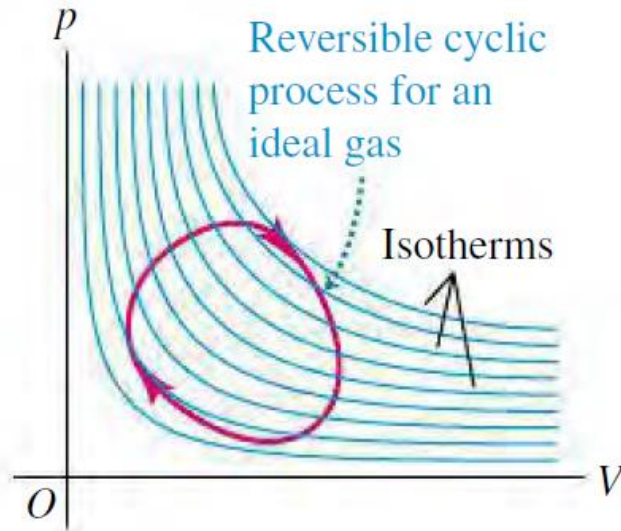
$$\oint dS = 0$$



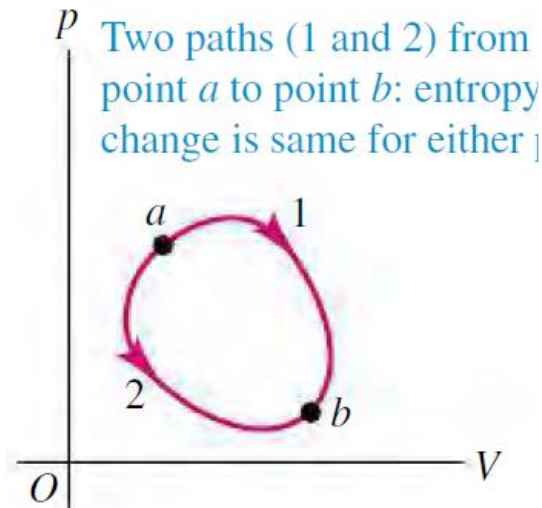
Rudolf Clausius

# Carnot'n sykli

Young & Freedmanin käyttämä esitys entropian muutoksen määrittelemiseksi.  
Katso Zemansky'n parempi esitys MyCoursesissa.



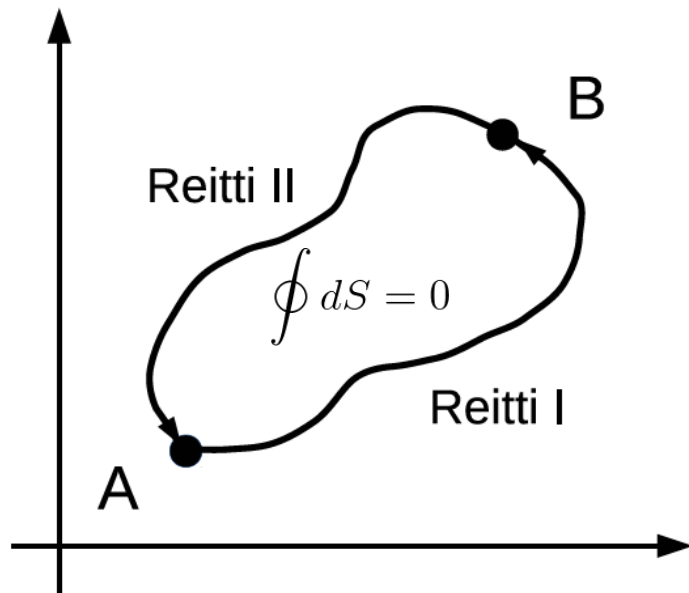
Mielestäni tämä on epäintuitiivinen sekä ehkä jopa hiukan “epäilyttävä” tapa oikealla olevan yhtälön johtamiseksi (teoreettisia vastaargumentteja tämän johdon suhteen on esitetty, mutta emme mene tässä niihin).



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

# 4.1.2 Entropian ominaisuuksia

# Entropia on tilanfunktio



Tässä alaindeksit I ja II viittaavat kuljettuun reittiin.

Koska tila B ja reitit I ja II ovat mielivaltaisia, entropian muutos riippuu ainoastaan alkutilasta A ja lopputilasta B.

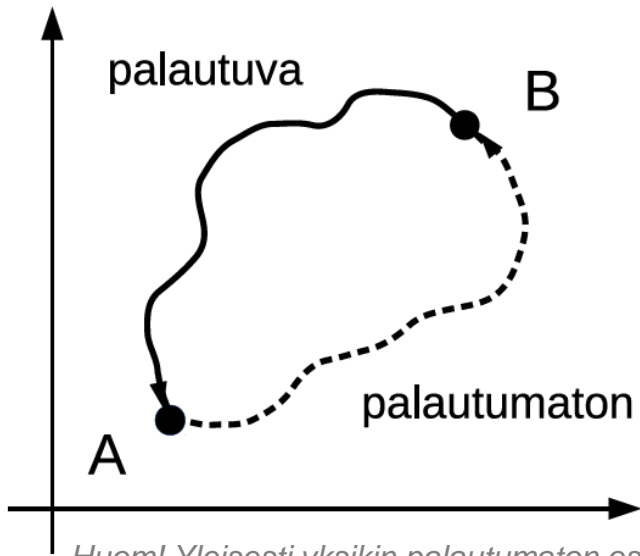
Palautuva kiertoprosessi, joka kulkee jonkin mielivaltaisen tilan B kautta

$$\int_A^B dS_I + \int_B^A dS_{II} = 0$$

$$\int_A^B dS_I = - \int_B^A dS_{II}$$

$$\int_A^B dS_I = \int_A^B dS_{II}$$

# Palautumaton kiertoprosessi



Huom! Yleisesti yksikin palautumaton osa tekee koko prosessista palautumattoman. ("Yksi mätä omena pilaa koko korin".)

Clausiuksen epäyhtälön mukaan nyt  $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$

Jaetaan kiertointegraali kahteen osaan

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{pal}}}{T} < 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} < - \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{pal}}}{T}$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} < \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{pal}}}{T} \quad \text{eli} \quad \int_A^B \frac{\delta Q}{T} < \Delta S_{A \rightarrow B}$$

# Termodynamiikan 2. pääsääntö

Saatu tulos on yleinen ja pätee myös infinitesimaalisen pienille askeleille.

Voimme tällöin kirjoittaa termodynamiikan 2. pääsäännölle matemaattisen muodon

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

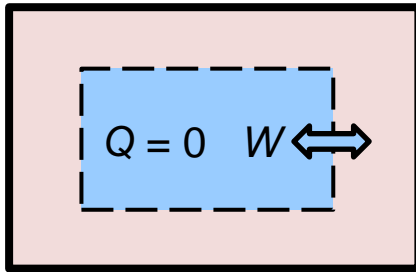
*Yhtäsuuruus on  
voimassa vain  
palautuville  
prosesseille!*

Yllä olevaa yhtälöä kutsutaan myös *Clausiuksen algoritmiksi*, koska se ei itsessään määrittele tilansuuretta entropia, vaan ainoastaan kertoo jotain entropian muutoksesta.

# Termisesti eristetty systeemi



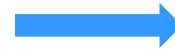
**Eristetty.** Ei vuorovaikuta ympäristön kanssa (ei energian eikä hiukkasten vaihtoa).



**Suljettu.** Vaihtaa energiaa ympäristön kanssa, mutta ei hiukkasia. Termisesti eristetty,  $Q = 0$ .

*Palautuvat adiabaattiset prosessit ovat vakioentropiaprosesseja eli isentrooppisia prosesseja.*

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



$$dS \geq 0$$

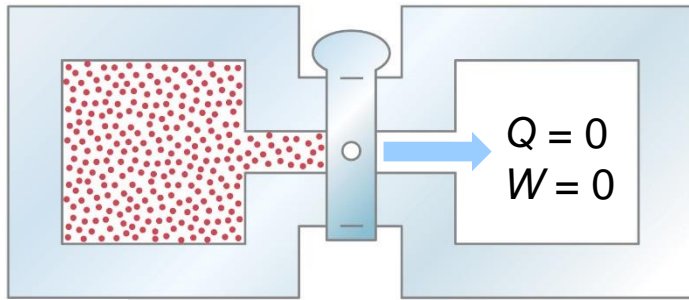
**Termisesti eristetyn systeemin entropia ei vähene. Palautumattomissa prosesseissa termisesti eristetyn systeemin entropia kasvaa.**



# 4.1.3 Entropian muutoksen laskemisesta

*Osaat laskea entropian muutoksia yksinkertaisissa termodynaamisissa prosesseissa.*

# Esimerkki: kaasun vapaa laajeneminen

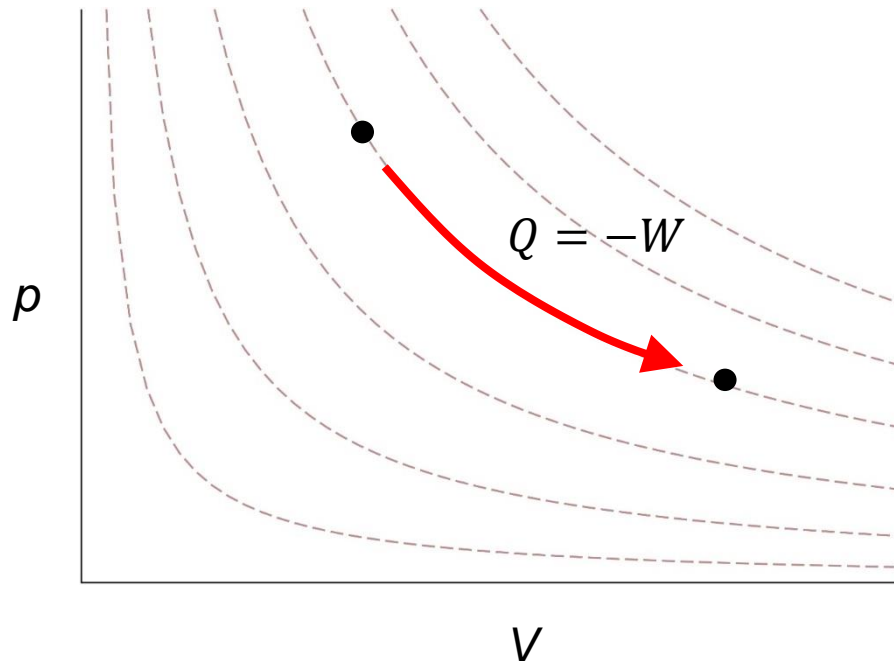


Prosessi on selvästi palautumaton,

$$dS > 0$$

Lasketaan entropian muutos isotermisen palautuvan prosessin kautta

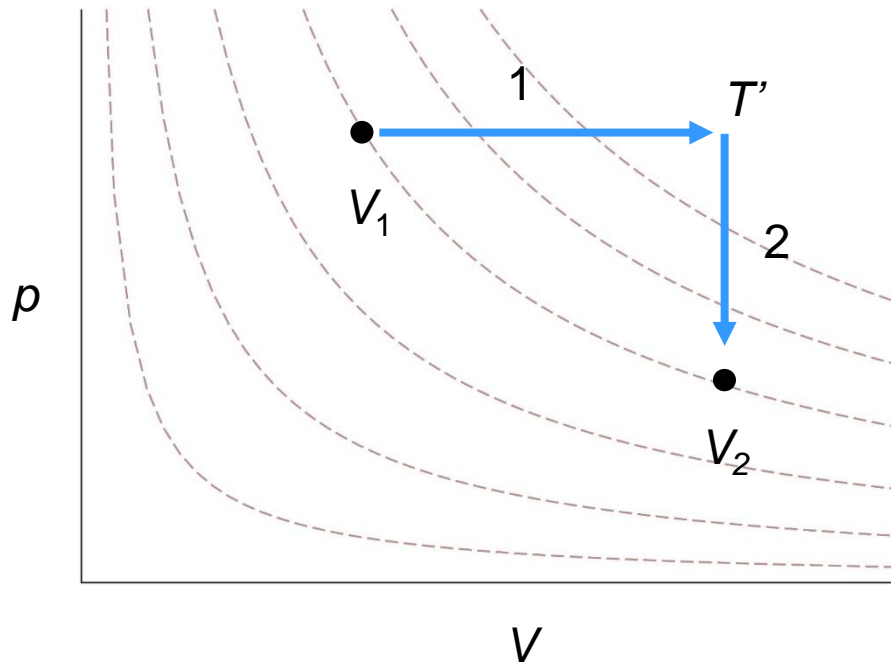
$$dQ = -dW = pdV$$



$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T} = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$= nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) > 0$$

# Esimerkki: kaasun vapaa laajeneminen



Toinen tapa: isobaarisen ja isokoorisen prosessin kautta.

$$dS_1 = nc_p \frac{dT}{T}$$

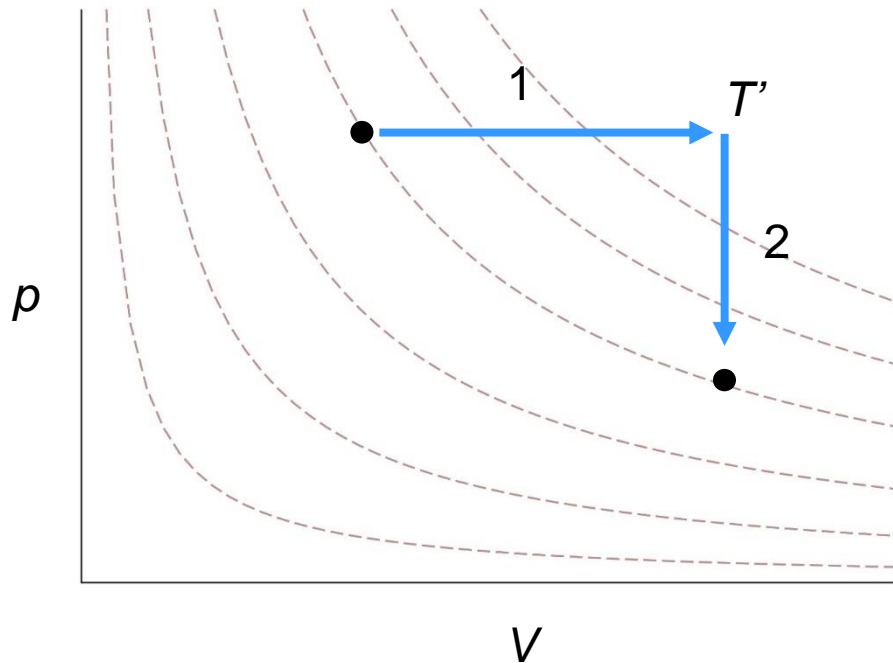
$$\Delta S_1 = nc_p \ln \left( \frac{T'}{T} \right)$$

Vastaavasti

$$\Delta S_2 = nc_V \ln \left( \frac{T}{T'} \right)$$

$$T = \frac{pV}{nR} \quad \text{ja tällöin} \quad \frac{T'}{T} = \frac{V_2}{V_1}$$

# Esimerkki: kaasun vapaa laajeneminen



$$\Delta S_1 = nc_p \ln \left( \frac{T'}{T} \right)$$

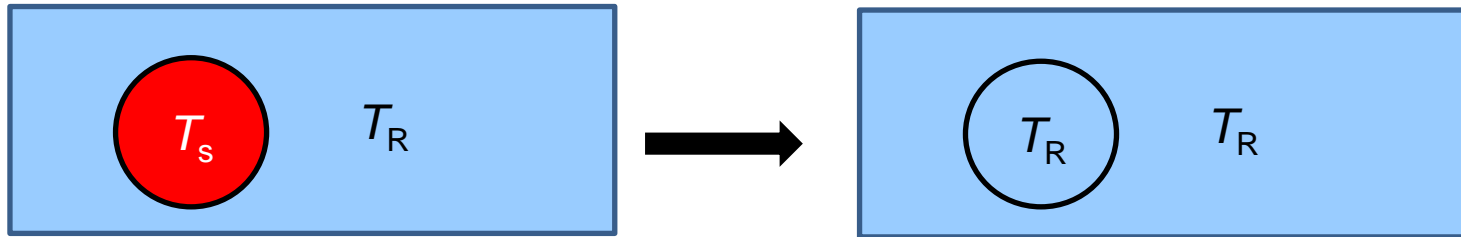
$$\Delta S_2 = nc_V \ln \left( \frac{T}{T'} \right)$$

$$\frac{T'}{T} = \frac{V_2}{V_1}$$

Entropian muutos  
kokonaisuudessaan

$$\Delta S = n(c_p - c_V) \ln \left( \frac{T'}{T} \right) = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

# Esimerkki: systeemi ja lämpövaranto



Pieni systeemi on termisesti kytkettynä lämpövarantoon (esim. pieni kappale huoneilmassa tai jossain nestealtaassa). Alussa pienen systeemin lämpötila on  $T_s$  ja lämpövarannon  $T_R$ . Mikä on kokonaisentropian muutos (systeemi + lämpövaranto) lämpötilojen tasoittumisen seurauksena?

## 1) Systeemi

Määritelmän mukaisesti lämpövarannon lämpötila ei muutu prosessissa. Systeemin loppulämpötila on siis  $T_R$ . Äärellisellä lämpötilaerolla prosessi on palautumaton, mutta voimme laskea systeemin entropian muutoksen *palautuvan* lämmönsiiron avulla.

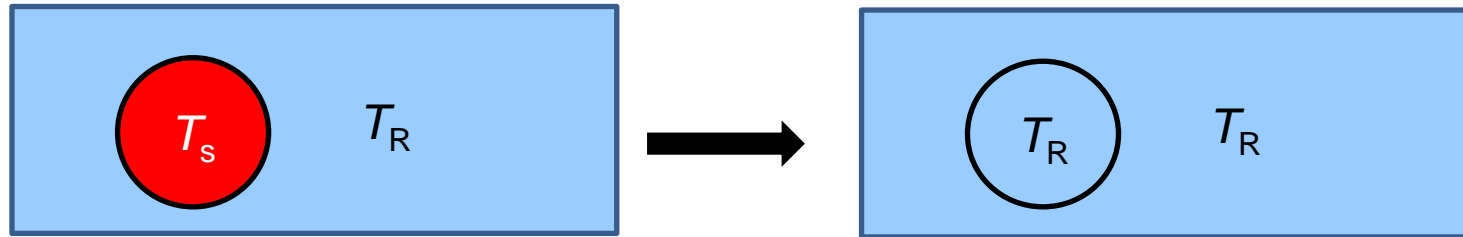
$$\Delta S_s = \int_{T_s}^{T_R} \frac{dQ}{T} = \int_{T_s}^{T_R} \frac{C dT}{T}$$

jossa  $C$  on systeemin lämpökapasiteetti (oletetaan tässä vakioksi yksinkertaisuuden vuoksi).

$$\Leftrightarrow \Delta S_s = C \ln \left( \frac{T_R}{T_s} \right)$$

Entropian muutos on siis positiivinen, jos  $T_s < T_R$  ja puolestaan negatiivinen, jos  $T_s > T_R$

# Esimerkki: systeemi ja lämpövaranto



## 2) Lämpövaranto

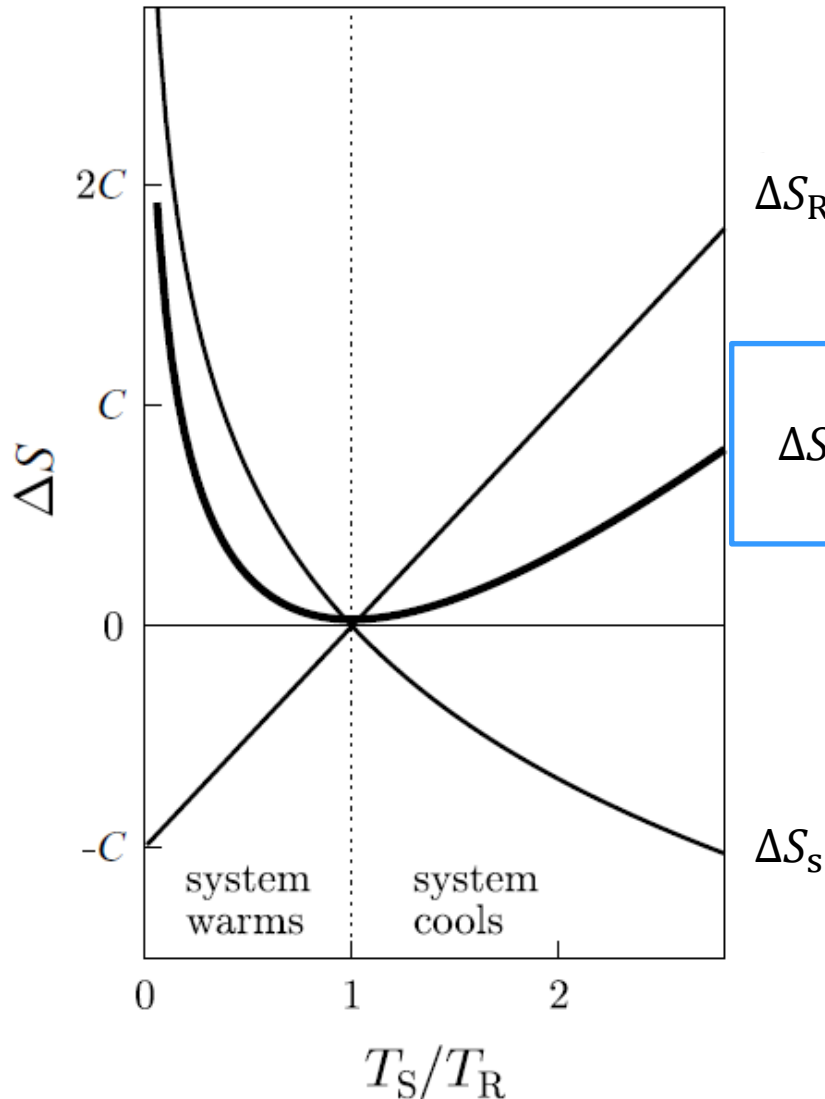
Lämpövarannon kannalta prosessi on isoterminen. Lasketaan sen entropian muutos siten palautuvan isotermisen prosessin avulla. Tällöin

$$\Delta S_R = \frac{Q}{T_R} \quad \text{jossa } Q \text{ on lämpövarannon systeemin kanssa vaihtama lämpö.}$$

$$Q = -C \int_{T_s}^{T_R} dT = C(T_s - T_R) \quad \text{Eli } Q < 0, \text{ jos } T_s < T_R \text{ ja } Q > 0, \text{ jos } T_s > T_R$$

$$\Rightarrow \Delta S_R = C \left( \frac{T_s - T_R}{T_R} \right) = C \left( \frac{T_s}{T_R} - 1 \right)$$

# Esimerkki: systeemi ja lämpövaranto



Tarkasteltu prosessi on selvästi palautumaton. Ja toden totta, kaikissa tapauksissa  $T_S \neq T_R$  kokonaisentropian muutos on positiivinen.

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_S + \Delta S_R = C \left[ \ln \left( \frac{T_R}{T_S} \right) + \frac{T_S}{T_R} - 1 \right]$$

Huomaa, että tarkastellun eristetyn kokonaisuuden osasysteemien (systeemi ja lämpövaranto) entropia voi vähetä tai kasvaa.

**Ainoastaan eristetyn kokonaisuuden entropia ei voi vähetä.**

# Yleinen resepti $\Delta S$ määrittämiseksi

1. Selvitä systeemin ja ympäristön alku- ja lopputilat
2. Keksi *jokin* palautuva prosessi, joka vie **systemin** alkutilasta lopputilaan. Laske  $\Delta S_{\text{systemi}}$
3. Keksi *jokin* palautuva prosessi, joka vie **ympäristön** alkutilasta lopputilaan. Laske  $\Delta S_{\text{ympäristö}}$
4. Laske tarvittaessa kokonaisentropian muutos,  
 $\Delta S_{\text{kokonais}} = \Delta S_{\text{systemi}} + \Delta S_{\text{ympäristö}}$



# 4.2.1 Ensimmäinen pääsääntö (redux)

# Ensimmäinen pääsääntö

Aiemmin totesimme työlle epäyhtälön

$$dW \geq -pdV$$

*Tässä siis  
esimerkkinä  
tilavuuden  
muutostyölle.*

Vastaavasti lämmölle (Clausius)

$$TdS \geq dQ$$

Palautuvan prosessin tapauksessa voimme siis kirjoittaa

$$dU = TdS - pdV$$

*Erittäin hyödyllinen tulos, koska  
palautuvan prosessin avulla voimme  
määrittää sisäenergian ja muiden  
tilanfunktioiden muutoksia mille  
tahansa tarkastellulle prosessille*

Muista: vielä yleisempi muoto prosesseille,  
joissa on eri työn laatuja olisi

$$dU = TdS + \sum_i f_i d\chi_i$$

Summa sisältää siis kaikki mahdolliset työtermit.

# Tilansuureiden välisiä relaatioita

Nyt siis tapauksessa  $dS = 0$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dU = -pdV$$

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

*Tämän voi ottaa termodynaamiseksi määritelmäksi paineelle. Entropian vakioisuus tässä tarkoittaa siis palautuvaa adiaattista prosessia (= isentrooppinen prosessi).*

Vastaavasti lämpötilalle, kun  $dV = 0$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

*Tämän lausekkeen voi ottaa perustavanlaatuisesti termodynaamiseksi määritelmäksi lämpötilalle ilman mitään viittauksia mittalaitteisiin, materiaaleihin jne.*

Yleisesti tällaiset termodynaamiset relaatiot voidaan kirjoittaa osittaisderivaatan avulla pitämällä kaikki muut muuttujat (esim. työtermien muut yleiset siirtymät) vakioina.



Aalto University  
School of Science

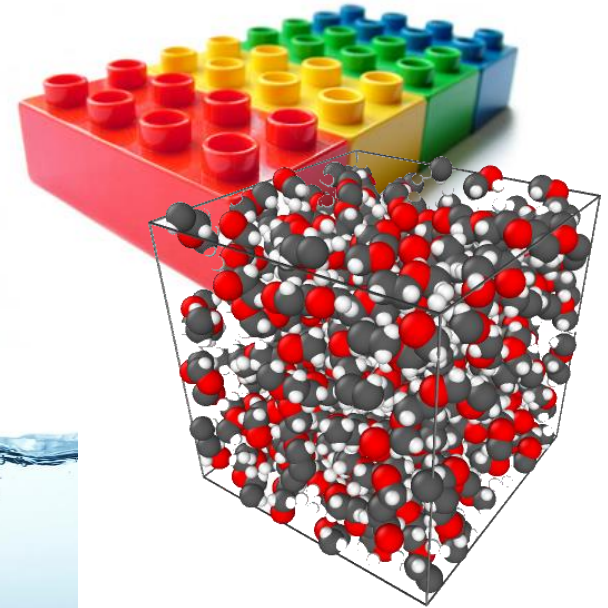
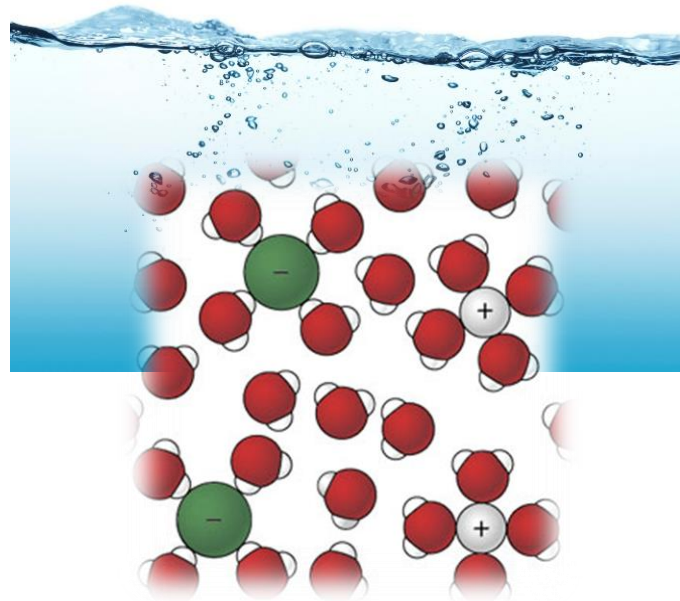
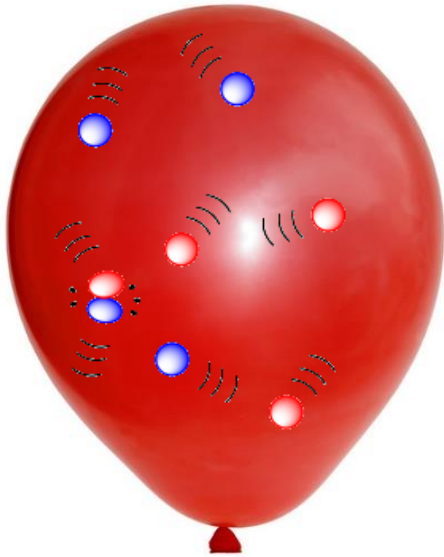
# 4.2.2 Statistisen fysiikan perusteita: makro- ja mikrotilat

*Osaat selittää statistisen fysiikan peruskäsitteet  
mikrotila ja makrotila.*



Aalto University  
School of Science

# Makro- ja mikrotilat



# Termodynaaminen tila vs. makrotila

Termodynaaminen (tasapaino)tila: systeemin makroskooppinen kuvaus, jonka määräävät makroskooppiset, tilansuureet  $T, p, V, N, \rho, U, S$  jne. Tilan määrittämiseksi vaaditaan systeemin kompleksisuudesta riippuen tietty määrä tilansuureita. Muuta tilansuureet ovat näiden valittujen tilanmuuttujien funktioita, tilanfunktioita.

Termodynaamisen tilan kuvaus ei riipu valitusta mikrorakenteen teoriasta; klassinen termodynamiikka ei ota huomioon mikrotasoa (atomit, molekyylit jne.)

**Makrotila** on statistisen fysiikan vastine termodynaamiselle tilalle: systeemin kuvaus sen makroskooppisten ominaisuuksien kautta.

Mutta samalla makrotila on hieman yleisempi käsite: se voi olla myös *epätasapainotila*.

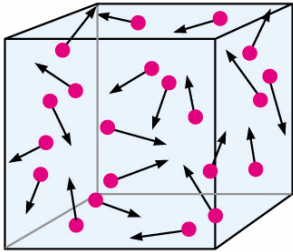
Tasapainoa vastaava makrotila on sama asia kuin termodynaaminen tila.



# Mikrotila

= systeemin *tarkka, täsmällinen* mikroskooppinen kuvaus;  
kaikki informaatio mikä meillä on systeemistä hiukkasten tasolla.

*Esimerkki yksinkertaisesta klassisesta ja kvanttimekaanisesta systeemistä:*



Klassinen deaaliikaasu säiliössä, mikrotila on paikka- ja liikemäärävektorien joukko

$$\{\vec{r}, \vec{p}\}$$

*Mikrotila: kaikkien  $N$  hiukkasen paikka- ja liikemäärävektorit*

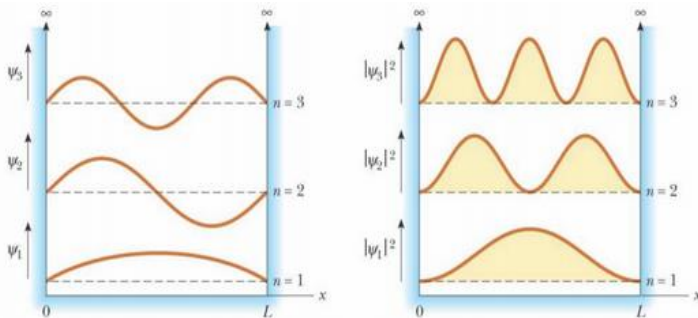
Kvanttimekaanisesti joukko keskenään vuorovaikuttamattomia hiukkasia "laatikossa"

$$E = \frac{(2\pi\hbar)^2}{8mV^{2/3}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=x,y,z} n_{i,j}^2$$

$$\{n_{i,j}\}$$

*Mikrotila: kaikkien  $N$  hiukkasen viritysluvut  $n_x, n_y, n_z$*

Yleisesti mikrotila käsittää kaikki systeemin tilaa karakterisoivat kvanttiluvut (vaihtoehtoisesti aaltofunktio).



[http://www.unistudyguides.com/wiki/Quantum\\_Mechanics](http://www.unistudyguides.com/wiki/Quantum_Mechanics)

**Olennainen pointti kvanttimekaaniseen systeemiin liittyen: hiukkasten energiatilat ovat diskreetit ja koska systeemillä on jokin tietty kokonaisenergia, hiukkasten mahdollisten tilojen lukumäärä voidaan oikeasti suoraan laskea.**

## 4.2.3 Eristetty systeemi: lämpötila ja entropia

*Osaat antaa entropialle tilastollisen tulkinnan  
Boltzmannin yhtälön mukaisesti.*



# Eristetyn systeemin tasapainotila

*Systeemin tasapainotila on se makrotila, joka on kaikkien mahdollisten makrotilojen joukosta (vieläpä ylivoimaisesti) todennäköisin*

$\Omega_{\max}$

YF:ssä toinen yleisesti käytetty notaatio,  $w$

Kolme oletusta

1. Kukin mikrotila on *yhtä todennäköinen*
2. Systeemin mikrotilat vaihtuvat jatkuvasti
3. Kyllin pitkän ajan kuluessa systeemi käy läpi kaikki mikrotilat ja on yhtä kauan aikaa jokaisessa niistä (nk. *ergodinen hypoteesi*)

# Terminen tasapaino

Kaksi eristettyä systeemiä saatetaan yhteen. Kun ne eivät tee toisiinsa työtä tai vaihda hiukkasia, tapahtuu energianvaihto vain mikroskooppisten vapausasteiden kautta (= lämpö).

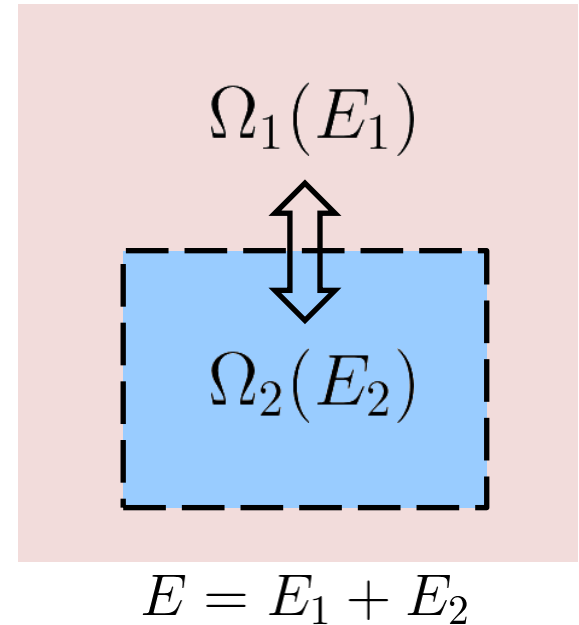
Yhdistetyn systeemin (1) ja (2) mikrotilojen kokonaismäärä, kun kytkentä on heikko (ja osasysteemit tilastollisesti toisistaan riippumattomia):

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

Tasapainoehto:

$$\frac{d\Omega}{dE_1} = \frac{d(\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2))}{dE_1} = 0$$

*Derivaatta vain toisen osasysteemin energian ( $E_1$ ) suhteen. Koska eristetyn systeemin energia on vakio ( $E$ ), jäljelle jäävän osasysteemin energian (tässä  $E_2$ ) määrää suoraan  $E - E_1$*



# Terminen tasapaino

$$\Omega_2 \frac{d\Omega_1}{dE_1} + \Omega_1 \frac{d\Omega_2}{dE_1} = 0$$

Erotellaan termit yhtälön molemmin puolin

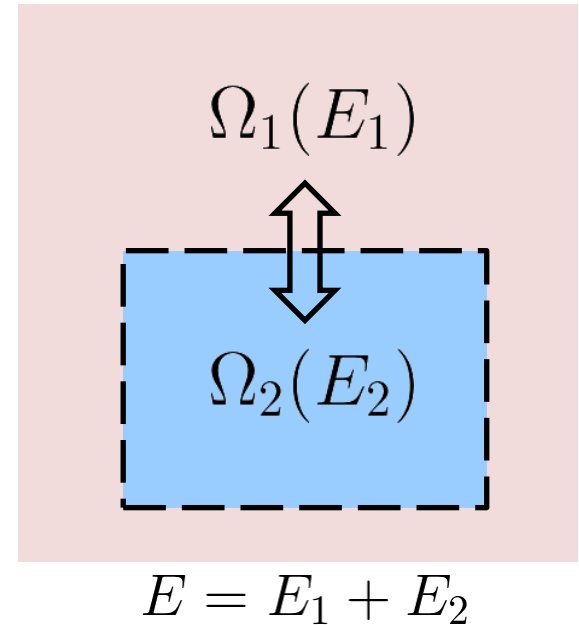
$$\frac{1}{\Omega_1} \frac{d\Omega_1}{dE_1} = - \frac{1}{\Omega_2} \frac{d\Omega_2}{dE_1}$$

Energia säilyy, joten

$$dE_1 = -dE_2$$

Tasapainoehdoksi  
saadaan tällöin

$$\frac{1}{\Omega_1} \frac{d\Omega_1}{dE_1} = \frac{1}{\Omega_2} \frac{d\Omega_2}{dE_2}$$



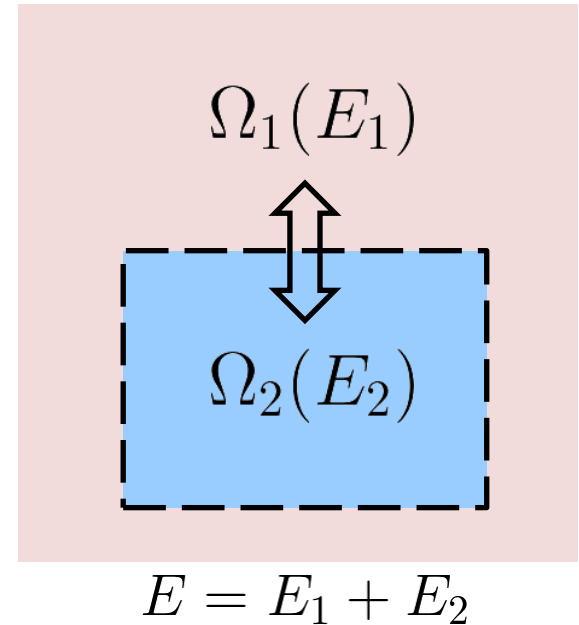
# Terminen tasapaino

Osasysteemien mikrotilojen lukumäärien *suhteelliset muutokset* ovat tasapainossa yhtä suuret

$$\frac{1}{\Omega_1} \frac{d\Omega_1}{dE_1} = \frac{1}{\Omega_2} \frac{d\Omega_2}{dE_2}$$



$$\frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2}$$



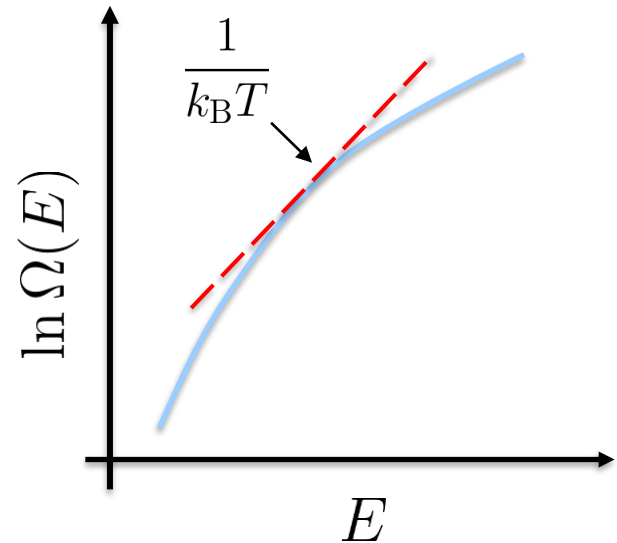
Tämä siis on mikrotilojen tarkastelun kautta saatu ehto termiselle tasapainolle, joka termodynamiikan puolella määriteltiin lämpötilojen yhtäsuuruuden avulla.

# Tilastollinen määritelmä

Määritellään  $\beta \equiv \frac{d \ln \Omega}{dE}$

Vertailu termodynamiikan tuloksiin osoittaisi, että  $\beta = \frac{1}{k_B T}$

$$\frac{d \ln \Omega}{dE} = \frac{1}{k_B T}$$



Huomaa, että tilastollisen tarkastelun kautta saatu määritelmä lämpötilalle **ei edellytä lämpötilalle omaa yksikköä**. Tämän antaa vasta Boltzmannin vakio  $k_B$

# Boltzmannin yhtälö



Ensimmäisestä pääsäännöstä

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$$

Tilastollinen tarkastelu (vain terminen kytkentä)

$$\frac{d \ln \Omega}{dE} = \frac{1}{k_B T}$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

*Boltzmannin yhtälö antaa eristetyn systeemin entropialle selkeän tulkinnan: entropia yksinkertaisesti ilmoittaa kuinka monta systeemin mikrotilaa vastaa sen tasapainotilaa.*

*Eli: kuinka monella tavalla systeemin täsmällinen mikroskooppinen kuvaus voidaan "rakentaa" siten, että saatu makrotila on systeemin tasapainotila.*