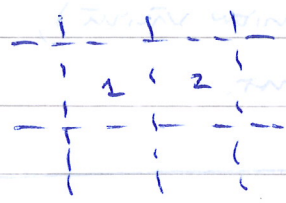


5.1.1 TERMODYNAMINEN TASAPAINO

TARKASTETAAN ERISTETYN SYSTEMIN KAKSI OSASYSTEMIÄ, JOISTA KUMPIKIN ON SISÄISESTI TASAPAINOISSA (TILINSUURET KUNTA P, V, T JAR. HYVIN MITRITÖLÖYT.



TASAPAINOSSA ERISTETYN SYSTEMIN KOKONAISENTROPIA ON MAXIMILINEN; S = S1 + S2 = VAKIO dS = ds1 + ds2 = 0

NYT DU = DU1 + DU2 = 0 => DU1 = -DU2
DV = DV1 + DV2 = 0 => DV1 = -DV2

OSASYSTEMIEN I (I=1,2): dSi = (dSi/dUi)Ui dUi + (dSi/dVi)Vi dVi
TASSA dSi VAKIO S\_i = S\_i(U\_i, V\_i)
OSASYSTEMIEN OLESSA SULJETTUJA.

Toisalta 1. PÄSTÄNNÖN MUUNN dSi = 1/Ti (dUi + pi dVi)
JA (dSi/dUi)Ui = 1/Ti , (dSi/dVi)Vi = pi/Ti

ERISTETYN SYSTEMIN KOKONAISENTROPIAN MUUTOS

dS = ds1 + ds2 = dU1/T1 + dU2/T2 + p1/T1 dV1 + p2/T2 dV2 = 0
SIOITETAAN dU2 = -dU1, dV2 = -dV1
=> (1/T1 - 1/T2) dU1 + (p1/T1 - p2/T2) dV1 = 0

KOSKA dU1 JA dV1, TULEE YLEISESTI NIIDEN KERTOIMIEN TÄRKEITÄ TERMODYNAMISISSA TASAPAINOSSA.

Tällöin siis tasapainotiloinen tila on:  $T_1 = T_2$  ja  $p_1 = p_2$

1°)  $T_1 = T_2$  Termiäinen tasapaino

2°)  $p_1 = p_2$  Mekaaninen tasapaino

Huom! Jos  $dV_1 = 0$  (Ei. jättyä välillä osajärjestelmän välillä), osajärjestelmien paineiden ei täyty olla samat.

Huom!

Yllä oleva analyysi voidaan helposti yleistää muiden mahdollisten entropian muuttujien suhteen ja viikkun kuin kahden osajärjestelmän välillä.

$$V_1 \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) + V_2 \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) = 2p$$

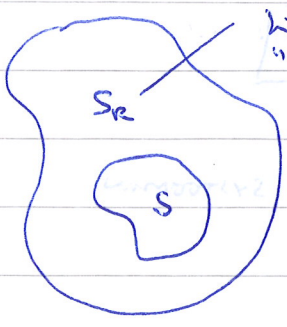
$$\left( p_1 + p_2 \right) \frac{1}{T} = \frac{1}{T} \Rightarrow \frac{p_1}{T} = \frac{p_2}{T} = \frac{1}{T}$$

$$0 = V_1 \frac{\partial S}{\partial T} - V_2 \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{V_1}{T} - \frac{V_2}{T} = \frac{V_1 - V_2}{T}$$

$$0 = V_1 \left( \frac{\partial S}{\partial T} - \frac{\partial S}{\partial T} \right) = V_2 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow$$

# 5.1.2 HELMHOLTZIN FUNKTIO F

TARUUSTOLLAAN SPONTANNEJA PROSESSIA (TS. ILMAN ULKOISTA VAIKUTUSTA TYEN KUUTA) SUKSTULLE SYSTEMILLO, JOKA YHDEIST LAMPÖVUONTA TOIMIVAN YMPÄRISTÖN KANSSA MUOPOITAA ERISTETYN KOUONAI SUUDAN.



LAMPÖVUONTO "R" = RESERVOIR, VUONTO

KOUONAISENTROPIALLE 2. PÄÄTÄNNÖN MUUNN  $dS_{TOT} = dS + dS_R \geq 0$

TÄMÄ ON AINOA KRITTERI SPONTANNEJAN PROSESSIN TOIVUTUMISELLE!

RADITETAAN TARUUSTOLU VIKU TILANTEESEEN, JOKSA KUKU ENERGIAN VAIHTO SYSTEMIN JA YMPÄRISTÖN VÄLILLÄ ON LAMPÖÄ. TÄLLÖIN SYSTEMIN TILANUS PIKOTIIN VAIKONA (SI PV-TYÖTÄ).

YMPÄRISTÖN ENTROPIAN MUUTOS  $dS_R = \frac{dQ_R}{T}$  PAINUM ISOTERMINEN PROSESSI  $T_R = T$

TOISAMTA SYSTEMIN SISENERGIAN MUUTOS ON  $dU = -dQ_R$

$\rightarrow dS_R = -\frac{dU}{T}$ , JA KOUONAISENTROPIAN MUUTOS ON

$dS_{TOT} = dS - \frac{dU}{T} \geq 0$

MUUNTAAN LAUSUNSI HIEMMÄ TOISEEN MUOTOON:

$TdS_{TOT} = TdS - dU \geq 0$

$-TdS_{TOT} = dU - TdS \leq 0$

MÄÄRITELLÄN SITEN HELMHOLTZIN FUNKTIO  **$F = U - TS$**

JONKA MUUTOKSELLE VAIKOLAMPÖTILUISA  $dF = dU - TdS$

eli  $-Tds_{tot} = dF \leq 0$

F on systeemin tilafunktio, mutta suuri määrä tietyissä olosuhteissa (suljettu systeemi, vakio V, T) Helmholtzin funktion muutos kuvaa koivu eristetyin kokonaisvapaa entropian muutosta!

kun  $s_{tot}$  kasvaa, F pienenee

Tasapainossa  $s_{tot}$  on maksimallinen ja systeemin Helmholtzin funktio minimoituu.

- Palautuville prosesseille  $ds_{tot} = 0$  ja siis  $dF = 0$  myös
- Termi  $dU$  Helmholtzin funktion differentiaalissa on ympäristön entropian muutos "valepussa"!  $dU = -Tds_R$
- Tasapainotumisessa U "pyrkii minimoitumaan" (negatiivinen kontribuutio F:n arvoon), mutta vain koska  $s_{tot}$  "pyrkii" maksimoitumaan.  
 Erityisesti tapaus jossa termi  $Tds$  on mitään termien  $dU$  verrattuna,  $dF \approx dU$  ja tällöin spontaanilla prosessilla  $dU \leq 0$  (sisenergian minimoituminen).

• Jos  $dU = Tds - pdv + f dx$  ↙ Joukon muu energiatermi tyhjän tai muun vaihtoon liittyy

$\Rightarrow dF = dU - d(Ts) = Tds - pdv + f dx - Tds - SdT$   
 $= -SdT - pdv + f dx$

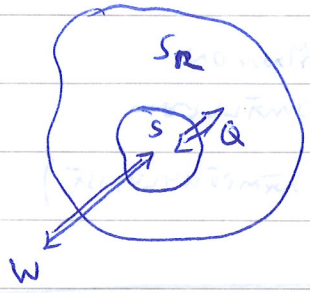
ja saamme termodynaamiset relaatiot

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

### 5.1.3 VAPAA ENERGIA

KYTTÖTILAN SIITEN EDOLLÄ TÄRKEISTELTU SYSTEMI  
 MEKANISESTI JOHANNIN KOLMANTON FYSIIKALLISEN SYSTEMIN,  
 MUTTA PÄÄTÄÄN SYSTEMI + YMPÄRISTÖ EDULLON TERNISESTI  
 ERISTETTÄMINÄ

Nyt  $du = dq + dw$  ← työ "ulkoilmassa" ulos



KUINKA SUUREN TYÖN VOIMME TEHDÄ  
 SYSTEMIN JA YMPÄRISTÖN VÄLILLÄ, KUN  
 SYSTEMI ON MUUTTUU LÄMPÖVÄNTOON?

Nyt edelleen  $ds_r = \frac{dq_r}{T}$ , mutta  $du = dq + dw$

HELMHOLTZIN FUNKTION MUUTOKSEKSI

$$dF = du - T ds \leq (dq + dw) - T \left( \frac{dq}{T} \right)$$

↑  
 PROHIBITIO PROHIBITIO  $ds = \frac{dq}{T}$   
 MUUTOKSI  $ds > \frac{dq}{T}$  Eli  $-T ds < -dq$

⇔  $dF \leq dw$

SIIS: SUUREN MAHDOLLISEN SYSTEMIN TEHDÄ TYÖ  
 (TAI PIENEN MAHDOLLISEN SYSTEMIN TEHDÄ TYÖ)

SAAVAAN PÄÄTÄÄN PROJEKTIIN KUNTA  $dF = (dw)_{pm}$

F KUNTA SIIS ENERGIA, JOUKA ON MAHDOLLISTA TEHDÄ TYÖNÄ  
 SYSTEMIN VAKIO LÄMPÖTILASSA JA PÄÄTÄÄ YMPÄRISTÖN  
 TYÖN SAMAN SUURUUSKUNTA ~ "HYÖDYLLISEN TYÖN" MÄÄRÄ.

TÄSTÄ SIIS HELMHOLTZIN FUNKTIOSTA KÄYTTÖTILAN VAKIO  
 NIMITÄÄ HELMHOLTZIN VAPAA ENERGIA (FREE ENERGY).

HELMHOLTZIN FUNKTIO ON ESIMERKIN TERMODYNAAMISETTA POTENTIAALEISTA, TIILIFUNKTIOISTA, JOILLIS TIETYISSÄ OLOSUHTOISSA PÄTEE:

- SAAVUTTAÄÄRÄARVONSA TERMODYNAAMISETTA TASAPAINOSSA (F MINIMOITUU, KUUN V, T VAKIOITA JA SYSTEMMIÄN SUURUUTTA)
- MUUTOS KUUNAA TYÖTÄ, JOUN SYSTEMMIÄN ON MAHDOLLISTA TEHDÄ JA PALUUTAA TÄSMÄLLÖUN SAMAN SUURUISENA ULOS (F: SYSTEMMIÄN LÄMPÖKYLKYSSÄ)

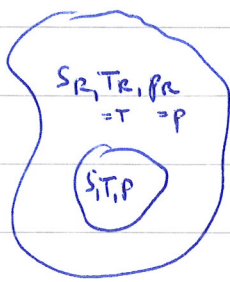
MIETI VIIMEISEN KONDAN VALOSSA, MITÄ PALUUTUMATTOMALLE PROSESSILLE VOIMASSA OLEVA ERYHTYMÄ  $dF < dW$  TÄRKOITTAÄ HYÖDYLLISEN TYÖN JA TOISALTA ENTROPIAN KUUNNAMA!

$$dW \geq dF$$

Funktio on Helmholtzin funktio, joka on määritelty kaavalla  $F = U - TS$ , missä U on sisäinen energia, T lämpötila ja S entropia. Tämä funktio on erityisen hyödyllinen isobaarisissa ja isotermeisissä prosesseissa, joissa lämpötila ja paine ovat vakioita.

5.2.1 GIBBSIN FUNKTIO G

TARUUSTOLLAN JÄLLEEN SYSTEEMIN JA YMPÄRISTÖN MUODOSTAMA ERISTETTYÄ KOKONaisuUTTA, MUTTA SITEN, ETTÄ NÄT YMPÄRISTÖ TOIMII SOUK LÄMPÖ- ETTÄ PAINELÄHTONÄ ("BAROSTATTINA") SYSTEEMILLE. NÄT SÄIS T = T<sub>R</sub> JA P = P<sub>R</sub>



dS<sub>R</sub> = dQ<sub>R</sub> / T

dU = dQ - PdV

⇒ dQ = dU + PdV = d(U + PV) = dH KUN PAINES ON VAKIO

KOKONAISENTROPIAN MUUTOS

dS<sub>TOT</sub> = dS - dH / T ≥ 0

⇒ -T dS<sub>TOT</sub> = dH - T dS ≤ 0 (VERTAA 5.1.2)

MÄÄRITELMÄN GIBBSIN FUNKTIO G = H - TS = U + PV - TS

NÄT SÄIS VAKIO-T, P - SYSTEEMILLÄ (SULJUTTU SYSTEEMI!)

dG ≤ 0

SPONTAANISSA PROSESSISSÄ

⇒ dS<sub>TOT</sub> ≥ 0

JA ERITYISESTI PÄÄTUNNALLISISSÄ PROSESSILLES dG = 0

Yleisesti: dG = dU + d(PV) - d(TS) JA JOS dU = TdS - PdV + fdX

⇒ dG = -SdT + VdP + fdX

SAMMO TERMODYNAAMISUT RELATIIVIT

(∂G / ∂T)<sub>P, X</sub> = -S

(∂G / ∂P)<sub>T, X</sub> = V

(∂G / ∂X)<sub>P, T</sub> = f

Suostulus systeemille, jossa  $p, T$  vaihtelevat - GIBBSIN

ei se  
varanto,  
vain soisin  
kolmas  
fysikaalinen  
systeemi

Funktion muutos kutua suuremman mahdollisen ympäristön

kuussa vaihdettavan hyödyllisen, ei-pdv - työn  $dW_{muu}$ :

$$dG = dH - Tds = dU + pdv - Tds$$

$$\leq \underbrace{dw + dq + pdv}_{-pdv + dW_{muu}} - T \left( \frac{dq}{T} \right)$$

$$-pdv + dW_{muu}$$

$$dq - Tds = dG \quad \frac{dq}{T} = ds$$

$$(dq - Tds) = dG \Leftrightarrow dG \leq dw$$



$$0 = \frac{dq}{T} - ds = ds$$

$$(ds)_{muu} = 0 \Rightarrow 0 = ds - \frac{dq}{T} = ds - ds = 0$$

$$2T - 1q + U = 2T - H = 0 \quad \text{muutoksen funktion}$$

(muutoksen funktion) muutos - funktion muutos

muutoksen funktion

$$0 = ds$$

muutoksen funktion

$$0 = ds \Rightarrow ds - \frac{dq}{T} = 0$$

$$pdv + vdg - dsT = dG \Rightarrow (1T)ds - (vq)ds + dU = dG$$

$$pdv + vdg + dsT = dG$$

muutoksen funktion

$$T = \left( \frac{dG}{ds} \right)$$

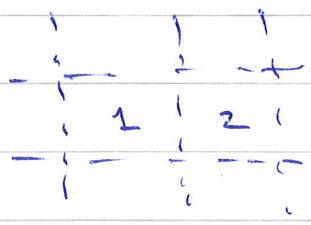
$$V = \left( \frac{dG}{dp} \right)$$

$$-S = \left( \frac{dG}{dT} \right)$$



### 5.2.3 KEMIAALLINEN POTENTIAALI $\mu$

PAIKKAAN TAKUINEN TERMOODYNAMINEN TASAPAINON EHTOIKIN, MUTTA SELITÄMÄN NÄT OSASYSTEEMIN 1 JA 2 VÄLILLÄ AINON VAIHTO  $dn$ .



$$dS_i = \left( \frac{\partial S_i}{\partial U_i} \right)_{V_i, n_i} dU_i + \left( \frac{\partial S_i}{\partial V_i} \right)_{U_i, n_i} dV_i + \left( \frac{\partial S_i}{\partial n_i} \right)_{U_i, V_i} dn_i$$

↑  
TÄMÄ SIISS  
ON UUSI  
TORN!

$$\dots \text{ (vrt. 5.1.1) } \quad dS_{TOT} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 + \left[ \left( \frac{\partial S_1}{\partial n_1} \right)_{U_1, V_1} - \left( \frac{\partial S_2}{\partial n_2} \right)_{U_2, V_2} \right] dn_1 = 0$$

KEMIAALLISEN TASAPAINON EHDOKSI SAADAN SIIS, ETTÄ  
KONJUGAATIONSENTROPIAN ARVO EI MUUTU HIUKKUSTEN VAIHDOSTA.

MÄÄRITELMÄN KEMIAALLINEN POTENTIAALI:  $\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U, V}$

JOLLOIN JOLLOIN YHDEN HIUKKUSTYYPIN YKSIYKÖISYYSKÄLLE SYSTEEMILLÄ VOIDAN MERKITTÄÄ  $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn$

$$\Leftrightarrow dU = T dS - P dV - \mu dn$$

VOimme TÄSTÄ HELPOSTI YLEISTÄÄ MUODON 1. LAUSEKKEELLE, JOSKA HUOMIOI UUSIEN MAHDOLLISTEN TYÖN LAJUT JA ERI HIUKKUSTYYPIT

$$dU = T dS - P dV + \underbrace{\sum_i f_i dx_i}_{\text{uusi muu työ}} + \underbrace{\sum_j \mu_j dn_j}_{\text{uusi hiukkustyytit } j}$$