

# 20 Termodynamiikan 2. pääsääntö

---

20-1 Termodynaamisten prosessien suunta

20-2 Lämpövoimakoneet

20-3 Polttomoottorit

20-4 Jäähdytyskoneet

20-5 Termodynamiikan toinen pääsääntö

20-6 Carnot'n kiertoprosessi

20-7 Entropia

20-8 Entropian mikroskooppinen selitys

---

# Johdanto

---

Luvussa 20 tarkastellaan miksi lämpöä ei voi muuttaa kokonaan työksi ja miksi lämpö ei virtaa kylmemmästä kuumempaan kappaleeseen. Miksi kitka voi pysäyttää kappaleen ja muuntaa mekaanisen energian lämmöksi, mutta ei päinvastoin?

Selitys liittyy termodynaamisten prosessien suuntaan ja sitä kutsutaan termodynamiikan 2. pääsäännöksi.

Lisäksi luvussa määritellään *entropia* (entropy), joka on systeemin epäjärjestyksen mitta.

---

# Palautumattomat prosessit

---

Luonnossa kaikki prosessit ovat *palautumattomia* eli *irreversiibeilejä* (irreversible). Tällaiset prosessit tapahtuvat spontaanisti vain toiseen suuntaan. Irreversiibeileissä prosesseissa termodynaamiset systeemit ovat epätasapainossa.

Esimerkkejä irreversiibeileistä prosesseista ovat lämmön johtuminen kuumemmasta kappaleesta kylmempään, kaasun vapaa laajeneminen, nesteiden sekoittuminen, jne.

---

## Palautuva prosessi

---

Prosessi, jonka suunta voi olla yhtä hyvin myös toiseen suuntaan, on *palautuva* eli *reversiibeli* (reversible) prosessi. Systemi on aina hyvin lähellä tasapainotilaa eli *kvasitasapainossa* (quasi equilibrium). Todellisessa tasapainotilassa systeemin tila ei muuttuisi.

Luonnon prosessit pyrkivät suuntaan, jossa epäjärjestys lisääntyy. Esimerkiksi kappaleen kineettinen energia on järjestäytynyttä, mutta lämpöliike satunnaista liikettä. Tällöin epäjärjestys lisääntyy, kun työ muuttuu lämmöksi.

---

# Lämpövoimakoneet

---

Konetta, joka muuttaa lämpöä edes osittain mekaaniseksi työksi, sanotaan *lämpövoimakoneeksi*. Yksinkertaisin analysoitava on sellainen kone, jonka termodynaaminen prosessi on kiertoprosessi eli systeemi palautuu alkutilaansa. Kaikki lämpövoimakoneet absorboivat lämpöä lämmönlähteestä (korkea  $T$ ) jossain prosessivaiheessa. Osa tästä energiasta muunnetaan työksi ja osa poistetaan matalammassa lämpötilassa. Koska kiertoprosessissa  $U_2 = U_1$ , niin

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0 = Q - W \Rightarrow Q = W .$$

---

# Lämpösäiliö

---

Lämpövoimakonetta kuvataan usein systeemillä, joka vuorovaikuttaa kahden *lämpösäiliön* kanssa, joista toinen on korkeammassa  $T_H$  ja toinen matalammassa lämpötilassa  $T_C$ . Lämpösäiliöt ovat massiivisia suhteessa siirtyvän lämmön määrään, joten niiden lämpötila ei muutu prosessissa.

---

## Terminen hyötysuhde

Yhden syklin aikana lämpövoimakoneeseen virtaa lämpömäärä  $Q_H$  ( $>0$ ) kuumemmasta säiliöstä, lämpömäärä  $Q_C$  ( $<0$ ) virtaa koneesta kylmempään säiliöön ja prosessi tekee työn  $W$  ( $>0$ ). Ensimmäisestä pääsäännöstä saadaan

$$W = Q = Q_H + Q_C = |Q_H| - |Q_C| ,$$

missä  $Q_C$  ei voi olla nolla. Lämpövoimakoneen *terminen hyötysuhde* (thermal efficiency) on

$$e = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H + Q_C}{Q_H} = 1 + \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \left| \frac{Q_C}{Q_H} \right| .$$

## Otto-moottori

---

Tarkastellaan nelitahtisen Otto-moottorin hyötysuhdetta. Moottorin käyntivaiheet ovat 1. imuvaihe, 2. puristusvaihe, 3. työvaihe ja 4. poistovaihe. Imuvaiheessa sylinteriin syötetään polttoaineen ja ilman seosta. Puristusvaiheessa kaasuseoksen tilavuus supistuu *puristussuhteen* (compression ratio) verran (adiabaattinen prosessi ab). Polttoaineen palamisesta saadaan lämpömäärä  $Q_H$ , jolloin  $p$  ja  $T$  kasvavat (isokoorinen prosessi bc). Työvaiheessa kaasu laajenee (adiabaattinen prosessi cd). Isokoorinen prosessi da kuvaa kuumen kaasun korvaamista kylmällä.

---



## Otto-moottorin hyötysuhde

Otto-moottorin toimintaa kuvaava sykli ei ota huomioon kitkaa, turbulenssia, lämmönjohtumista sylinterin seiniin, polttoaineen osittaista palamista jne. Isokoorisissa prosesseissa  $W = 0 \Rightarrow Q = \Delta U$  eli

$$\begin{cases} Q_H = nC_V (T_c - T_b), & \text{prosessi bc} \\ Q_C = nC_V (T_a - T_d), & \text{prosessi da} \end{cases}.$$

Lasketaan hyötysuhde

$$e = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H + Q_C}{Q_H} = \frac{T_c - T_b + T_a - T_d}{T_c - T_b}.$$

## Adiabaattiset prosessit

Lasketaan lämpötilojen yhteys adiabaattisten prosessien avulla,  $TV^{\gamma-1} = \text{vakio}$  eli

$$\begin{cases} T_a V_a^{\gamma-1} = T_b V_b^{\gamma-1} \\ T_c V_c^{\gamma-1} = T_d V_d^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T_b = T_a (V_a/V_b)^{\gamma-1} = T_a r^{\gamma-1} \\ T_c = T_d (V_d/V_c)^{\gamma-1} = T_d r^{\gamma-1} \end{cases}$$

joten hyötysuhde on

$$e = \frac{(T_d - T_a)(r^{\gamma-1} - 1)}{(T_d - T_a)r^{\gamma-1}} = 1 - r^{1-\gamma} .$$

Jos  $r = 8$  ja  $\gamma = 1,4$ , niin  $e = 56\%$ . Todellisuudessa  $e \approx 20\%$ .

# Diesel-moottori

---

Puristussuhdetta ei voi nostaa rajattomasti, koska polttoaineseos syttyy tällöin itsekseen.

Diesel-moottorissa imuvaiheessa sylinteriin syötetään vain ilmaa, jolloin puristussuhde voi olla suurempi (15–20). Kun polttoaine ruiskutetaan suoraan sylinteriin, se syttyy itsestään ilman sytytyskipinää. Ideaalinen Diesel-sykli poikkeaa Otto-syklistä siten, että prosessi  $bc$  on isobaarinen. Teoreettinen hyötysuhde voi olla jopa 70%.

---

# Jäähdytyskoneet

---

*Jäähdytyskoneeksi* (refrigerator) sanotaan konetta, joka toimii päinvastoin kuin lämpövoimakone. Jäähdytyskone ottaa lämpöä kylmemmästä lämpösäiliöstä ja luovuttaa sen kuumempaan säiliöön. Tämä ei onnistu itsestään, vaan nyt operoivaan systeemiin on tehtävä työtä, jotta lämpöä siirtyisi. Jäähdytyskoneen vastaanottama lämpömäärä on positiivinen,  $Q_C > 0$ , ja sen luovuttama negatiivinen,  $Q_H < 0$ . Koneeseen tehtävä työ on merkiltään negatiivinen  $W < 0$ .

---

# Jäähdytyskoneen tehokkuus

---

Koska kiertoprosessin  $\Delta U = 0$ , niin termodynamiikan ensimmäisen pääsäännön  $dU = dQ - dW$  mukaan jäähdytyskoneessa

$$Q_H + Q_C = W \quad \Rightarrow \quad -Q_H = Q_C - W$$
$$\Rightarrow \quad |Q_H| = |Q_C| + |W| .$$

Kuinka määritellään jäähdytyskoneen prosessin tehokkuus? Jäähdytyskoneesta halutaan mahdollisimman suuri  $Q_C$  mahdollisimman pienellä työllä  $W$ .

---

# Tehokerroin

---

Määritellään jäädytyskoneen *tehokerroin* (coefficient of performance)

$$K = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|} .$$

Tarkastellaan tyypillistä jäädytyskoneen kiertoprosessia. Käytännössä jäädytyskoneessa kierrätetään jäädytysainetta, joka suorittaa seuraavat vaiheet.

---

# Jäähdytysprosessi

---

1. Aluksi jäähdytysainetta puristetaan kompressorissa suurempaan paineeseen, jolloin myös  $T$  nousee (likimäärin adiabaattinen prosessi).
  2. Jäähdytysaine luovuttaa lämpömäärän  $Q_H$  (koska  $T_H > T_S$ ) lauhdutinpuolella (condenser) jäähtyen samalla itse isobaarisesti.
  3. Jäähdytysaine laajenee adiabaattisesti paisuntaventtiilin (expansion valve) kautta höyrystyspuolelle (evaporator) jäähtyen samalla itse.
  4. Jäähdytysaine vastaanottaa lämpömäärän  $Q_C$  (koska  $T_C < T_S$ ) lämmiten samalla isobaarisesti.
-

## Lauhdutin ja höyrystin

---

Sekä lämmön luovutuksen (lauhduttimessa) että vastaanoton (höyrystimessä) pitäisi tapahtua vakiolämpötilassa, jotta ne olisivat mahdollisimman tehokkaita. Käytännössä molemmissa pyritään sellaiseen jäähdytinaineen paineeseen ja lämpötilaan, että jäähdytinaine olisi osittain kaasuna ja osittain nesteenä. Tällöin lämmön luovutus tiivistää ja vastaanotto höyrystää osan jäähdytinainetta.

---



# Lämpöpumppu

Jäähdytyskoneen tehokerroin voidaan lausua lämpövirran  $H = dQ/dt$  ja syöttötehon  $P = dW/dt$  avulla

$$K = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{H \Delta t}{P \Delta t} = \frac{H}{P} .$$

Jäähdytyskoneen kiertoprosessia voidaan myös käyttää lämmön tuottamiseen, jolloin puhutaan *lämpöpumpusta* (heat pump). Lämpöpumpun halutaan tuottavan mahdollisimman paljon lämpöä  $Q_H$  korkeamman lämpötilan lämpösäiliöön. Lämpöpumpun tehokertoimena voidaan siis pitää suuretta  $|Q_H|/|W|$ .

# Termodynamiikan toinen pääsääntö

---

*Termodynamiikan toinen pääsääntö:* mikään systeemi ei voi suorittaa kiertoprosessia, jossa absorboitu lämpö muuttuisi kokonaan mekaaniseksi työksi. Eli ei voi olla olemassa lämpövoimakonetta, jonka hyötysuhde olisi 100%.

Toinen pääsääntö voidaan muotoilla myös seuraavasti: mikään prosessi ei voi pelkästään siirtää lämpöä kylmemmästä kappaleesta kuumempaan.

Molemmat muodot ovat ekvivalentteja. Toisen rikkominen johtaa välittömästi myös toisen rikkoutumiseen.

---

# Ideaalinen lämpövoimakone

---

Millainen on ideaalinen lämpövoimakone? Koska lämmön johtuminen kuumemmasta kappaleesta kylmempään on irreversiibeli prosessi, tulee ideaalisen lämpövoimakoneen lämmönvaihdon tapahtua isotermisesti. Koneen lämpötila on siis  $T_H$ , kun se ottaa vastaan lämpöä ja  $T_C$ , kun se luovuttaa lämpöä. Näiden lämpötilojen välillä systeemin täytyy kulkea adiabaattisten prosessien kautta, jotta lämpöä ei hukattaisi.

---

## Carnot'n kiertoprosessi

Lasketaan hyötysuhde ideaalikaasun Carnot-syklille. Koska sisäenergia riippuu vain lämpötilasta, on isotermisissä prosesseissa  $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = W$ , joten

$$Q_H = W_{ab} = \int_{V_a}^{V_b} p dV = nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a} \quad \text{ja}$$

$$Q_C = W_{cd} = nRT_C \ln \frac{V_d}{V_c} \quad (< 0) .$$

# Hyötysuhde

Adiabaattisista prosesseista ( $TV^{\gamma-1} = \text{vakio}$ ) saadaan

$$\begin{cases} T_H V_b^{\gamma-1} = T_C V_c^{\gamma-1} \\ T_H V_a^{\gamma-1} = T_C V_d^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \left( \frac{V_b}{V_a} \right)^{\gamma-1} = \left( \frac{V_c}{V_d} \right)^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow V_b/V_a = V_c/V_d .$$

Hyötysuhde on

$$e = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H + Q_C}{Q_H} = \frac{T_H \ln(V_b/V_a) + T_C \ln(V_d/V_c)}{T_H \ln(V_b/V_a)} =$$

$$\Rightarrow e = \frac{T_H - T_C}{T_H} .$$

## Carnot'n jäädytin

---

Suorittamalla Carnot'n kiertoprosessi toiseen suuntaan, saadaan Carnot'n jäädytin, jonka tehokerroin on

$$K = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|} = \frac{T_C}{T_H - T_C}$$

Mikään lämpövoimakone ei voi olla tehokkaampi kuin Carnot-kone. Jos olisi, niin yhdistämällä tällainen kone ja Carnot'n jäädytin voitaisiin lämpöä muuntaa suoraan työksi, mikä on toisen pääsäännön vastaista.

---

# Absoluuttinen kone

---

Vastaavasti voidaan osoittaa, että ei voi olla olemassa Carnot'n jäähdytintä tehokkaampaa jäähdytintä. Lisäksi Carnot'n kiertoprosessin hyötysuhde ei riipu väliaineesta, jota käytetään.

Todellisissa koneissa  $T_H$  on pyrittävä saamaan mahdollisimman suureksi ja  $T_C$  mahdollisimman pieneksi.

---

## Kelvin-asteikko

Koska Carnot'n prosessin hyötysuhde ei riipu väliaineesta, voidaan lämpötila-asteikko määritellä sen mukaan. Hyötysuhde oli

$$e = \frac{Q_H + Q_C}{Q_H} = 1 + \frac{Q_C}{Q_H},$$

joten määritellään kahden lämpötilan suhde Carnot'n prosessin lämpömäärien suhteen avulla

$$\frac{T_C}{T_H} = \left| \frac{Q_C}{Q_H} \right| = -\frac{Q_C}{Q_H}.$$



# Termodynamiikan kolmas pääsääntö

---

Jotta lämpötila-asteikko olisi täydellinen, määritellään veden kolmoispisteen lämpötilaksi 273,16 K. Kelvin-asteikon nollapiste on absoluuttisessa nollapisteessä. Kelvin-asteikko ei riipu nyt minkään aineen ominaisuuksista, vaan on perustuu Carnot'n prosessiin ja termodynamiikan toiseen pääsääntöön.

Termodynamiikan kolmas pääsääntö sanoo, että absoluuttista nollapistettä ei voi saavuttaa äärellisellä määrällä termodynaamisia prosesseja.

---

## Systemin epäjärjestys

Termodynamiikan toinen pääsääntö ei ole tyypillinen fysiikan laki, koska siihen ei liity matemaattista kaavaa. Se voidaan kuitenkin esittää matemaattisesti, jos määritellään uusi käsite, entropia, joka kuvaa systeemin epäjärjestystä. Tarkastellaan ideaalikaasun isotermistä laajentumista,  $dU = 0 \Rightarrow$

$$dQ = dW = p dV = \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{dQ}{nRT} .$$

Systemin epäjärjestys on lisääntynyt, koska molekyylien paikka voi vaihdella laajemmalla alueella.

# Entropia

---

Tällöin  $dV/V$  ja siten myös  $dQ/T$  ovat mittoja systeemin epäjärjestykselle (sama lämpömäärä lisää molekyylien lämpöliikettä suhteellisesti enemmän kylmässä). Määritellään entropian muutos differentiaalisessa reversiibelissä prosessissa

$$dS = \frac{dQ}{T} .$$

Entropian muutos äärellisessä prosessissa on

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} .$$

---

## Esimerkki 20-1

YF Ex. 20-10. Vettä lämmitetään  $0^{\circ}\text{C}$ :eesta  $100^{\circ}\text{C}$ :een 1 kg. Laske entropian muutos.

$$dQ = mc dT, \text{ missä } c = 4190 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = mc \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \\ &= mc \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 1,31 \text{ kJ K}^{-1}. \end{aligned}$$

# Entropia isotermisessä prosessissa

---

Entropian määritelmä kertoo ainoastaan entropian muutoksen, ei entropian absoluuttiarvoa voi määrätä.

Isotermisessä prosessissa  $T = \text{vakio}$ , joten entropian muutos koko prosessissa on

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} .$$

## Entropia kiertoprosessissa

---

Koska entropia kuvaa systeemin tilan epäjärjestystä, täytyy sen olla funktio tilamuuttujien arvoista, eikä riipu prosessin polusta. Tästä seuraa suoraan, että koska reversiibelissä kiertoprosessissa systeemi palaa takaisin alkutilaansa, niin entropian muutos

$$\Delta S = 0 \quad \Rightarrow \quad \int \frac{dQ}{T} = 0 .$$

Entropian muutos voidaan laskea myös irreversiibelissä prosessissa, jos systeemin alku- ja lopputila tunnetaan. Entropian muutos voidaan laskea mitä tahansa kyseiset tilat yhdistävää reversiibeliä polkua pitkin.

---

## Toinen pääsääntö entropian avulla

---

Irreversiibelissä prosessissa entropian muutos on aina positiivinen. Termodynamiikan toinen pääsääntö voidaan lausua entropian avulla seuraavassa muodossa: kun otetaan huomioon kaikki termodynaamiseen prosessiin osallistuvat systeemit, niin kokonaisentropian muutos on

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{reversiibelissä } \Delta S = 0).$$

Adiabaattista, reversiibeliä prosessia kutsutaan myös isentrooppiseksi prosessiksi, koska entropian muutos on nolla.

---

## Esimerkki 20-2

---

YF Ex. 20-8. Termisesti eristetty säiliö on jaettu kahteen yhtä suureen osaan väliseinän avulla. Molempien osien tilavuus on  $V$ . Toisessa osassa on ideaalikaasua, jonka lämpötila on  $T$ , ja toinen on tyhjössä. Kun väliseinä rikotaan, kaasu pääsee laajenemaan. Mikä on entropian muutos, kun tasapainotila on saavutettu?

---



## Esimerkki 20-2 jatkuu

Vapaa laajeneminen on irreversiibeli prosessi. Entropian muutos voidaan laskea minkä tahansa reversiibelin prosessin avulla, joka toteuttaa ehdot:  $\Delta T = 0$  ja  $\Delta U = 0$ , ja jonka alku- ja lopputilat ovat samat kuin vapaassa laajenemisessa. Valitaan isoterminen prosessi.  $\Rightarrow Q = W = \int p dV \Rightarrow$

$$= \int_V^{2V} nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln 2.$$

Isotermisessä prosessissa  $\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln 2$

## Entropian mikrokooppinen tausta

---

Kineettisen molekyylimallin avulla laskettiin molekyyliysteemin sisäenergia. Myös entropia voidaan laskea mikrokooppisesta mallista lähtien. Tarkastellaan esimerkiksi 4 kolikkoa, jotka heitetään. Kolikkosysteemin *makroskooppinen tila* kertoo kuinka monta klaavaa heiton tulos on. Sen *mikroskooppinen tila* kertoo, mikä oli kunkin kolikon tulos. Makroskooppisia tiloja 4 kolikon systeemillä on 5 kpl, mutta mikrokooppisia tiloja  $2^4 = 16$  kpl.

---

## Entropia mikrokooppisten tilojen avulla

---

Kolikkosysteemin tiloista kaikista järjestäytynein on se, missä kaikki kolikot näyttävät samaa ja epäjärjestynein on se, missä puolet on klaavoja. Kaikille systeemeille pätee, että todennäköisin makroskooppinen tila on se, jota vastaa suurin määrä mikrokooppisia tiloja. Tässä tilassa systeemin entropia on kaikkein suurin. Olkoon  $w$  systeemin mikrokooppisten tilojen lukumäärä. Tällöin entropia on

$$S = k \ln w \quad (+ \text{vakio}) .$$

---

## Entropian muutos

---

Täysin järjestäytyneessä tilassa  $w = 1$ , joten entropia on  $S = 0$ . Entropia on aina positiivinen (tai nolla)  $\Delta S \geq 0$ .  
Systeemin entropian muutos, kun systeemi siirtyy makroskooppisesta tilasta 1 (mikrotiloja  $w_1$ ) tilaan 2 (mikrotiloja  $w_2$ ) on

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln w_2 - k \ln w_1 = k \ln \frac{w_2}{w_1} .$$

Termodynamiikan toisen säännön mikroskooppinen tulkinta on se, että suljettu systeemi ei voi spontaanisti siirtyä makroskooppiseen tilaan, jossa on vähemmän mikroskooppisia tiloja.

---