

# 18. LÄMPÖTILA, LÄMPÖ-LAAJENEMINEN JA IDEAALIKAASU

## Pääkohdat:

1. Celsius-, Fahrenheit- ja Kelvin-asteikot
2. Lämpötasapaino ja termodynamiikan 0. pääsääntö
3. Ideaalikaasun tilanyhtälö
4. Lämpölaajeneminen

Lämpöoppi eli **termodynamiikka** tarkastelee **lämpötilaan** ja **lämpöenergiaan** liittyviä luonnonilmiöitä sekä mekaanisen energian suhdetta näihin. Aineen ominaisuuksia ja tilaa kuvataan ns. **makroskooppisilla tilamuuttujilla (tai tilasuureilla)**, esim. lämpötila, paine, tilavuus, sisäinen energia jne., joiden välisiä riippuvuuksia termodynamiikka tarkastelee. Termodynamiikan tilasuureet määritellään aineen rakenteesta riippumattomasti, joten termodynamiikka on hyvin yleinen teoria. **Termodynamiikan 1. pääsääntö** on energian säilymislain laajennus ja **2. pääsääntö** määrää prosessien etenemissuunnan 1. pääsäännön sallimissa rajoissa.

**Kineettinen kaasuteoria** ja **statistinen mekaniikka** pyrkivät selittämään termodynamiikan ilmiöitä aineen rakenteeseen ja atomitason ilmiöihin perustuen.

## 18.1. Lämpötila

Lämpötila on aistittavissa tuntoaistilla, joskin melko epätarkasti. Luotettava tulos saadaan **mittamalla** jonkin kappaleen tai **aineen lämpötilasta riippuvaa ominaisuutta**, esim. pituus, tilavuus, kaasun paine, sähkövastus, jne. Valittua ainetta sanotaan **termometriseksi aineeksi** ja lämpötilasta riippuvaa ominaisuutta **termometriseksi ominaisuudeksi**. Ongelmaksi saattavat nyt kuitenkin tulla termometristen ominaisuuksien erilaiset suhteelliset muutokset eri lämpötila-alueilla.

Tavallisen **elohopealämpömittarin** toiminta perustuu elohopean lämpölaajenemiseen. Eräs erikoinen tapa kappaleen lämpötilan mittaamiseksi on sen lähettämän säteilyjakautuman määrittäminen.

## 18.2. Lämpötila-asteikot

Yksinkertaista lämpötila-asteikkoa varten tarvitaan valitun lämpötilasta riippuvan ilmiön tai ominaisuuden lisäksi kaksi kiinnitettyä **vertailupistettä**. A. Celsius valitsi vuonna 1742 lämpötila-asteikon vertailupisteiksi **veden jäätymis- ja kiehumislämpötilat** yhden ilmakehän paineessa, 1 atm. Celsius jakoi vertailupisteiden välin 100 asteeseen (°C) jonkin termometrisen ominaisuuden lineaarisella interpolaatiolla. Tämä on **Celsius-lämpötila-asteikko**.

Termometrisen aineen valinta vaikuttaa mitattuun lämpötilaan muissa kuin vertailulämpötiloissa.

**Fahrenheit-lämpötila-asteikossa** veden jäätymis- ja kiehumislämpötilojen väli on jaettu 180 asteeseen ( $^{\circ}\text{F}$ ). Muunnoskaavat Celsius-asteiden  $t_{\text{C}}$  ja Fahrenheit-asteiden  $t_{\text{F}}$  välillä ovat

$$t_{\text{F}} = 9/5 t_{\text{C}} + 32, \quad 0^{\circ}\text{C} = 32^{\circ}\text{F}, \quad 100^{\circ}\text{C} = 212^{\circ}\text{F}$$

$$t_{\text{C}} = 5/9 (t_{\text{F}} - 32), \quad 0^{\circ}\text{F} \approx -18^{\circ}\text{C}, \quad -40^{\circ}\text{F} = -40^{\circ}\text{C}.$$

### 18.3. Termodynamiikan nollas pääsääntö

Termodynaaminen **systemi** on ainemäärä, jota rajoittaa jokin (todellinen tai kuviteltu) rajapinta. Tietyn systeemin **ympäristö** koostuu niistä systeemeistä, joiden kanssa se voi vaihtaa energiaa. **Eristetty systemi** ei ole energianvaihdossa ympäristönsä kanssa. **Suljetun systeemin** ainemäärä ei muutu. Jos systemi ei ole suljettu, se on **avoin**.

Kuten alussa todettiin, tarkasteltavan **systeemin tila** määritellään sen (makroskooppisilla) **tilamuuttujilla**. Kuitenkin näin voidaan tehdä vain silloin, kun tilamuuttujilla on yksikäsitteinen arvo, joka kuvaa koko systeemiä. Esim. lämpötila ja paine ovat samat tarkasteltavan systeemin jokaisessa kohdassa. Tällöin systemi on **lämpötasapainossa** (tai termisessä tasapainossa).

Kun kaksi aluksi eristettyä systeemiä tuodaan **lämpökosketukseen** (eli termiseen kontaktiin) toistensa kanssa, asettuvat niiden tilamuuttujat (ehkä hitaasti) uusiin arvoihin. Tämän jälkeen näiden kahden systeemin sanotaan olevan **lämpötasapainossa keskenään** ja siten

**keskenään lämpötasapainossa olevien systeemien lämpötilat ovat samat.**

Muut tilamuuttujat sen sijaan voivat saada eri arvot näissä kahdessa tarkasteltavassa systeemissä.

Tarkastellaan nyt kolmea systeemiä A, B ja C, joista C on lämpötasapainossa sekä A:n että B:n kanssa. **Kokeellisesti voidaan todeta**, että tällöin myös A ja B ovat lämpötasapainossa keskenään. Tämä on **termodynamiikan 0. pääsääntö**:

**Kaksi systeemiä, jotka ovat lämpötasapainossa kolmannen kanssa, ovat lämpötasapainossa myös keskenään.**

Termodynamiikan 0. pääsääntö on välttämätön edellytys lämpötilan mittaamiselle.

### 18.4. Ideaalikaasun tilanyhtälö

Vuonna 1662 Robert Boyle totesi, että **vakio lämpötilassa** olevan kaasun **paine P ja tilavuus V ovat kääntäen verrannollisia**,  $V \propto 1/P$ , tai

$$PV = \text{vakio}.$$

Tämä on **Boylen laki**.

Vuoden 1800 tienoilla J. Charles ja J.L. Gay-Lussac toisistaan riippumattomasti huomasivat, että **vakio paineessa** kaasun tilavuuden muutos  $\Delta V$  on verrannollinen sen lämpötilan muutokseen  $\Delta t_{\text{C}}$ , eli  $\Delta V \propto \Delta t_{\text{C}}$ .

Myös **tilavuus ja lämpötila ovat suoraan verrannollisia**, kun lämpötila-asteikon nol-lakohta valitaan sopivasti,  $t_{\text{C}} = -273.15^{\circ}\text{C}$ .

Kun määritellään **Kelvin-lämpötila-asteikko** (K)

$$T = t_C + 273.15,$$

voidaan edellinen kaasun lämpötilan ja tilavuuden välinen riippuvuus kirjoittaa muotoon

$$V \propto T \quad \text{tai} \quad V/T = \text{vakio}.$$

Tämä on **Gay–Lussacin laki**.

Kelvin-lämpötila-asteikkoa sanotaan myös **absoluuttiseksi lämpötila-asteikoksi** ja lämpötilaa  $0 \text{ K} = -273.15^\circ\text{C}$  **absoluuttiseksi nollapisteeksi**. Celsius- ja Fahrenheit-asteikot ovat suhteellisia lämpötila-asteikkoja. Suhteellista Fahrenheit-asteikkoa vastaava absoluuttinen asteikko on **Rankine-lämpötila-asteikko**, jolle  $T_R = 9/5 T$ .

Gay–Lussac huomasi myös, että **vakio-tilavuudessa**

$$P \propto T.$$

Yhdistämällä nämä kolme havaintoa voidaan kirjoittaa

$$PV \propto T.$$

Edelleen, koska tietyssä paineessa ja lämpötilassa  $V \propto N$  (= kaasun atomien tai molekyylien lukumäärä), ja tietyssä tilavuudessa ja lämpötilassa  $P \propto N$ , voidaan päätellä ns. **ideaalikaasun tilanyhtälö**

$$PV = NkT. \quad (18.1)$$

Verrannollisuuskerroin

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

on nimeltään **Boltzmannin vakio**.

**Ainemäärän**  $n$  yksikkö SI-järjestelmässä on **mooli (mol)**. Se määritellään siten, että 1 mol ainetta sisältää yhtä monta atomia tai molekyyliä kuin sisältää atomeja 12 g  $^{12}\text{C}$ -isotooppia. Tätä lukumäärää sanotaan **Avogadron vakioksi**

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

joka on siis **hiukkasten lukumäärä moolissa**.

**Moolin massa**  $M$  ilmoittaa nimensä mukaisesti kuinka monta massayksikköä on yhdessä moolissa ainetta. Siten sen SI-yksikkö on **kg/mol**, mutta usein käytetään myös yksikköä g/mol. Siten  $^{12}\text{C}$ -isotoopin  $M = 12 \text{ g/mol}$  ja esim. hapen ( $\text{O}_2$ )  $M \approx 32 \text{ g/mol}$ .

Ideaalikaasun molekyylien lukumäärä on siten

$$N = n N_A.$$

Sijoittamalla tämä ideaalikaasun tilanyhtälöön (18.1) saadaan

$$PV = nRT, \quad (18.2)$$

missä

$$R = kN_A = 8.314 \text{ J/mol K}$$

on **yleinen kaasuvakio**.

Ideaalikaasun tilanyhtälö kuvaa erilaisten kaasujen PVT-riippuvuuksia pienissä paineissa (harvan kaasun tapauksessa) kohtuullisen hyvin.

**Esim. 18.1.** Laske yhden ideaalikaasumoolin tilavuus 1 atm paineessa.

**Esim. 18.2.** Auton renkaiden paine on 310 kPa, kun lämpötila on 10°C. Mikä on rengaspaine ajon jälkeen, kun renkaiden lämpötila on 30°C?

## 18.5. Vakiotilavuuden kaasulämpömittari

Lämpötilan mittaus ja lämpötila-asteikko voidaan määrittellä vakiotilavuuden kaasulämpömittarin ja **ideaalikaasun ominaisuuksien avulla**. Kaasun paine vakiotilavuudessa mitataan U-putkimanometrillä käyttäen pieniä kaasun paineita ja 0-paineeseen ekstrapoloiden.

**Vertailulämpötiloiksi** valitaan **absoluuttinen nollapiste** 0 K ja veden **kolmoispisteen lämpötila**  $T_{tr} = 273.16$  K. Veden kolmoispisteessä  $T = T_{tr} = 0.01$  °C,  $P = 610$  Pa = 4.58 mmHg, kun veden kaikki kolme olomuotoa ovat tasapainossa.

Kun suoritetaan paineen mittaus sekä tutkittavassa lämpötilassa (T ja P) että veden kolmoispisteessä ( $T_{tr}$  ja  $P_{tr}$ ), voidaan ideaalikaasun tilanyhtälön (18.2) mukaan kirjoittaa  $T / P = T_{tr} / P_{tr}$ , josta edelleen

$$T = P/P_{tr} 273.16 \text{ K.} \quad (18.3)$$

**Kun kaasun määrää mitta-**  
**rissa vähennetään**  $P_{tr} \rightarrow 0$ ,  
niin kaasusta riippumatta  
**se noudattaa yhä parem-**  
**min ideaalikaasun tilanyh-**  
**tälöä**. Tarkin lämpötilan  
määrittäminen saadaan **eks-**  
**trapoloimalla 0-paineeseen**

$$T = \lim_{P_{tr} \rightarrow 0} P/P_{tr} 273.16 \text{ K.} \quad (18.4)$$

Vakiotilavuuden kaasulämpömittaria voidaan käyttää "helpompikäyttöisten" lämpömittarien kalibrointiin.

## 18.6. Lämpölaajeneminen

Harvoja poikkeuksia lukuun ottamatta kaikki aineet laajenevat lämpötilan kasvaessa. Tällöin kaikki niiden mitat (pituus, tilavuus, ...) kasvavat. Jos **kiinteä kappale** on homogeenista ainetta, se **säilyttää muotonsa** lämpölaajenemisesta huolimatta.

Kiinteän kappaleen pituuden lämpölaajeneminen on suoraan verrannollinen kappaleen tarkasteltavaan pituuteen  $L_0$  ja lämpötilan muutokseen  $\Delta T$  eli

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T, \quad (18.5)$$

missä verrannollisuuskerroin  $\alpha$  on **pituuden lämpölaajenemis-**  
**kerroin**. Tästä voidaan ratkaista

$$\alpha = (\Delta L/L_0) / \Delta T, \quad (18.6)$$

joten pituuden lämpölaajenemiskerroin on pituuden suhteellinen muutos lämpötilayksikön muutosta kohti. Sen **yksikkö on  $K^{-1}$  tai  $^{\circ}C^{-1}$** .

Eri aineiden erilaiseen pituuden lämpölaajenemiseen perustuen voidaan konstruoida ns. **"bimetalli"lämpömittari**.

Kiinteiden aineiden, nesteiden ja kaasujen tilavuuden lämpölaajeneminen vakioaineessa on verrannollinen aineen tilavuuteen  $V_0$  sekä lämpötilan muutokseen  $\Delta T$  eli

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T, \quad (18.7)$$

missä verrannollisuuskerroin  $\beta$  on nyt **tilavuuden lämpölaajenemiskerroin**. Myös tilavuuden lämpölaajenemiskertoimen yksikkö on  $K^{-1}$  tai  $^{\circ}C^{-1}$ .

Sekä pituuden että tilavuuden lämpölaajenemiskertoimet riippuvat lämpötilasta. Tavallisin esimerkki on vesi.

Aineiden lämpölaajeneminen aiheutuu siitä, että atomien väliset vuorovaikutuspotentiaalit ovat epäsymmetrisiä.

| Eräiden aineiden lämpölaajenemiskertoimia ( $20^{\circ}C$ ) |                                  |                                 |
|---|----------------------------------|---------------------------------|
| Aine  | $\alpha (\times 10^{-6} K^{-1})$ | $\beta (\times 10^{-4} K^{-1})$ |
| Teräs   | 11.7                             |                                 |
| Alumiini  | 24                               |                                 |
| Betoni  | 12                               |                                 |
| Vesi  | –                                | 2.1                             |
| Alkoholi  | –                                | 11                              |

**Esim. 18.3.** Osoita, että kiinteän aineen lämpölaajenemiselle on voimassa  $\beta = 3\alpha$ .

# 19. TERMODYNAMIIKAN 1. PÄÄSÄÄNTÖ

## Pääkohdat:

1. Käsitteet lämpö(energia) ja sisäinen energia
2. Aineen ominaislämpö
3. Termodynamiikan 1. pääsääntö
4. Erilaisia prosesseja: kvasistaattinen, isobaarinen, isoterminen ja adiabaattinen
5. Lämmön siirtyminen: johtuminen, kuljetus ja säteily

**Lämpötila ja lämpö** eli **lämpöenergia** erotettiin eri käsitteiksi vasta 1700-luvulla (Joseph Black, v. 1760). Kun kaksi kappaletta saatetaan lämpökosketukseen, virtaa lämpöä kappaleesta toiseen kunnes molempien kappaleiden lämpötila on sama.

Aikaisemmin ajateltiin lämmön olevan näkymätöntä, massatonta ja säilyvää "nestettä" kaloria, jonka hiukkaset hylkivät toisiaan ja vetivät puoleensa muuta ainetta. Tämä selitti hyvin mm. lämpölaajenemisen, mutta ei esim. kitkan synnyttämää lämpöä.

Vanha ja käytöstä poistuva lämpöenergian yksikkö onkin kalori,  $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$ . Aikaisemmin se määriteltiin sellaiseksi lämpömääräksi, joka tarvitaan kohottamaan vesi-gramman lämpötila  $14.5^{\circ}C \rightarrow 15.5^{\circ}C$ .

## 19.1. Ominaislämpö

Jos kappaleen tai systeemin lämpötila nousee  $\Delta T$  verran, kun se absorboi lämpömäärän  $\Delta Q$ , on sen **lämpökapasiteetti**

$$C = \Delta Q / \Delta T.$$

**Lämpökapasiteetin SI-yksikkö on J/K.** Siten  $\Delta Q = C \Delta T$ .

Kappaleen lämpötilan kohottamiseen tarvittava lämpömäärä (eli  $C$ ) riippuu sekä sen materiaalista että massasta. Niinpä onkin käytännöllisempää kirjoittaa  $C = m c$  ja edelleen

$$\Delta Q = m c \Delta T, \quad (19.1)$$

missä  $c$  on kyseiselle aineelle ominainen ns. **ominaislämpökapasiteetti** tai **ominaislämpö** (engl. specific heat). Ominaislämpö

$$c = (\Delta Q/m) / \Delta T \quad (19.2)$$

on siis aineen lämpötilan kohottamiseen tarvittava lämpömäärä massayksikköä kohti. Sen **SI-yksikkö on J/(kg K)**.

Jos aineen määrää tarkastellaan mooleina massan sijasta, niin voidaan kirjoittaa  $C = n C$  ja edelleen

$$\Delta Q = n C \Delta T, \quad (19.3)$$

missä  $C$  on kyseiselle aineelle ominainen ns. **moolinen ominaislämpökapasiteetti** tai **moolinen ominaislämpö** (engl. molar specific heat). Sen **SI-yksikkö on J/(mol K)**. Koska  $n = m/M$  ja  $mc = nC$ , missä  $M$  on moolin massa,

$$C = M c. \quad (19.4)$$

Aineen ominaislämpö **riippuu** sen **lämpötilasta** ja on tyypillisesti hyvin **erilainen aineen eri olomuodoissa**. Lisäksi ominaislämpö riippuu siitä tapahtuuko systeemin lämpötilan muutos esim. **vakiopaineessa** ( $c_p$ ) **vai vakiotilavuudessa** ( $c_v$ ). Nesteille ja kiinteille aineille näiden ero ei yleensä ole kovin suuri ja tavallisesti käytetään vakio-paineen ominaislämpöä  $c_p$ .

| Eräiden aineiden ominaislämpöjä (20°C ja 1 atm) |               |                |
|---|---------------|----------------|
| Aine  | $c$ (J / kgK) | $C$ (J / molK) |
| Alumiini  | 900           | 24.3           |
| Kupari  | 385           | 24.4           |
| Kulta   | 130           | 25.6           |
| Teräs/rauta                                     | 450           | 25.0           |
| Lyijy   | 130           | 26.8           |
| Elohopea  | 140           | 28.0           |
| Vesi  | 4190          | 75.4           |
| Jää (-10°C)                                     | 2100          | 38.0           |

## Ominaislämmön määrittäminen

voidaan tehdä ns. **sekoitusmenetelmällä**, jolloin tutkittava kappale tai aine ( $m_1$ ) asetetaan lämpökotoketukseen tunnetun aineen ( $m_2$  ja  $c_2$ ) kanssa. Tutkittava kappale tai aine ja tunnettu neste voidaan esim. sekoittaa ns. **kalorimetrissä**, joka on ympäristöstään lämpöeristetty astia.

**Energian säilymisen vuoksi** on nyt voimassa

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0. \quad (19.5)$$

Jos tutkittavan ja tunnetun aineen alkulämpötilat olivat aluksi  $T_1$  ja  $T_2$  sekä yhteinen loppulämpötila  $T_f$ , voidaan energian säilyminen kirjoittaa yhtälön (19.1) avulla muotoon

$$m_1 c_1 \Delta T_1 + m_2 c_2 \Delta T_2 = 0, \quad (19.6)$$

missä  $\Delta T_1 = T_f - T_1$  ja  $\Delta T_2 = T_f - T_2$ . Näistä lämpötilan muutoksista toinen on positiivinen ja toinen negatiivinen. Yhtälöstä (19.6) voidaan nyt tuntematon  $c_1$  ratkaista.

Kalorimetrissä käytetty tunnettu aine on tavallisesti vettä. Käytännön mittauksissa on vielä otettava huomioon se kalorimetrin lämpökapasiteetti, joka osallistuu energian vaihtoon. Tätä kuvataan tavallisesti ns. **kalorimetrin vesiarvolla**. Se on sen vesimäärän massa, jolla on yhtäsuuri lämpökapasiteetti kuin kalorimetrillä.

Paitsi ominaislämpöjen määrittämiseen kalorimetriä käytetään kemiallisten reaktioiden vapauttamien tai sitomien lämpö-  
määrien mittaamiseen.

**Esim. 19.1.** Teräspallon ( $m_1 = 80\text{g}$ ) lämpötila on aluksi  $T_1 = 200^\circ\text{C}$ . Se upotetaan kupariastiassa ( $m_3 = 100\text{g}$ ) olevaan veteen ( $m_2 = 250\text{g}$ ), jonka lämpötila on aluksi  $T_2 = 20^\circ\text{C}$ . Mikä tulee yhteiseksi loppulämpötilaksi?

## 19.2. Faasinmuutoslämpö

Faasinmuutokset tapahtuvat tavallisesti tietyssä lämpötilassa, jossa aineen kaksi olomuotoa (faasia) ovat tasapainossa, ja muutoksen suunta määräytyy sen mukaan tuodaanko systeemiin lämpöä vai viedäänkö sitä pois. Tällöin siis systeemiin voidaan tuoda (tai viedä) lämpöä siten, että sen lämpötila ei muutu.

Määritellään, että **faasinmuutoslämpö** eli **latentti lämpö** on se lämpömäärä massayksikköä (tai moolia) kohti  $L$ , joka tarvitaan aineen isotermiseen olomuodon muutokseen. Tällöin

$$\Delta Q = m L. \quad (19.7)$$

Faasinmuutoslämmön **SI-yksiköksi tulee J/kg**.

Faasinmuutoslämpöjä ovat **sulamislämpö**  $L_f$  (engl. latent heat of fusion), **höyrystymislämpö**  $L_v$  (engl. latent heat of vaporization) ja **sublimoitumislämpö**  $L_s$  (engl. latent heat of sublimation).

Yleisemmin, faasinmuutoksia voi tapahtua myös muissa lämpötiloissa, joihin liittyvät latentit lämmöt yleensä poikkeavat vähän edellä määritellyistä. Faasinmuutoslämpö on **seurausta molekyylien välisten sidosten tai vuorovaikutusten muutoksista olomuodon muutoksen seurauksena**.

| Eräiden aineiden faasinmuutoslämpöjä (1 atm) |                  |                             |                  |                             |
|--|------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|
| Aine   | Sulamispiste     | $L_f$                       | Kiehumispiste    | $L_v$                       |
|  | $^\circ\text{C}$ | $(\times 10^3 \text{J/kg})$ | $^\circ\text{C}$ | $(\times 10^3 \text{J/kg})$ |
| Alumiini                                     | 660              | 24.5                        | 2450             | 11 390                      |
| Kupari                                       | 1083             | 134                         | 1187             | 5 065                       |
| Kulta  | 1063             | 64.5                        | 2660             | 1 580                       |
| Lyijy  | 327              | 24.5                        | 1750             | 870                         |
| Vesi   | 0                | 334                         | 100              | 2 260                       |

## 19.3. Lämmön ja mekaanisen energian ekvivalenssi

Systeemin lämpötila kohoaa, kun siihen tuodaan lämpöä tai tehdään työtä. Siten **lämpö ja työ ovat tällä tavoin ekvivalentteja**. Jo v. 1840 J.R. Mayer ja J.P. Joule toisistaan riippumatta määrittivät muunnoskerroimen mekaanisen työn ja lämmön välille. Vakiopaineessa olevan kaasun lämpötilan kohottamiseksi tarvitaan enemmän lämpöä kuin yhtäsuureen lämpötilan kohottamiseen vakioilavuudessa. Tämä aiheutuu siitä, että vakiopaineessa kaasu laajenee ja tekee työtä lämpötilan kohotessa, mikä myös on eräs lämmön ja mekaanisen energian ekvivalenssin ilmentymä.

Siten **lämpö on eräs energian ilmenemismuodoista**, jonka avulla voidaan laajentaa energian säilymlakia. **Lämpö on lämpötilaeron vuoksi siirtyvää energiaa kappaleesta toiseen**.

Sekä lämpö että työ ovat tavallaan kappaleiden välisiin energian siirtoprosesseihin liittyviä "dynaamisia" energian muotoja.

## 19.4. Tilavuuden muutokseen liittyvä työ

Tarkastellaan seuraavassa systeemin ja sen ympäristön välistä energian vaihtoa, joka on seurausta systeemin tilavuuden muutokseen liittyvästä työstä. **Lämpösäiliöllä** tarkoitetaan systeemin sellaista ympäristöä, jonka lämpötila ei muutu sen ollessa lämmönvaihdossa systeemin kanssa (se on esim. niin suuri). Systeemin sanotaan olevan **lämpökylvyssä**, kun se on lämpökosketuksessa lämpösäiliön kanssa. **Kvasistaattinen** prosessi on sellainen (niin hidas), että systeemi on koko ajan tasapainossa.

Kun sylinteriin suljettu **kaasu laajenee kvasistaattisesti** siten, että mäntä liikkuu matkan  $dx$ , on sen tekemä työ  $dW = F dx$ , missä  $F = PA$ , kun  $A$  on männän pinta-ala. Siten

$$dW = P dV,$$

kun  $dV = A dx$ . Tilavuuden muutokseen  $V_i \rightarrow V_f$  liittyvä työ on siten

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV. \quad (19.8)$$

Jos tilavuus pienenee on kaasun tekemä työ negatiivinen eli ympäristö on tehnyt kaasuun työtä.

Huomaa, että **tehty työ riippuu kaikista tiloista alku- ja lopputilojen välillä** (vrt. konservatiivisen voiman tekemä työ, joka ei riipu tiestä). Tarkastellaan seuraavassa erilaisia teitä alku- ja lopputilojen välillä.

### Isobaarinen työ

Isobaarisessa laajenemisessa tai kokoonpuristumisessa systeemin **paine säilyy vakiona**, joten  $W = \int P dV = P \int dV$ , ja

$$W = P (V_f - V_i).$$

Kaasun paine voidaan pitää vakiona sopivalla lämmönvaihdolla systeemin ja ympäristön välillä.

### Isoterminen työ

Ideaalikaasun **lämpötilan säilyessä vakiona** voidaan tilanyhtälöstä ratkaista  $P = nRT / V$  ja sitten kirjoittaa

$$W = \int P dV = nRT \int dV/V = nRT \ln(V_f/V_i),$$

missä  $V_i$  ja  $V_f$  ovat systeemin alku- ja lopputilavuudet.

Ideaalikaasun isotermisessä ja **vapaassa laajenemisessa** systeemin alku- ja lopputilat voivat olla täsmälleen samat, vaikka laajenemisprosessit ovat hyvin erilaiset.

**Esim. 19.3.** 3 moolia heliumia on aluksi  $20^\circ\text{C}$  lämpötilassa ja 1.0 atm paineessa ja laajenee sitten kaksinkertaiseen tilavuuteen. Mikä on kaasun tekemä työ, jos laajeneminen on (a) isobaarinen tai (b) isoterminen?



## 19.5. Termodynamiikan 1. pääsääntö

Tarkastellaan kaasua, joka siirtyy kvasistaattisesti tilasta ( $P_i, V_i, T_i$ ) tilaan ( $P_f, V_f, T_f$ ) useita eri teitä pitkin, ja määritetään kaasun tekemä työ  $W$  ja kaasuun tuotu lämpöenergia  $Q$  jokaisella tiellä. Vaikka  $W$  ja  $Q$  riippuvatkin tiestä, niiden erotus, kaasun sisäisen energian muutos

$$\Delta U = Q - W \quad (19.9)$$

ei riipu tiestä. Se riippuu vain alku- ja lopputilasta, ja on sama kaikille prosesseille (ei ainoastaan kvasistaattisille prosesseille). Tämä on termodynamiikan 1. pääsääntö, energian säilymislain laajennus termodynamiikkaan.

Termodynamiikan 1. pääsääntö määrittelee siis tilamuuttujan sisäinen energia  $U$  kahden muun suureen avulla, jotka eivät ole tilamuuttujia, tai kääntäen, se määrittelee lämmön suureiden työ ja sisäinen energia avulla. Sisäinen energia on systeemin aineen molekyylien liike- ja potentiaalienergiaa, joita kutsutaan termiseksi energiaksi, mutta siihen voidaan lukea mukaan myös kaikki muut systeemiin mahdollisesti varastoituneet energiamuodot: sähköinen, magneettinen, mekaaninen, kemiallinen, jne.

Huomaa, että 1. pääsääntö koskee kuitenkin vain sisäisen energian muutosta  $\Delta U$ .

Huomaa myös käsitteiden lämpö ja termisen energia ero. Lämpö (tai työ) on se, joka aiheuttaa systeemin termisen energian muutoksen, tai täsmällisemmin, sisäisen energian muutoksen.

## 19.6. 1. pääsäännön sovellutuksia

### (a) Eristetty systeemi

Jos systeemillä ei ole lämmön vaihtoa ympäristön kanssa eikä se tee työtä, niin  $Q = W = 0$  ja 1. pääsäännön mukaan

$$\Delta U = 0 \quad \text{eli} \quad U = \text{vakio.}$$

Eristetyn (engl. isolated) systeemin sisäinen energia säilyy siis vakiona.

### (b) Kiertoprosessi

Mekaanisten ja lämpökoneiden toiminta perustuu tavallisesti kiertoprosesseihin, jossa kone (tai systeemi) palaa jaksollisesti samaan tilaan. Tällöin aina jokaisen jakson jälkeen  $\Delta U = 0$ . Jos kone kuitenkin tekee työtä,  $W \neq 0$ , jokaisella jaksolla, 1. pääsäännön mukaan

$$Q = W.$$

Kiertoprosessissa siis systeemi muuttaa lämpöä työksi tai päinvastoin.

### (c) Isokoorinen prosessi

Jos systeemin tilavuus säilyy vakiona,  $W = \int P dV = 0$  ja 1. pääsäännön mukaan

$$\Delta U = Q.$$

Isokoorisessa prosessissa siis lämpö lisää sisäistä energiaa.

### (d) Adiabaattinen prosessi

Jos systeemin prosessi on hyvin nopea tai systeemi on lämpöeristetty (engl. thermally insulated), niin lämmön vaihtoa ympäristön kanssa ei tapahdu,  $Q = 0$  ja 1. pääsäännön mukaan

$$\Delta U = -W. \quad (19.10)$$

Nyt sisäinen energia muuttuu työksi.

**(e) Adiabaattinen vapaa laajeneminen**

Kun **kaasu laajenee adiabaattisesti tyhjiöön**,  $Q = 0$  ja se ei tee työtä, joten  $W = 0$ . Tällöin 1. pääsäännön mukaan myös

$$\Delta U = 0.$$

Nyt siis **kaasun sisäinen energia ei muutu**.

Kaasun adiabaattista vapaata laajenemista ei voi ajatella kvasiostaattisena prosessina samoin kuin kohdan (d) adiabaattista prosessia. Kokeellisesti voidaan todeta, että **ideaalikaasun lämpötila ei muutu adiabaattisessa vapaassa laajenemisessa**. Siitä voidaan päätellä, että **ideaalikaasun sisäinen energia riippuu vain lämpötilasta**, mutta ei paineesta tai tilavuudesta.

Herkällä koejärjestelyllä voidaan todeta, että reaalikaasun lämpötila muuttuu hyvin vähän adiabaattisessa vapaassa laajenemisessa.

**Esim. 19.4.** Kaksi litraa vettä höyrystyy vakio­lämpötilassa  $100^\circ\text{C}$  ja -paineessa  $1.0\text{ atm}$ . Mikä on veden sisäisen energian muutos, kun em. höyryn tiheys  $\rho_s = 0.60\text{ kg/m}^3$  ja veden höyrystymislämpö  $L_v = 2.26 \times 10^6\text{ J/kg}$ ?

**19.7. Ideaalikaasun ominaislämpö**

Kuten aikaisemmin jo todettiin, on kaasuun tuotava lämpötilan nostamiseksi (tietyn  $\Delta T$  verran) enemmän lämpöä silloin kun prosessi on isobaarinen kuin isokoorisessa tapauksessa. Tämä johtuu siitä, että edellisessä tapauksessa kaasu tekee työtä ulkoista painetta vastaan. **Tarkastellaan** nyt näitä prosesseja vastaavia **ideaalikaasun ominaislämpökapasiteetteja**.

Kun kaasua on  $n$  moolia tarvitaan lämpöä **isokoorisessa** tapauksessa

$$Q_V = n C_V \Delta T \quad (19.11)$$

verran, missä  $C_V$  on molaarinen **ominaislämpö vakio­tilavuudessa**. Koska nyt 1. pääsäännön mukaan  $W = 0$ ,  $\Delta U = Q_V$  ja

$$\Delta U = n C_V \Delta T, \quad (19.12)$$

mikäli faasinmuutoksia ei tapahdu ja  $C_V$  säilyy vakiona. Toisaalta koska **ideaalikaasun sisäinen energia riippuu vain kaasun lämpötilasta**, pätee (19.12) myös mille tahansa muullekin prosessille.

Samana kaasun **isobaarisessa** lämpenemisessä

$$Q_P = n C_P \Delta T, \quad (19.13)$$

missä nyt  $C_P$  on kaasun molaarinen **ominaislämpö vakio­paineessa**. Nyt 1. pääsäännön mukaan  $\Delta U = Q - W$ , joten

$$n C_P \Delta T = \Delta U + W, \quad (19.14)$$

ja koska  $W = P \Delta V$ ,

$$n C_P \Delta T = n C_V \Delta T + P \Delta V.$$

Lämpötilan muuttuessa vakio­paineessa sadaan tilanyhtälöstä  $PV = nRT$  relaatio  $P \Delta V = nR \Delta T$ , joten  $n C_P \Delta T = n C_V \Delta T + nR \Delta T$  ja edelleen

$$\boxed{C_P - C_V = R.} \quad (19.15)$$

### Adiabaattinen kvasistaattinen prosessi

Tarkastellaan nyt **lämpöeristetyn ideaalikaasun** laajenemista. Tilavuuden muutosta  $dV$  vastaa kaasun tekemä työ  $dW = P dV$  ja lämpötilan muutos  $dT$  sekä  $dQ = 0$ . Yhtälön (19.12) mukaan nyt  $dU = n C_V dT$  ja 1. pääsäännöstä  $dU = dQ - dW$  seuraa

$$n C_V dT = -P dV. \quad (19.16)$$

Tilanyhtälöstä  $PV = nRT$  saadaan differentioimalla

$$P dV + V dP = nR dT,$$

johon voidaan sijoittaa yhtälöstä (19.16)  $n dT = -P/C_V dV$ , jolloin saadaan

$$P (C_V + R) dV + C_V V dP = 0.$$

Jakamalla tämä termillä  $C_V PV$ , merkitsemällä  $C_V + R = C_P$  ja

$$\gamma = C_P / C_V$$

saadaan

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0.$$

Integroimalla tämä yhtälö saadaan

$$\gamma \ln V + \ln P = \text{vakio} \quad \text{eli} \quad \ln(V^\gamma P) = \text{vakio}.$$

Tästä voidaan vielä päätellä, että **ideaalikaasun kvasistaattisessa adiabaattisessa prosessissa**

$$P V^\gamma = \text{vakio}. \quad (19.17)$$

**Adiabaattisessa laajenemisessa kaasu jäähtyy**, mikä voidaan päätellä seuraavasti. Yhtälöstä (19.17) saadaan differentioimalla

$$V^\gamma dP + \gamma P V^{\gamma-1} dV = 0,$$

josta seuraa  $dP/dV = -\gamma P/V$ .

Tilanyhtälöstä  $PV = nRT$  taas saadaan isoteremiselle laajenemiselle  $dP/dV = -P/V$ . Koska nyt  $\gamma > 1$ , on adiabaattisen tilavuuden muutoksen  $PV$ -käyrä jyrkempi kuin isoterminen.

**Esim. 19.5.** "Yksiatominen ideaalikaasu", jolle  $\gamma = 5/3$ , laajenee siten, että sen paine putoaa kolmannekseen alkuperäisestä arvostaan. Määritä tilavuuden muutos, kun laajeneminen on (a) isoterminen tai (b) adiabaattinen.

**Esim. 19.6.** Määritä ideaalikaasun tekemä työ, kun sen tila muuttuu adiabaattisesti (a)  $(P_1, V_1) \rightarrow (P_2, V_2)$  tai (b)  $T_1 \rightarrow T_2$ .

## 19.8. Äänen nopeus

Aaltoliikeopin (luku 17, yhtälö (17.12)) mukaan kaasussa etenevän äänen nopeus on

$$v_s = \sqrt{B/\rho},$$

missä  $\rho$  on kaasun tiheys ja  $B$  on kaasun puristusmoduli, yhtälö (14.7)

$$B = -V dP/dV.$$

Kun oletetaan paineaaltojen (ääniaaltojen) etenevän kaasussa adiabaattisesti,  $PV^\gamma = \text{vakio}$  ja  $dP/dV = -\gamma P/V$ , joten

$$B = \gamma P.$$

Siksi

$$v_s = \sqrt{(\gamma P/\rho)} = \sqrt{(\gamma RT/M)}, \quad (19.18)$$

koska  $P = nRT/V = \rho RT/M$ .

## 19.9. Lämmön siirtyminen

Lämpö voi siirtyä kolmella eri mekanismilla: johtumalla, kulkeutumalla väliaineen mukana tai säteilyinä.

**Johtuminen** (engl. conduction)

Kahden lämpösäiliön välissä oleva tanko johtaa lämpöä korkeamassa lämpötilassa olevasta säiliöstä matalamassa lämpötilassa olevaan säiliöön. Johtuminen tapahtuu mm. lähekkäisten, mutta keskimäärin paikallaan pysyvien, atomien termisen (vibraatio)energian siirtymisenä atomilta toiselle.

Lämmön siirtymisnopeus  $dQ/dt$  on verrannollinen sauvan poikkipinta-alaan  $A$  ja lämpötilagradienttiin  $dT/dx$  siten, että

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{dT}{dx}. \quad (19.19)$$

Verrannollisuuskerroin  $\kappa$  on **lämmönjohtavuus** ja sen **SI-yksiköksi tulee  $W/(m K)$** .

Stationäärisessä tilanteessa  $dQ/dt$  on sama vakio sauvan jokaisessa kohdassa ja siksi  $dT/dx$  on myös vakio, jos sauva on homogeeninen. Tällöin  $dT/dx = (T_C - T_H) / L$ , missä  $T_C$  ja  $T_H$  ovat lämpösäiliöiden lämpötilat ja  $L$  on sauvan pituus. Tällöin

$$\frac{dQ}{dt} = \kappa A \frac{T_H - T_L}{L} \quad (19.20)$$

tai

$$\frac{dQ}{dt} = A \frac{\Delta T}{R}, \quad (19.21)$$

missä  $\Delta T = T_C - T_H$  ja  $R = L/\kappa$  on **lämpövastus** (terminen resistanssi). Lämpövastuksien "kytkentöjä" voidaan tarkastella samoin kuin sähköisten resistanssien kytkentöjä.

Johde-elektronit vaikuttavat metallien lämmönjohtavuuteen merkittävästi.

| Eräiden aineiden lämmönjohtavuuksia |           |           |          |
|-------------------------------------|-----------|-----------|----------|
| Aine                                | $\kappa$  | Aine      | $\kappa$ |
|                                     | (W / mK)  |           | (W / mK) |
| Alumiini                            | 240       | Betoni    | 0.9      |
| Kupari                              | 400       | Vesi      | 0.6      |
| Kulta                               | 300       | Lasivilla | 0.04     |
| Rauta                               | 80        | Ilma      | 0.024    |
| Lyijy                               | 35        | Helium    | 0.14     |
| Lasi                                | 0.9       | Vety      | 0.17     |
| Puu                                 | 0.1 – 0.2 | Happi     | 0.024    |

**Kulkeutuminen** (engl. convection)

**Väliaineen liikkeessa**, tavallisesti nesteen tai kaasun virtauksessa, siihen "varastoitunut" termien energia on lämmön siirtymistä kulkeutumalla. Väliaineen virtaus voi olla pakotettua tai se voi johtua välillisesti lämpötilaeroista.

**Säteily** (engl. radiation)

Lämpösäteily on aineen **termisen energian synnyttämää sähkömagneettista säteilyä**, joka muuttuu absorboituessaan jälleen termiseksi energiaksi. Kappaleen säteilemä lämpöenergia pinta-alalta  $A$  on

$$dQ/dt = e \sigma A T^4, \quad (19.22)$$

missä  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$  on ns. **Stefan–Boltzmannin vakio**. Vakio  $e$  on **emissiviteetti**, joka riippuu säteilevän aineen ominaisuuksista, esim. sen väristä, siten, että  $0 \leq e \leq 1$ .

Jokainen kappale sekä emittoi että absorboi lämpösäteilyä. Jos kappale on lämpötasapainossa ympäristönsä kanssa ovat emissio ja absorptio yhtäsuuret. Siten emissiviteetti  $e$  kuvaa myös kappaleen pinnan absorptio-ominaisuuksia ja **kappale, joka absorboi hyvin myös emittoi tehokkaasti** ja päin vastoin.

Jos kappaleen ja sen ympäristön lämpötilat ovat  $T_1$  ja  $T_2$ , niin kappaleen emittoiman ja absorboiman lämpöenergioiden erotus ("netto") on

$$dQ/dt = e \sigma A (T_1^4 - T_2^4). \quad (19.23)$$

## 20. KINEETTINEN KAASUTEORIA

**Pääkohdat:**

1. Ideaalikaasun "molekyylihalli"
2. Kineettinen kaasuteoria sekä lämpötila ja paine
3. Energian tasanjakautumisen periaate ja vapausasteet
4. Kineettinen kaasuteoria ja ideaalikaasun ominaislämpö

**Termodynamiikka tarkastelee** siis systeemin (makroskooppisten) **tilamuuttujien välisiä riippuvuuksia** ja kuvaa niiden avulla systeemin muutosprosesseja. **Kineettinen kaasuteoria taas olettaa systeemin aineen koostuvan atomeista tai molekyyleistä** ja pyrkii selittämään tilamuuttujien ja atomitason "dynamiikan" välisen yhteyden, kun molekyyliin sovelletaan klassillisen mekaniikan lakeja. Missä tahansa makroskooppisessa systeemissä olevien **molekyylien suuren määrän vuoksi sovelletaan molekyylien ominaisuuksiin statistisen mekaniikan menetelmiä** ja tarkastellaan vain koko hiukkasjoukon keskiarvo-suureita.

### 20.1. Kineettisen kaasuteorian oletukset

Tarkastellaan kaasun muodostamaa systeemiä ja tehdään seuraavat oletukset:

1. Kaasu koostuu hyvin **suuresta määrästä identtisiä molekyyliä**, jotka liikkuvat satunnaisilla (tietyn jakautuman mukaisilla) nopeuksilla.
2. Molekyyleillä **ei ole sisäistä rakennetta**, joten niiden termien liike-energia on translaatioenergiaa. (Tarkastellaan myöhemmin molekyylien sisäiseen rakenteeseen liittyviä rotaatio- ja vibraatioenergioita)

3. Molekyylien välillä ei ole vuorovaikutuksia lukuunottamatta **täysin kimmoisia törmäyksiä** toistensa ja astian seinämien kanssa.
4. Molekyylien väliset keskimääräiset etäisyydet ovat paljon suurempia kuin molekyylien koko. Siten molekyylit törmäävät harvoin ja niiden **tilavuus on merkityksetön systeemin koko tilavuuteen verrattuna**.

Oletetaan lisäksi, että ulkoiset vuorovaikutukset (esim. gravitaatio) ovat merkityksettömän pieniä.

Edellä olevat oletukset ovat voimassa myös reaalikaasuille pienissä paineissa ja korkeissa lämpötiloissa.

## 20.2. Paine

Aluksi paineen ajateltiin olevan aineen hiukkasten keskinäisestä repulsiosta aiheutuva staattinen ilmiö. Nesteiden ja kaasujen tapauksessa ns. **staattinen paine aiheutuu** kuitenkin ai-noastaan **molekyylien törmäysten impulssien voimasta tarkasteltavaa pintaa vastaan**, mikä on täysin dynaaminen ilmiö.

Tarkastellaan nyt kaasua kuution muotoisessa astiassa, jonka sivun pituus on  $L$ . Oletetaan lisäksi, että kaasun molekyyleillä ei ole ollenkaan keskinäisiä vuorovaikutuksia.

Molekyylin  $i$ , jonka massa on  $m$ , **törmätessä täysin kimmoisesti** astian  $yz$ -tason suuntaiseen seinämään liikemäärän  $x$ -komponentti muuttuu määrällä

$$\Delta p_{ix} = (-mv_{ix}) - (mv_{ix}) = -2mv_{ix},$$

koska nopeuden  $x$ -komponentti muuttuu  $v_{ix} \rightarrow -v_{ix}$ . Sama molekyyli törmää samaan seinään taas ajan  $\Delta t_i = 2L / v_{ix}$  kuluttua. **Seinämän kokema impulssi** ajassa  $\Delta t_i$  on  $2mv_{ix}$ . Siten tämän molekyylin seinämään kohdistama keskimääräinen voima on

$$F_{ix} = \Delta p_{ix} / \Delta t_i = 2mv_{ix} / (2L / v_{ix}) = mv_{ix}^2 / L.$$

**Seinämään kohdistuva kokonaisvoima** saadaan nyt laskemalla yhteen kaikkien molekyylien siihen kohdistamat voimat,

$$F_x = \sum_i F_{ix} = m/L \sum_i v_{ix}^2. \quad (20.1)$$

Merkitään kaasun molekyylien nopeuksien  $x$ -komponenttien neliöiden keskiarvoa

$$\overline{v_x^2} = \sum_i \frac{v_{ix}^2}{N}$$

ja koska  $v_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2$ , niin  $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$  ja

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}.$$

Siksi

$$\sum_i v_{ix}^2 = N \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} N \overline{v^2},$$

ja sijoittamalla tämä yhtälöön (20.1) saadaan

$$F = \frac{m N \overline{v^2}}{3 L}.$$

Koska **paine**  $P = F/A = F/L^2$

$$P = \frac{m N \overline{v^2}}{3 V}, \quad (20.2)$$

kun  $L^3 = V$ .

Määritellään molekyylien **neliöllinen keskinopeus** (engl. root mean square) eli "rms-nopeus"

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{v^2} . \quad (20.3)$$

Koska kaasun tiheys on  $\rho = Nm/V$ , voidaan paine kirjoittaa vielä muotoon

$$P = 1/3 \rho v_{\text{rms}}^2 . \quad (20.4)$$

Säiliön muoto ei tietenkään rajoita tämän tuloksen yleisyyttä ja tulos on sama vaikka kaasumolekyylit törmäisivätkin kimmoisesti toisiinsa.

**Esim.** Tarkastele keskinopeuden ja neliöllisen keskinopeuden keskinäisiä suuruuksia.

## 20.3. Lämpötila

Kun yhtälö (20.2)  $P = m N v_{\text{rms}}^2 / (3V)$  kirjoitetaan muotoon

$$PV = 2/3 N (1/2 m v_{\text{rms}}^2)$$

ja sitä verrataan ideaalikaasun tilanyhtälöön  $PV = N kT$ , nähdään että **molekyylien keskimääräinen kineettinen energia** on

$$K_{\text{av}} = 1/2 m v_{\text{rms}}^2 = 3/2 kT . \quad (20.5)$$

Tämä selittää sen, miksi **ideaalikaasun sisäinen energia**, joka on termistä molekyylien liike-energiaa, **riippuu vain lämpötilasta**.

On syytä huomata, että molekyylien neliöllinen keskinopeus  $v_{\text{rms}}$  määritellään molekyylijoukon massakeskipisteen suhteen. Siten esim. tuulen nopeus ei suoranaisesti vaikuta ilman lämpötilaan.

Yhtälöstä (20.5) voidaan ratkaista rms-nopeus muotoon

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{(3kT / m)} \quad (20.6)$$

tai

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{(3RT / M)},$$

koska  $R = kN_A$  ja  $M = N_A m$ . Molekyylien **neliöllinen keskinopeus riippuu** siis vain **lämpötilasta ja molekyylien massasta**, mutta ei esim. paineesta. Kevyempien molekyylien neliöllinen keskinopeus samassa lämpötilassa on suurempi kuin raskaampien.

Kappaleessa 19.6 todettiin, että **ideaalikaasu jäähtyy adiabaattisessa kvasistaattisessa laajenemisessa** (ja päin vastoin), mutta säilyttää lämpötilansa adiabaattisessa vapaassa laajenemisessa. Tämä voidaan nyt selittää siten, että **molekyylien törmätessä kimmoisesti liikkuvaan seinämään niiden kineettinen energia muuttuu** ja siten myös kaasun lämpötila muuttuu.

Yhtälön (19.18) mukaan äänen nopeus kaasussa on  $v_s = \sqrt{(\gamma RT/M)}$ . Tästä nähdään, että  $v_s < v_{\text{rms}}$ , koska tavallisesti  $1.3 \leq \gamma \leq 1.66$ . Molekyylien neliöllinen keskinopeus on siis hieman suurempi kuin kaasussa etenevän paineaallon nopeus.

**Esim. 20.2.** Laske (a) ilman molekyylien keskimääräinen kineettinen energia sekä (b) happi- ja typpimolekyylien rms-nopeudet 300 K lämpötilassa.

## 20.4. Ideaalikaasun ominaislämpö

Yksiatomisen ideaalikaasun atomien kaikki kineettinen energia on translaatioon eli etenevään liikkeeseen liittyvää. Tällöin ideaalikaasun sisäinen energia on kaasun molekyylien liike-energioiden summa (terminen energia)

$$U = N \left( \frac{1}{2} m v_{\text{rms}}^2 \right) = \frac{3}{2} N kT = \frac{3}{2} n RT, \quad (20.7)$$

josta saadaan sisäisen energian muutokselle

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T.$$

Toisaalta, kun edellä, kappaleessa 19.7, tarkasteltiin ideaalikaasun ominaislämpöjä, todettiin, että prosessista riippumatta pätee (19.12)

$$\Delta U = n C_V \Delta T. \quad (20.8)$$

Näistä yhtälöistä voidaan päätellä, että **yksiatomisen ideaalikaasun ominaislämpökapasiteetti vakiotilavuudessa** on

$$C_V = \frac{3}{2} R. \quad (20.9)$$

Koska  $C_P - C_V = R$ , saadaan edelleen **yksiatomisen ideaalikaasun ominaislämpökapasiteetti vakiopaineessa**

$$C_P = \frac{5}{2} R \quad (20.10)$$

ja vielä

$$\gamma = C_P / C_V = \frac{5}{3}. \quad (20.11)$$

Nämä ideaalikaasun tulokset ovat hyvin voimassa myös yksiatomisille reaalikaasuille ja relaatio  $C_P - C_V = R$  myös moniatomisille reaalikaasuille, kuten alla olevasta taulukosta nähdään. Sen sijaan  $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1.66$  ei selvästikään päde moniatomisille kaasuille.

**Taulukko 20.1.**  
**Eräiden aineiden ominaislämpökapasiteetteja**

| Aine                     | $C_V$<br>J/(mol K) | $C_P$<br>J/(mol K) | $C_P - C_V$<br>J/(mol K) | $\gamma = C_P - C_V$ |
|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|----------------------|
| He                       | 12.5               | 20.8               | 8.3                      | 1.66                 |
| Ar                       | 12.5               | 20.8               | 8.3                      | 1.67                 |
| H <sub>2</sub>           | 20.4               | 28.8               | 8.4                      | 1.41                 |
| N <sub>2</sub>           | 20.8               | 29.1               | 8.3                      | 1.40                 |
| O <sub>2</sub>           | 21.0               | 29.4               | 8.4                      | 1.40                 |
| Cl <sub>2</sub>          | 25.2               | 34.0               | 8.8                      | 1.35                 |
| CO <sub>2</sub>          | 28.5               | 37.0               | 8.5                      | 1.30                 |
| H <sub>2</sub> O (100°C) | 27.0               | 35.4               | 8.4                      | 1.31                 |

**Esim.20.3.** Kuinka paljon lämpöä tarvitaan nostamaan 2 moolia heliumkaasua  $0^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}$  (a) vakiotilavuudessa tai (b) vakiopaineessa? (c) Mikä on tällöin kaasun tekemä työ?



## 20.5. Energian tasanjakautumisen periaate

Kappaleissa 20.2–3 todettiin, että yksiatomisen kaasun "molekyylien" liike-energialle  $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$ , yht. (20.5), ja

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2} = 3\overline{v_y^2} = 3\overline{v_z^2}.$$

Siten

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT, \quad \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} kT \quad \text{ja} \quad \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT.$$

Jokaisen kolmen koordinaattiakselin suuntaan tapahtuvaan etenevään liikkeeseen siis liittyy **sama keskimääräinen kineettinen energia**  $\frac{1}{2} kT$  (terminen energia). Näitä kolmea "erillistä" liikettä kutsutaan etenevän liikkeen **vapausasteiksi** (engl. degrees of freedom), sillä jokaisella niistä on oma toisista riippumaton terminsä kokonaisenergian lausekkeessa.

Kaikkia energian vapausasteita vastaa kokonaisenergian lausekkeessa sellainen **termi, joka riippuu neliöllisesti** koordinaatista tai liikemäärästä. **Energian tasanjakautumisen periaatteen** (Maxwell) mukaan

**jokaisella vapausasteella on keskimääräinen terminen energia  $\frac{1}{2} kT$ .**

Moniatomisen molekyylin **pyörimisliikkeen kineettinen energia** on  $K_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2$  tietyn pyörimisakselin suhteen tapahtuvassa rotaatiossa, missä  $I$  on molekyylin hitausmomentti kyseisen pyörimisakselin suhteen. Molekyyllillä on **kolme pyörimisakselia paitsi lineaarisilla molekyyleillä vain kaksi** (ja atomeilla ei yhtään). Siten molekyylien pyörimisliike antaa kolme tai kaksi vapausastetta lisää. Huomaa, että  $K_{\text{rot}}$  riippuu neliöllisesti kulmanopeudesta  $\omega$ .

**Jäykkä molekyyli** on malli sellaiselle molekyylille, joka ei värähtele (esim. siksi, että lämpötila on alhainen). Jäykkien lineaaristen molekyylien, esim. kaksiatomisten molekyylien, muodostaman kaasun sisäinen energia molekyyliä kohti on siten

$$U/N = 3(\frac{1}{2} kT) + 2(\frac{1}{2} kT) = \frac{5}{2} kT.$$

Siten

$$U = \frac{5}{2} NkT = \frac{5}{2} nRT \quad (20.12)$$

ja

$$C_V = \frac{5}{2} R, \quad C_P = \frac{7}{2} R \quad \text{ja} \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.4. \quad (20.13)$$

Taulukon 20.1 ominaislämpökapasiteetteihin tai  $\gamma$  arvoihin vertaamalla nähdään, että yhteensopivuus on hyvä joidenkin kaksiatomisten molekyylien tapauksessa.

Molekyylien **värähtelyyn liittyvä energia** on muodoltaan

$$E = \frac{1}{2} \mu v^2 + \frac{1}{2} kx^2,$$

missä  $\mu$  ja  $k$  ovat vibraatioon liittyvät redusoitu massa ja "jousivakio". Vibraatioenergian **molempiin termeihin liittyy yksi vapausaste, siis yhteensä kaksi**, jos molekyyli värähtelee tietyllä taajuudella. Moniatomisilla molekyyleillä on useita vibraatioita taajuuksia tai jopa useita värähtelymuotoja samallakin taajuudella.

Kaksiatomisen kaasun sisäinen energia on siten

$$U/N = 3(\frac{1}{2} kT) + 2(\frac{1}{2} kT) + 2(\frac{1}{2} kT) = \frac{7}{2} kT \quad (20.14)$$

ja molaariset ominaislämpökapasiteetti vastaavasti

$$C_V = \frac{7}{2} R, \quad C_P = \frac{9}{2} R \quad \text{ja} \quad \gamma = \frac{9}{7} = 1.29, \quad (20.15)$$

mikäli lämpötila on niin korkea, että molekyylin vibraatiokin osallistuu termisen energian vaihtoon.

Kaasun ja nesteen molekyylien etenevä liike (translaatio) osallistuu aina termisen energian "varastointiin", mutta **rotaatiot** virittyvät vasta "tavallisissa" lämpötiloissa **ja vibraatiot vasta korkeissa lämpötiloissa**. Tämä on "kvantti-ilmiö".

**Kiinteän aineen** atomit pysyvät atomisijoillaan värähdellen tasapainoasemiensa ympäristössä. Jokaisen atomin värähtelyyn liittyy  $2 \times 3 = 6$  vapausastetta, joten sisäinen energia on

$$U = 6N \times \frac{1}{2}kT = 3nRT$$

ja molaarinen ominaislämpökapasiteetti on vastaavasti

$$C = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = 3R.$$

Tämä pitää paikkansa myös kokeellisten havaintojen perusteella "tavallisissa" lämpötiloissa ( $> 250$  K), mutta **alhaisissa lämpötiloissa kiinteiden aineiden ominaislämpökapasiteetti häviää**. Tämä on sama kvanttilmiö, mikä kaasun ja nesteenkin tapauksessa havaitaan.

## 20.6. Maxwellin ja Boltzmannin jakautumafunktiot

J.C. Maxwell osoitti v. 1859 kineettisen kaasuteorian oletuksista lähtien että molekyylien nopeuksien jakautumafunktio on

$$f(v) = A v^2 \exp(-mv^2 / 2kT), \quad (20.16)$$

missä  $A = 4\pi N (m / 2\pi kT)^{3/2}$ . Tämä on ns. **Maxwellin nopeusjakautuma**.

Nopeusjakautumafunktio on normitettu siten, että

$$\int_0^{-\infty} f(v) dv = N.$$

Jakautuman huippu on **todennäköisin nopeus**

$$v_{mp} = \sqrt{(2kT / m)} \approx 1.41 \sqrt{(kT/m)},$$

jakautuman odotusarvo ("painopiste") on **keskinopeus**

$$v_{av} = \bar{v} = \sqrt{(8kT / \pi m)} \approx 1.59 \sqrt{(kT/m)}$$

ja **neliöllinen keskinopeus** eli rms-nopeus (20.3)

$$v_{rms} = \sqrt{(\bar{v}^2)} = \sqrt{(3kT / m)} \approx 1.73 \sqrt{(kT/m)}.$$

Molekyylien kokonaisenergiat  $E$  noudattavat ns. **Boltzmannin jakautumaa**

$$f(E) = C \exp(-E / kT),$$

missä  $C$  on normitusvakio ja termiä  $\exp(-E / kT)$  sanotaan Boltzmannin tekijäksi. Lämpötilan aiheuttamien miehitysten suhde energiatasoilla  $E_1$  ja  $E_2$  on

$$N_1 / N_2 = \exp(-E_1 / kT) / \exp(-E_2 / kT). \quad (20.17)$$

## 20.7. Molekyylien vapaa matka

Edellä mainitut jakautumat syntyvät, kun molekyylit vaihtavat energioitaan ja muuttavat nopeuksiaan keskinäisissä törmäyksissä. Kaksi kovaa  $r$ -säteistä palloa (molekyyliä) törmäävät, jos toisen rata kulkee lähempää kuin  $2r = d$  toisen keskipisteestä mitattuna. Pinta-alaa  $\sigma = \pi d^2$  sanotaan [törmäyksen vaikutusalaksi](#).

Kun merkitään molekyylien (hiukkas)tiheyttä  $n_v = N/V$ , voidaan osoittaa, että törmäyksiä välillä molekyylien [keskimääräinen vapaa matka](#) on

$$\lambda = 1 / (\sqrt{2} n_v \pi d^2). \quad (20.18)$$

**Esim. 20.4.** Ilman molekyylien läpimittana voidaan pitää arvoa 0.3 nm.

Huoneen lämpötilassa 300 K ja yhden ilmakehän paineessa molekyylien keskimääräinen vapaa matka on luokkaa  $10^{-7}$  m = 0.1  $\mu\text{m}$ . Tämä on 300 — 400 molekyylin halkaisijaa.

Jos molekyylien keskimääräinen nopeus on noin 500 m/s, tulee keskimääräiseksi törmäystaajuudeksi noin  $5 \times 10^9$  Hz.

## 20.8. Van der Waalsin tilanyhtälö

Ideaalikaasun tilanyhtälö

$$PV = nRT$$

on voimassa myös reaalikaasuille pienissä paineissa ja/tai korkeissa lämpötiloissa. Pienissä paineissa molekyylien tilavuus on merkityksetön ja korkeissa lämpötiloissa taas molekyylien välisillä heikoilla attraktiivisilla vuorovaikutuksilla ei ole merkitystä.

Molekyylien tarvitsema tilavuus voidaan ottaa huomioon vähentämällä se kokonaistilavuudesta:  $V \rightarrow V' = (V - b)$ .

Molekyylien väliset attraktiot taas vähentävät painetta siten, että  $P' \rightarrow P = (P' - a/V^2)$ , joten  $P \rightarrow P' = (P + a/V^2)$ .

Siten saadaan ns. [van der Waalsin tilanyhtälö](#)

$$(P + a/V^2)(V - b) = nRT. \quad (20.19)$$

# 21. ENTROPIA JA TERMODYNAMIIKAN 2. PÄÄSÄÄNTÖ

## Pääkohdat:

1. Lämpövoimakone ja jäähdytyskone
2. Termodynamiikan 2. pääsääntö
3. Reversiibelit ja irreversiibelit prosessit
4. Carnot'n kiertoprosessi
5. Entropia ja epäjärjestys sekä entropian kasvaminen

**Termodynamiikan 1. pääsääntö** rajoittaa luonnonilmiöt sellaisiin, joissa **energia säilyy**. (Se siis kieltää mm. ikiliikkujan) Kuitenkaan kaikkia 1. pääsääntöä noudattavia ilmiöitä ei havaita tapahtuvan: lämpö ei virtaa itsestään alemmasta lämpötilasta korkeampaan eikä lämpöä voida muuttaa mekaaniseksi energiaksi siten, että laivat voisivat kulkea merellä sen termistä energiaa käyttäen tai että vesiputouksen virtauksen suunta voisi kääntyä vastakkaiseksi. Samoin liukenemis- ja sekoittumisilmiöt tapahtuvat vain yhteen suuntaan.

**Termodynamiikan 2. pääsääntö** määrittelee mm. edellä mainittujen tapahtumien ja monien muiden **luonnonilmiöiden etenemissuunnan**. Sen avulla voidaan myös määrittellä lämpövoimakoneiden ja jäähdytyskoneiden suurimmat hyötysuhteet. Kaikki tämä voidaan tehdä suureen **entropia** avulla. Osoittautuu, että entropia on tavallaan järjestyksen mitta ja luonnon tapahtumat tietyssä systeemissä pyrkivät etenemään **kohti suurempaa epäjärjestystä, jos systeemin energia säilyy**.

## 21.1. Lämpövoimakoneet ja 2. pääsääntö

**Lämpövoimakone** muuttaa lämpöä mekaaniseksi energiaksi. Tällaiset koneet perustuvat yleensä kiertoprosesseihin, esim. höyrykone ja polttomoottori.

Lämpövoimakone **toimii kahden lämpösäiliön avulla** siten, että se yhden kierron aikana ottaa lämpöä korkeammasta lämpötilasta ja luovuttaa siitä osan matalamman lämpötilaan ja muuttaa loput työksi.

Koska kiertoprosessissa (yhden jakson kuluessa) 1. pääsäännön mukaan  $\Delta U = 0 = Q - W$  ja  $Q = Q_H + Q_C$ , tulee nettotyöksi

$$|W| = |Q_H| - |Q_C| = Q_H + Q_C, \quad (21.1)$$

missä siis  $Q_H > 0$ ,  $Q_C < 0$  ja  $W > 0$ .

**Lämpövoimakoneen hyötysuhde** määritellään  $\varepsilon = W_{OUT}/Q_{IN}$ , joten

$$\varepsilon = W/Q_H = 1 - |Q_C|/|Q_H|. \quad (21.2)$$

Hyötysuhdetta 100% vastaisi  $W = Q_H$  ja  $Q_C = 0$ , mikä ei kuitenkaan ole mahdollista kuten myöhemmin todetaan. Polttomoottoreiden hyötysuhteet ovat 20% — 30%.

Kelvin muotoilikin vuonna 1851 edellisen tosiasian seuraavasti:

**sellainen kiertoprosessi, joka yhden jakson aikana muuttaa kaiken saamansa lämmön työksi, on mahdoton.**

Tämä on ns. **Kelvin–Planck-muoto termodynamiikan 2. pääsäännöstä**.

## 21.2. Jäähdytyskoneet ja 2. pääsääntö

Koska lämpö virtaa vain korkeammasta lämpötilasta matalampaan lämpötilaan Clausius esitti vuonna 1850, että

**sellainen kiertoprosessi, joka yhden jakson aikana siirtää kaiken matalammasta lämpötilasta saamansa lämmön korkeampaan lämpötilaan ilman ulkoista työtä, on mahdoton.**

Tämä on taas Clausiuksen muoto termodynamiikan 2. pääsäännöstä.

Jäähdytyskone (engl. refrigerator) tai lämpöpumppu (engl. heat pump) kylä siirtää lämpöä matalammasta lämpötilasta korkeampaan lämpötilaan kiertoprosessin avulla, mutta siihen se tarvitsee ulkoista työtä. Koska kiertoprosessissa yhden jakson kuluessa systeemin sisäinen energia ei muutu, 1. pääsäännön mukaan  $\Delta U = 0 = Q - W$  ja  $Q = Q_H + Q_C$ , ja

$$|Q_H| = |W| + |Q_C| \quad (21.3)$$

tai samoin kuin edellä

$$W = Q_H + Q_C,$$

koska nyt  $Q_H < 0$ ,  $Q_C > 0$  ja  $W < 0$ .

Jäähdytyskoneen suorituskykykerroin (tai tehokkuuskerroin, engl. coefficient of performance) määritellään  $\varepsilon_R = Q_{IN}/W_{IN}$ , joten

$$\varepsilon_R = |Q_C|/|W| \quad (21.4)$$

ja lämpöpumpun suorituskykykerroin taas  $\varepsilon_P = Q_{OUT}/W_{IN}$ , joten

$$\varepsilon_P = |Q_H|/|W|.$$

## 21.3. Termodynamiikan 2. pääsääntö

Kaksi edellä annettua muotoa termodynamiikan 2. pääsäännöstä ovat ekvivalentteja. Osoitetaan se seuraavaksi.

Oletetaan, että Clausiuksen muoto ei ole tosi. Tästä seuraisi kuitenkin se, ettei Kelvin–Planckin muotokaan olisi tosi.

Olettamalla taas ettei Kelvin–Planckin muoto ole tosi, saadaan tulos, ettei Clausiuksen muotokaan ole tosi.

Näistä tuloksista voidaan päätellä, että Kelvinin ja Clausiuksen muotoilemat toteamukset lämpövoima- ja jäähdytyskoneista ovat itse asiassa sisällöltään samoja, ja molempien sisältö on siis termodynamiikan 2. pääsääntö.

## 21.4. Reversiibeli ja irreversiibeli prosessi

**Kvasistaattinen prosessi** on sellainen, jossa systeemi muuttaa tilaansa hyvin hitaasti peräkkäisten tasapainotilojen kautta. Nopea muutos voisi viedä systeemin epätasapainoon. Epätasapainossa oleva systeemi saavuttaa käytännössä tasapainotilansa tietyssä ajassa, ns. **relaksaatioajassa**. Siten systeemin relaksaatioaika on kvasistaattisen prosessin käytännön toteutuksen nopeutta rajoittava tekijä.

**Reversiibeli prosessi** on sellainen, jonka **suunta voidaan kääntää vastakkaiseksi** infinitesimaalisen pienillä muutoksilla olosuhteissa. Jotta prosessi olisi reversiibeli, sen on oltava

1. kvasistaattinen ja
2. kitkaton, sekä
3. lämpöä saa siirtyä vain infinitesimaalisen pienen läpötilaeron yli.

Prosessi, joka ei ole reversiibeli, on irreversiibeli. Ilmiöt, jotka voivat tapahtua vain yhteen suuntaan, ovat irreversiibeileitä.

Koska **reversiibelit prosessit** ovat kvasistaattisia, ne voidaan kuvata **tilamuuttujien avulla**. Irreversiibeileitä prosesseja ei voida kuvata samoin, mutta systeemin muutosta voidaan tarkastella, jos on olemassa yksi tai useampia reversiibeileitä prosesseja, jotka johtavat samaan kokonaismuutokseen.

## 21.5. Carnot'n kiertoprosessi

Vuonna 1824 S. Carnot esitti **reversiibelin termodynaamisen kiertoprosessin** mallin, jonka avulla voidaan kuvata pelkistetysti lämpövoimakoneiden ja jäädytyskoneiden lämmönvaihto ja mekaaninen työ.

Tarkastellaan seuraavassa ideaalikaasun muodostaman systeemin Carnot'n kiertoprosessia PV-koordinaatistossa.

Carnot'n kiertoprosessi koostuu kahdesta isotermisestä ja kahdesta adiabaattisesta osasta:

1. **a → b, isoterminen laajeneminen lämpötilassa  $T_H$ :**  
Kaasu absorboi lämpömäärän  $|Q_H|$  ja tekee työn  $|W_{ab}|$ , jolloin  $\Delta U_{ab} = Q_H - W_{ab}$ ;  $Q_H > 0$  ja  $W_{ab} > 0$ . Koska prosessi on isoterminen  $\Delta U_{ab} = 0$  ja  $W_{ab} = Q_H$ .
2. **b → c, adiabaattinen laajeneminen,  $T_H \rightarrow T_C$ :**  
Kaasu on lämpöeristetty ( $Q=0$ ) ja se tekee työn  $|W_{bc}|$  sisäisen energiansa kustannuksella ja jäähtyy. Siten  $\Delta U_{ab} = -W_{bc} < 0$ ;  $W_{bc} > 0$ .
3. **c → d, isoterminen puristuminen lämpötilassa  $T_C$ :**  
Kaasuun tehdään työ  $|W_{cd}|$  ja se luovuttaa lämpömäärän  $|Q_C|$ , jolloin  $\Delta U_{cd} = Q_C - W_{cd}$ ;  $Q_C < 0$  ja  $W_{cd} < 0$ . Koska prosessi on isoterminen  $\Delta U_{cd} = 0$  ja  $W_{cd} = Q_C$ .
4. **d → a, adiabaattinen puristuminen,  $T_C \rightarrow T_H$ :**  
Kaasu on lämpöeristetty ( $Q=0$ ) ja siihen tehdään työ  $|W_{da}|$ , joten sisäinen energia kasvaa ja se lämpenee. Siten  $\Delta U_{da} = -W_{da} > 0$ ;  $W_{da} < 0$ .

Koska Carnot'n kiertoprosessi on suljettu,  $\Delta U = 0$ , joten kaasun tekemä työ on yhtä suuri kuin kaasuun tuotu (netto)lämpö

$$|W| = |Q_H| - |Q_C|$$

tai

$$W = Q_H + Q_C.$$

Tällä tavoin "Carnon kone" toimii **lämpövoimakoneena muuttaen lämpöenergiaa mekaaniseksi työksi**. Mekaanisen työn määrä  $W > 0$  on PV-koordinaatistossa kiertoprosessin sisään jäävä pinta-ala.

Määritetään seuraavaksi **Carnot'n koneen hyötysuhde**. Kappaleessa 19.4 saatiin ideaalikaasun isotermisen laajenemisen tekemäksi työksi  $W = nRT \ln(V_f/V_i)$ . Koska tällöin  $\Delta U = 0 \Rightarrow W = Q$ , voidaan nyt päätellä, että

$$|Q_H| = nRT_H \ln(V_b/V_a) \quad (i)$$

ja

$$|Q_C| = nRT_C \ln(V_c/V_d). \quad (ii)$$

Adiabaattiselle prosessille  $PV^\gamma = \text{vakio}$  ja  $PV = nRT$ . Jakamalla nämä yhtälöt puolittain saadaan  $TV^{\gamma-1} = \text{vakio}$ , josta edellä tarkastellulle Carnot'n kiertoprosessille

$$\begin{aligned} T_H V_b^{\gamma-1} &= T_C V_c^{\gamma-1} \\ T_H V_a^{\gamma-1} &= T_C V_d^{\gamma-1}. \end{aligned}$$

Jakamalla taas nämä puolittain saadaan

$$V_b/V_a = V_c/V_d,$$

joten yhtälöissä (i) ja (ii)  $\ln(V_b/V_a) = \ln(V_c/V_d)$ . Jakamalla siten vielä yhtälöt (i) ja (ii) puolittain saadaan lopulta

$$\boxed{|Q_H|/|Q_C| = T_H/T_C.} \quad (21.5)$$

Tämä Carnot'n kiertoprosessin ominaisuus on tärkeä tulosten myöhempien tarkasteluiden kannalta. Siitä saadaan mm. Carnot'n koneen hyötysuhde. Koska yhtälön (21.2) mukaan lämpövoimakoneelle  $\varepsilon = 1 - |Q_C|/|Q_H|$ , niin **Carnot'n koneen hyötysuhde** on

$$\varepsilon_C = 1 - T_C/T_H. \quad (21.6)$$

Tämä hyötysuhde siis **riippuu vain niistä lämpötiloista**, joiden välillä Carnot'n kiertoprosessi tapahtuu, ja se on aina **pienempi kuin 100%** (paitsi, jos olisi  $T_C = 0$  K).

Tämä sama hyötysuhde saadaan myös **kaikille reversiibleille (ideaalisille) lämpövoimakoneille**, jotka toimivat lämpötilojen  $T_H$  ja  $T_C$  välillä. Se on vastaavien irreversiibleiden lämpövoimakoneiden **hyötysuhteiden yläraja**.

Kun Carnot'n prosessin suunta käännetään vastakkaiseksi, saadaan reversiibeli **ideaalinen jäähdytyskone**.

Todistetaan vielä edelliset johtopäätökset eli **Carnot'n teoreema**:

- (i) **Kaikilla reversiibleillä lämpövoimakoneilla, jotka toimivat samojen lämpötilojen välillä, on sama hyötysuhde.**
- (ii) **Reversiibelin kiertoprosessin hyötysuhde on suurin mahdollinen, joka voidaan saavuttaa tiettyjen lämpötilojen välillä toimivalla kiertoprosessilla.**

(Prosessia, jonka hyötysuhde on suurin mahdollinen, kutsutaan tässä ideaaliseksi)

Tarkastellaan kahta samojen lämpötilojen välillä toimivaa reversiibeliä kiertoprosessia, joista toinen toimii lämpövoimakoneena ja toinen jäähdytyskoneena. Kytetään koneet yhteen siten, että edellisen tuottama työ  $W$  syötetään kokonaan jälkimmäiseen ja osoitetaan, että näiden Carnot'n prosessien hyötysuhteet  $\varepsilon = |W|/|Q_H|$  ja  $\varepsilon' = |W|/|Q'_H|$  ovat samat.

Jos oletetaan, että  $\varepsilon \neq \varepsilon'$ , esim.  $\varepsilon > \varepsilon'$ , siitä seuraa silloin, että  $|W|/|Q_H| > |W|/|Q'_H|$  ja edelleen  $|Q'_H| > |Q_H|$ . Tämä taas merkitsee sitä, että nämä kaksi prosessia yhdessä toimivat 2. pääsäännön (Clausiuksen muoto) vastaisena jäähdytyskoneena. Samoin käy, jos oletetaan, että  $\varepsilon < \varepsilon'$ . Siksi  $\varepsilon = \varepsilon'$  ja Carnot'n teoreeman kohta (i) on todistettu.

Oletetaan seuraavaksi, että edellisessä kytkennässä reversiibeliin jäädytyskoneeseen ( $\varepsilon'$ ) syöttää mekaanista työtä irreversiibeli lämpövoimakone, jonka hyötysuhde on  $\varepsilon_{\text{irrev}}$ . Tällöin nähdään samoin kuin edellä, että oletus  $\varepsilon_{\text{irrev}} > \varepsilon'$  johtaa 2. pääsäännön rikkomiseen. Sen sijaan oletusta  $\varepsilon' > \varepsilon_{\text{irrev}}$  (eli  $\varepsilon_{\text{rev}} > \varepsilon_{\text{irrev}}$ ) ei voida osoittaa vääräksi samalla tavalla, koska irreversiibelin prosessin suuntaa ei voida kääntää vastakkaiseksi. Siten voidaan päätellä, että

$$\varepsilon_{\text{irrev}} < \varepsilon_{\text{rev}},$$

mikä todistaa Carnot'n teoreeman kohdan (ii).

**Esim. 21.1.** Lämpöpumppu toimii lämpötilojen  $-5^\circ\text{C}$  ja  $+20^\circ\text{C}$  välillä ja ottaa tehoa 1.2 kJ/kierros. (a) Mikä on suurin mahdollinen suorituskykykerroin? Mikä olisi vastaavan ideaalisen lämpöpumpun (b) luovuttama lämpö korkeampaan lämpötilaan ja (c) ottama lämpö matalammasta lämpötilasta?

**Esim.** Mikä on höyrykoneen suurin mahdollinen hyötysuhde, jos sen kattilan lämpötila on  $250^\circ\text{C}$  ja lauhduttimen lämpötila on  $40^\circ\text{C}$ ? Kuinka monta kg kivihiiltä kattilan lämmittämiseksi täytyy polttaa kWh kohti, jos kivihiilen polttoarvo on 29.3 MJ/kg ja 70 % siitä saadaan kattilan lämmöksi? Entä, jos höyrykoneen hyötysuhde onkin vain 10%?

**Esim.** Taloa lämmitetään lämpöpumpulla, jonka lämmitysteho on 15 kW. Lämpö otetaan lammesta, jonka veden lämpötila on  $0^\circ\text{C}$ . (a) Kuinka paljon lämpöpumppu ottaa sähkötehoa? (b) Kuinka paljon lammen vettä jäätyy pumpun vuoksi tunnissa, kun veden ominaislämpökapasiteetti on 335 kJ/kg?



## 21.6. Polttomoottori

Polttomoottoreissa **polttoaineen kemiallinen energia** muutetaan lämmöksi  $Q_H$ , pakokaasujen mukana poistuu lämpö  $|Q_C|$  ja näiden erotus pyritään muuttamaan mekaaniseksi energiaksi  $W$ . Tavallisimmat polttomoottorit ovat kaksi- ja nelitahtisia mäntäkoneita.

Tavallisen **nelitahtisen polttomoottorin** ensimmäisen prototyypin rakensi vuonna 1876 N. Otto, minkä vuoksi kyseisestä moottorista käytetään myös nimitystä **ottomoottori**. Ottomoottorin neljään tahtiin sisältyy itse asiassa **kuusi vaihetta** ja koko kiertoprosessi on **irreversiibeli**. Tarkastellaan seuraavassa ideaalista otto-moottorin kiertoprosessia, jossa systeemillä on ideaalikaasun ominaisuudet.

Nelitahtisen ottomoottorin kuusi vaihetta PV-koordinaatistossa kuvattuna ovat:

- 1. Imutahti**  $O \rightarrow A$ : Mäntä imee sylinteriin imuventtiilin kautta polttoaineseosta, jonka paine on ulkoilman paine  $P_O$ .
- 2. Puristustahti**  $A \rightarrow B$ : Mäntä puristaa polttoaineseoksen adiabaattisesti suurimmasta tilavuudesta pienimpään  $V_1 \rightarrow V_2$ , jolloin lämpötila ja paine kohoavat  $T_A \rightarrow T_B$  ja  $P_A \rightarrow P_B$ .
- 3. Sytytys**: Tulpan kipinä sytyttää polttoaineseoksen tilavuudessa  $V_1$ . Palaminen tuo kaasuun lämpö määrän  $Q_H$  ja tällöin paine kohoaa  $P_B \rightarrow P_C$ .

- 4. Työtahti**  $C \rightarrow D$ : Kaasu laajenee adiabaattisesti ja tekee työtä, kun  $V_2 \rightarrow V_1$ ,  $T_C \rightarrow T_D$  ja  $P_C \rightarrow P_D$ .
- 5. Pakoventtiili avataan** tilavuudessa  $V_1$ , jolloin pakokaasua poistuu sylinteristä niin, että  $P_D \rightarrow P_A = P_O$ .
- 6. Poistotahti**  $A \rightarrow O$ : Mäntä työntää loput pakokaasut pakoventtiilin kautta pois sylinteristä paineessa  $P_O$ . Vaiheiden 5 ja 6 aikana poistuu kaasun mukana lämpö määrä  $|Q_C|$ .

**Esim. 21.2.** Laske ideaalisen ottomoottorin hyötysuhde **puristussuhteen**  $r = V_1/V_2$  avulla.

Ottomoottorin hyötysuhdetta ja tehoa voidaan kasvattaa suurentamalla puristussuhdetta. Tällöin polttoaineseoksen **syttymisherkkyys** ei saa olla liian suuri. Polttoaineen syttymisherkkyttä kuvataan ns. "oktaaniluvulla".

Polttoaineseoksen itsestäänsyttymisongelmaa ei esiinny ollelukaan R. Dieselin suunnittelemassa nelitahtikoneessa, jossa puristustahdin aikana sylinterissä on vain ilmaa. **Dieselmoottorissa** puristetun ilman lämpötila nousee niin korkeaksi, että sytytyksen sijaan sylinteriin ruiskutettava polttoaine syttyy taroituksellisesti itsestään.

Sekä otto- että dieselmoottori voidaan toteuttaa myös **kaksitahtisena**, jolloin työtahdin lopussa tapahtuu pakokaasujen poisto ja uuden polttoaineseoksen tai ilman imu. Pienet ja hyvin suuret polttomoottorit ovat tavallisesti kaksitahtisia kun taas keskisuuret moottorit ovat yleensä nelitahtisia.

Moottorien tehoa voidaan nostaa myös nostamalla sylinteriin tulevan polttoaineseoksen tai ilman painetta ns. **ahtimella**. Pakokaasujen pyörittämän turbiinin avulla voidaan toteuttaa ns. **turboahdin**.

Ns. wankelmoottorissa ei ole kampaiksiin kytkettyä edestakaisin liikkuvaa mäntää, vaan "sylinterissä" tavallaan pyörivä poikkileikkaukseltaan kolmion muotoinen "mäntä", joka jakaa sylinterin kolmeen osaan.

## 21.7. Entropia

Tarkastellaan (reversiibeliä) Carnot'n kiertoprosessia, jolle yhtälön (21.5) mukaan

$$|Q_H| / T_H = |Q_C| / T_C = -Q_C / T_C,$$

kun  $Q_C < 0$  (ja  $Q_H > 0$ ). Siten

$$Q_H / T_H + Q_C / T_C = 0,$$

joka on voimassa riippumatta siitä kumminko päin kiertoprosessi tapahtuu.

Mikä tahansa reversiibeli kiertoprosessi voidaan kuvata mielivaltaisen tarkasti joukolla Carnot'n kiertoprosesseja, joiden lämmönvaihdolle on edellisen perusteella voimassa

$$\sum \Delta Q/T = 0$$

tai kun kuvaus tehdään tarkasti

$$\oint dQ_R/T = 0. \quad (21.7)$$

Tässä  $dQ_R$  tarkoittaa infinitesimaalista lämpö määrää, joka siirtyy isotermisesti (ja reversiibelisti) ympäristöstä systeemiin ( $dQ_R > 0$ ) tai päin vastoin ( $dQ_R < 0$ ).

Jos tarkastellaan systeemin reversiibeliä siirtymistä tilasta a tilaan b, voidaan edellisen perusteella kirjoittaa, että

$$\int_a^b dQ_R/T + \int_b^a dQ_R/T = 0$$

ja

$$\int_a^b dQ_R/T = \int_a^b dQ_R/T. \quad \begin{matrix} \text{(I)} & \text{(II)} \end{matrix}$$

Tästä voidaan päätellä, että kyseisen **integraalin arvo ei riipu integrointitiestä, vaan ainoastaan alku- ja lopputiloista.**

Edellinen päätelmä on ilmeisesti voimassa systeemin kaikille tiloille, joita yhdistävät reversiibelit prosessit (tiet PV-koordinaatistossa). Sen vuoksi voidaan määrittellä systeemin tilaan liittyvä suure eli tilamuuttuja **entropia**  $S$ , jolle

$$dS = dQ_R/T, \quad (21.8)$$

ja **jonka muutos** tilasta  $i$  tilaan  $f$  on

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f dQ_R/T. \quad (21.9)$$

Edellä saatu tulos on samanlainen kuin aikaisemmin mekaniikassa saatu, jossa todettiin, että konservatiivisen voiman integraali ei riipu tiestä vaan ainoastaan systeemin alku- ja lopputiloista. Silloin sen avulla määriteltiin konservatiivisen voiman potentiaalifunktio  $V$ , jolle  $dV = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s}$ .

Huomaa, että näin määriteltynä tarkastellaan vain entropian muutosta ja suureen "nollataso" jää määrittelemättä, samoin kuin konservatiivisen voiman potentiaalifunktionkin tapauksessa.

### (a) Ideaalikaasun reversiibeli prosessi

Tilamuuttujan entropia voi määrittellä myös tarkastelemalla ideaalikaasun reversiibeliä prosessia. 1. pääsäännön mukaan

$$dQ_R = dU + dW$$

ja ideaalikaasulle  $dU = nC_V dT$  ja  $dW = P dV = nRT/V dV$ , joten

$$dQ_R = nC_V dT + nRTdV / V.$$

Tästä nähdään, että ideaalikaasun reversiibelissäkin prosessissa  $dQ$  riippuu tiestä, joten  $dQ$  ei voi edustaa tilamuuttujaa. Mutta kun yhtälön molemmat puolet jaetaan lämpötilalla  $T$ , saadaan

$$dQ_R/T = nC_V dT / T + nRdV / V, \quad (21.10)$$

joka voidaan integroida reversiibelin prosessin yli. Tällöin saadaan integroimistiestä riippumatta

$$\int_i^f dQ_R/T = nC_V \ln(T_f/T_i) + nR \ln(V_f/V_i).$$

Koska siis  $\int_i^f dQ_R/T$  riippuu vain alku- ja lopputiloista  $i$  ja  $f$ , on  $dQ_R/T$  jonkin tilamuuttujan differentiaali. Kun merkitään, että  $dQ_R/T = dS$  ja  $\Delta S = \int_i^f dQ_R/T$ , saadaan siis **ideaalikaasun reversiibelille prosessille**

$$\Delta S = nC_V \ln(T_f/T_i) + nR \ln(V_f/V_i). \quad (21.11)$$

### (b) Ideaalikaasun adiabaattinen vapaa laajeneminen

Koska entropia on tilamuuttuja, se ei riipu systeemin muutosprosessista, prosessi voi olla vaikka irreversiibeli. Tällöin entropian muutoksen laskemiseen voidaan käyttää jotakin reversiibeliä prosessia, jolla on samat alku- ja lopputilat. Siten saadaan **ideaalikaasun vapaalle adiabaattiselle laajenemiselle** yhtälön (21.11) mukaan

$$\Delta S = nR \ln(V_f/V_i),$$

koska  $T_f = T_i$ . Huomaa, että tässä entropia siis muuttuu, vaikka  $\Delta Q = \Delta U = \Delta W = 0$ . Koska  $V_f > V_i$ , niin  $\Delta S > 0$ .

Koska edellisessä prosessissa ympäristössä ei tapahdu muutoksia, ympäristön entropia säilyy vakiona, mutta systeemin ja ympäristön yhteen laskettu entropia kasvaa. Yleisesti voidaan sanoa, että

**irreversiibelissä prosessissa maailmankaikkeuden kokonaisentropia kasvaa.**

**Esim. 21.3.** Eristetty tanko on asetettu kahden lämpösäiliön ( $T_H = 60^\circ\text{C}$  ja  $T_C = 15^\circ\text{C}$ ) väliin ja stationäärisessä tilassa lämpö määrä  $\Delta Q = 200 \text{ J}$  virtaa tankoa pitkin säiliöstä toiseen ajassa  $\Delta t$ . Mitkä ovat tällöin (a) säiliöiden ja (b) maailmankaikkeuden entropian muutokset ajassa  $\Delta t$ ?

**Esim. 21.4.** Jääpala, jonka massa on 400 g ja lämpötila  $0^\circ\text{C}$ , sulaa vedessä, jonka lämpötila on myös  $0^\circ\text{C}$ . Mitkä ovat (a) jääpalan ja veden, (b) ympäristön sekä (c) maailmankaikkeuden entropian muutokset?

**Esim. 21.5.** Kuparipallo ( $m = 500 \text{ g}$ ,  $c = 390 \text{ J}/(\text{kgK})$ ) ja  $T_1 = 90^\circ\text{C}$ ) heitetään järveen ( $T_2 = 10^\circ\text{C}$ ). Mitkä ovat (a) kuparipallon, (b) järven ja (c) maailmankaikkeuden entropian muutokset?

## 21.8. Entropia ja 2. pääsääntö

Systeemin entropia ei siis muutu sen reversiibeileissä prosesseissa, mutta kasvaa irreversiibeileissä prosesseissa. Tämän perusteella voidaan termodynamiikan 2. pääsääntö muotoilla vielä seuraavallakin tavalla:

**Eristetyn systeemin entropia säilyy vakiona sen reversiibeileissä prosesseissa, mutta kasvaa sen irreversiibeileissä prosesseissa, tai**

$$\Delta S \geq 0. \quad (21.12)$$

On syytä huomata, että kaikki todelliset prosessit ovat itse asiassa irreversiibeileitä ja että jos entropia vähenee jossakin systeemissä, niin se silloin kasvaa vähintäänkin saman verran sen ympäristössä.

Edellinen 2. pääsäännön muotoilu on yhtäpitävä Clausiuksen muotoileman 2. pääsäännön kanssa, sillä täydellisen jäädytyskoneen tapauksessa ( $\Delta S_{\text{kone}} = 0$ ) ympäristön entropia koneen kierrosta kohti olisi  $\Delta S = Q/T_H - Q/T_C < 0$ . Siksi  $\Delta S > 0$ .

## 21.9. Energian muuntaminen toisiksi muodoiksi

Energian säilymislaki sallii **energiamuotojen** (sähkö-, ydin-, kemiallinen, kineettinen-, potentiaali- (esim. gravitaatio), termien energia, jne.) **muuntamisen vapaasti toisikseen**. Näin voidaankin yleisesti tehdä **lukuunottamatta termistä energiaa**, jonka muuntamista rajoittaa termodynamiikan 2. pääsääntö. Kaikki muut energian muodot voidaan muuntaa täysimääräisesti työksi, mutta edellisestä johtuen **lämpöenergian kyky tehdä työtä on tavallaan alentunut** (engl. degraded).

Edellistä voidaan selittää siten, että termisen energian alentunut kyky tehdä työtä **liittyy sen molekyyalitasolla lisääntyneeseen epäjärjestykseen**, jota ei voida vähentää ilman energianvaihtoa ympäristön kanssa. Yhteenvedon voidaan sanoa, että

1. energian alentunut kyky tehdä työtä liittyy lisääntyneeseen epäjärjestykseen ja
2. kaikissa luonnon (irreversiibeileissä) prosesseissa jonkin energiamuodon kyky tehdä työtä alenee sen muuttuessa lämmöksi.

## 21.10. Entropia ja epäjärjestys

Myös **entropia lisääntyy** (irreversiibeileissä) luonnon tapahtumissa **energiamuotojen muuttuessa lämmöksi** tai lämmön siirtymässä lämpötilaeron seurauksena. Tämä **liittyy myös tarkasteltavassa systeemissä sen molekyyalitasolla lisääntyvään epäjärjestykseen**.

**Molekyyalitasolla tarkasteltuna entropia osoittautuukin olevan systeemin epäjärjestyksen mitta.**

Sen vuoksi järjestyksen lisäämiseksi jossakin systeemissä sen on oltava energianvaihdossa ympäristönsä kanssa.

Koko maailmankaikkeuden kannalta katsottuna entropian ja epäjärjestyksen jatkuva lisääntyminen voi johtaa ns. maailmankaikkeuden **lämpökuolemaan**. Tällöin käyttökelpoisia energiamuotoja tai lämpötilaeroja ei enää ole, vaan koko maailmankaikkeus on termisessä tasapainossa.

Tällä tavoin termodynamiikan 2. pääsääntö eli entropian kasvu määrää ajan suunnan.

**Esim.** 100 g vettä, jonka lämpötila on  $0^{\circ}\text{C}$ , ja 50 g vettä, jonka lämpötila on  $50^{\circ}\text{C}$ , sekoitetaan keskenään. Mikä on entropian muutos sekoituksessa?

## 21.11. Statistinen mekaniikka

Molekyylitason "epäjärjestynyt" liike on kuitenkin (periaatteessa) **Newtonin mekaniikan lakien mukaista**. Newtonin mekaniikassa taas on voimassa ns. **ajankääntö-symmetria** ja siten atomitasolla tarkasteltuna järjestyneen systeemin sekoittumistapahtuma on periaatteessa käännettävissä vastakkaisuuttaiseksi. Tällöin siis eristetyn systeemin **entropia voisi vähetä spontaanisti**. Näin ei kuitenkaan koskaan tapahdu käytännössä, koska se on **äärimmäisen epätodennäköistä**.

J.C. Maxwell esittikin, että 2. pääsääntö on vain statistisesti (tilastollisesti) totta, siis ei aivan absoluuttisesti, mutta niin suurella todennäköisyydellä, ettei muita vaihtoehtoja tarvitse ottaa huomioon. Entropia saa suurimman arvonsa, kun systeemi on todennäköisimmässä tilassaan, jolloin epäjärjestys on suurin.

**Esim.** Tarkastele kuuden kolikon (klaava tai kruunu) muodostamaa systeemiä. Määrää systeemin **makrotilat** ja niiden todennäköisyydet **mikrotilojen** lukumäärien perusteella, sekä piirrä tilojen **jakautumafunktio**.

## 21.12. Entropia ja todennäköisyys

Tarkastellaan tähän sopivana esimerkkinä **ideaalikaasun vapaata adiabaattista laajenemista**:

$V_i \rightarrow V_f$ . Kappaleessa 21.7 saatiin entropian muutokselle

$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln(V_f/V_i)$ , koska ideaalikaasulle  $T_f = T_i$ . Koska  $nR = nkN_A = kN$  ja  $N \ln(V_f/V_i) = \ln(V_f/V_i)^N$ , saadaan **entropian muutokselle**

$$\Delta S = S_f - S_i = k \ln(V_f/V_i)^N, \quad (21.13)$$

missä  $N$  on siis koko systeemin molekyyliden lukumäärä.

Oletetaanpa, että säilymlakien estämättä lopputilanteessa, ideaalikaasun vapaan laajenemisen jälkeen, voisivat kaikki molekyylit olla jollakin hetkellä sattumalta tilavuudessa  $V_i$ . Sen todennäköisyys olisi  $W_{if} = (V_i/V_f)^N$ , mikä on äärimmäisen pieni luku. (Olkoon esim.  $V_f = 2V_i$ )

Jos tarkastellaan systeemin osia tai useamman systeemin muodostamaa kokonaisuutta, niin nähdään, että koko systeemiin liittyvä **todennäköisyys on osien todennäköisyyksien tulo**  $W = W_1 W_2 \dots$ . Vastaavat **entropiat**  $S_1, S_2, \dots$  ovat kuitenkin summautuvia eli **additiivisia suureita**, koska  $\ln W = \ln W_1 + \ln W_2 + \dots$ , samoin kuin esim. massa, tilavuus ja sisäinen energia.

Systeemin entropia on siis verrannollinen systeemin makrotilan todennäköisyyden tai makrotilaan kuuluvien mikrotilojen lukumäärän logaritmiin. Jos verrataan systeemin entropiaa täysin järjestyneen tilan entropiaan  $S_0$  ja valitaan  $S_0 = 0$ , saadaan

$$S = k \ln W, \quad (21.14)$$

missä  $W$  on systeemin makrotilan todennäköisyys.

**Esim.** Säiliön tilavuus on jaettu väliseinällä kahteen yhtä suureen osaan,  $V_A = V_B = V/2$ . Tilavuudessa  $V_A$  on ideaalikaasua A ja tilavuudessa  $V_B$  on ideaalikaasua B, ja aluksi  $T_A = T_B = T$  sekä  $P_A = P_B = P$ . Laske tämän systeemin entropian muutos, kun väliseinä puhkaistaan ja kaasujen annetaan sekoittua.

## 21.13. Absoluuttinen lämpötila-asteikko

Tarkastellaan vielä absoluuttista lämpötila-asteikkoa, joka edellä kappaleessa 18.5 määriteltiin ideaalikaasun ominaisuuksien avulla. **Absoluuttinen lämpötila-asteikko** voidaan määrittellä myös aineiden ominaisuuksista riippumattomasti **Carnot'n kiertoprosessin avulla**.

Käytetään vertailulämpötilana veden kolmoispisteen lämpötilaa  $T_{tr} = 273.16$  K ja mittarina Carnot'n konetta, joka toimii mittattavan lämpötilan  $T$  ja lämpötilan  $T_{tr}$  välillä. Kun kiertoprosessin lämpömääriä  $|Q_H|$  ja  $|Q_C|$  merkitään  $Q$  ja  $Q_{tr}$ , yhtälön (21.5) mukaan  $T / T_{tr} = Q / Q_{tr}$ . Siten

$$T = T_{tr} Q / Q_{tr}.$$

Periaatteessa voi olla  $T > T_{tr}$  tai  $T_{tr} > T$ .

Jos Carnot'n kiertoprosessissa olisi  $T_C = 0$  K, siitä seuraisi, että  $|Q_C| = 0$ ,  $|Q_H| = |W|$  ja  $\varepsilon = 100$  %. Tämä olisi vastoin 2. pääsääntöä eikä se tule kyseeseen. Tämä onkin tapana sanoa **termodynamiikan 3. pääsääntönä** muodossa:

**absoluuttista nollapistettä ei voi saavuttaa.**