

# Entropiasta

Jussi Rastas

Luonnonfilosofisen seuran kokous 19.4.2016

# Entropiasta

- ▶ Esitelmä jakautuu kahteen osaan.
- 1. **Kuinka tultiin entropian käsitteeseen?** Siinä selvitetään alkuperäisartikkeleihin (Sadi Carnot (1824), Rudolf Clausius (1850,1854,1865) nojautuen Clausiuksen tie termodynamiikan keskeiseen käsitteeseen, jonka hän vuoden 1865 artikkelissaan lopuksi nimeää entropiaksi. Tässä tiessä oli Carnot'n palautuvan kiertoprosessin idealla tärkeä sija.
- 2. **Entropian ja sen keskeisten ominaisuuksien esittely** käyttäen oppaana teosta: Falk – Ruppel: *Energie und Entropie*.

Tämän kirjoitelman tarkoituksena on pyrkiä kuvailemaan, kuinka termodynamiikan syntyhetkillä 1800-luvun puolivälin vaiheilla päädyttiin **entropian** käsitteeseen. Pääasiallisimpana lähteenäni käytän alkuperäisartikkelien ohella KARL JELLINEKin laajan viisiosaisen fysikaalisen kemian oppikirjan [1] ensimmäistä osaa.

Pääosaan nousevat tällöin SADI CARNOT (1796 – 1832) ja RUDOLF CLAUSIUS (1822 – 1888).

Etenen seuraavassa aluksi JELLINEKin esittämää tarkastelu- ja etenemistapaa noudattaen.

## **Energian yleiset lait (termodynamiikan kolme pääsääntöä)**

a) Energian säilymislause (termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö, ensimmäisen lajin ikiliikkujan mahdottomuus)

1. Energian eri lajit. Säilymislaki.

JELLINEK antaa tässä kohtaa hyvin tarkan historiallisen katsauksen tarkkoine kirjallisuusviitauksineen. Koska tämä alue tunnetaan yleensä hyvin, ohitan sen ja siirryn seuraavaan alakohtaan.

## 1. Lämpöenergia. Kalori, mekaaninen lämpöekvivalentti

Lämpöopin peruskäsitteitä ovat ***lämpötila ja lämpömäärä***. Jo varhain havaittiin, että kuumat kappaleet tarvitsevat paljon aikaa jäähtyäkseen ja että tällöin kappaleen ympäristö lämpenee. Tästä havainnosta syntyy helposti käsitys prosessissa siirtyvästä ja sitä ylläpitävästä lämpöaineesta (calorique). Vähitellen tuli kuitenkin esille ilmiöitä, jotka eivät enää sopineet lämmön ainekäsitykseen, ja tästä käsitteestä luovuttiin ja lämpöä alettiin käsitellä energiamuotona (johon soveltui säilymislause).

(Tulen myöhemmin erillisessä tekstissä tarkastelemaan professori GOTTFRIED FALKin teokseen [2] nojautuen lämmön käsitteeseen liittyvää historiallista kehitystä ja sen läheistä suhdetta entropian käsitteeseen. Osoittautuu nimittäin, että esimerkiksi JOSEPH BLACKin ja SADI CARNOT'n käyttämät lämmön käsitteet olisivat loogisesti kehiteltyinä johtaneet suoraan entropian käsitteeseen, ellei lämpöaineeseen yleisesti liitetty säilymisominaisuus olisi johtanut useissa tapauksissa ristiriitaan kokeellisten tulosten kanssa, jolloin lämpöainekäsite hylättiin, ja se sai tässä yhteydessä myös kritiikkiä, joka oli useilta osiltaan sitä kohtuuttomasti vähättelevä.)

## 1. Ideaalikaasun ominaislämmöt

Jo melko varhain todettiin kokeellisesti, että riittävästi laimennettuja kaasuja voitiin käsitellä ideaalikaasuna. Kokeellisesti havaittiin, että ideaalikaasun sisäenergia oli kaasun tilavuudesta ja paineesta riippumaton. Ideaalikaasun ominaislämmöt määritettiin ja todettiin, että  $C_p = C_v + R$ , jossa  $C_v$  on ideaalikaasun ominaislämpö vakiotilavuudessa, ja  $C_p$  ideaalikaasun ominaislämpö vakiopaineessa.

Tässä yhteydessä on syytä määritellä **kvasistaattinen prosessi** sekä **reversiibelisyys- ja irreversiibelisyyskäsitteet**.

Prosessi on **kvasistaattinen**, jos systeemi, johon kohdistuu ulkoisia vaikutuksia, käy läpi jatkuvan jonon tasapainotiloja ja samanaikaisesti kaikki systeemistä ympäristöön päin kohdistuvat vaikutukset kompensoituvat ympäristön vastavaikutuksilla.

Esimerkki kvasistaattisesta prosessista: sisäisessä tasapainossa oleva kaasusysteemi laajenee ympäristöönsä vastaan siten, että mäntään kohdistunut kaasun paine on täsmälleen yhtä suuri kuin ympäristön taholta mäntään kohdistunut ulkoinen paine. Tällainen tapahtuma on tyypillinen kuviteltu prosessi. Todellisuudessaan kaasun laajetessa täytyy kaasun paineen olla äärellisen määrän ulkopainetta suurempi, jotta kaasun laajenemisen yhteydessä esiintyvät kitkavoimat voidaan voittaa.



Todella tapahtuvia prosesseja nimitetään **luonnollisiksi**. Kvasistaattinen prosessi on luonnollisen prosessin (ajatuksissa suoritettu) rajaprosessi.

Prosessi on **reversiibeli**, jos tarkastettava systeemi voidaan palauttaa alkuperäiseen tilaansa siten, että ympäristöön ei jää jäljelle muutoksia eli myös ympäristö palaa alkuperäiseen tilaansa.

Prosessi on **irreversiibeli**, jos tarkastettavaa systeemiä ei voida palauttaa alkutilaansa ilman, että ympäristössä tapahtuu muutoksia eli ympäristö ei palaa enää alkutilaansa.

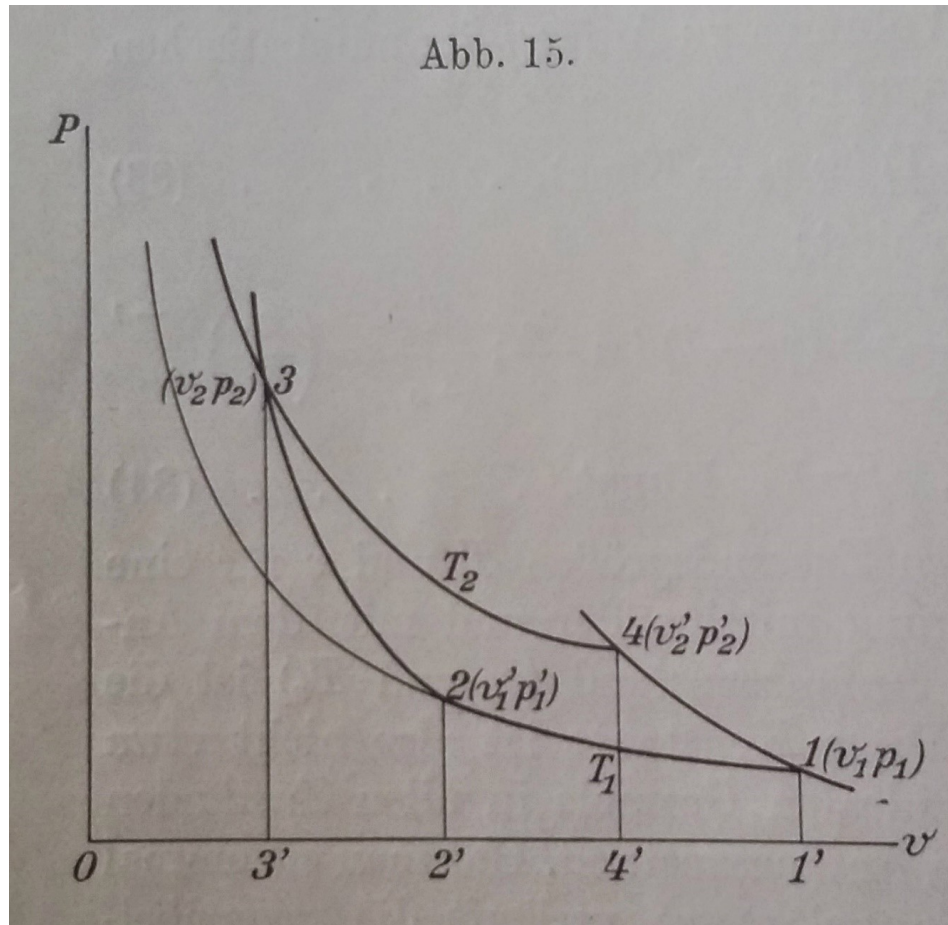
Voidaan osoittaa, että kaikki **kvasistaattiset** prosessit ovat **reversiibeleit**ä ja kaikki **luonnolliset** prosessit **irreversiibeleit**ä.

a) Entropian lisääntymisen lause (Termodynamiikan toinen pääsääntö. Toisen lajin ikiliikkujan mahdottomuus.)

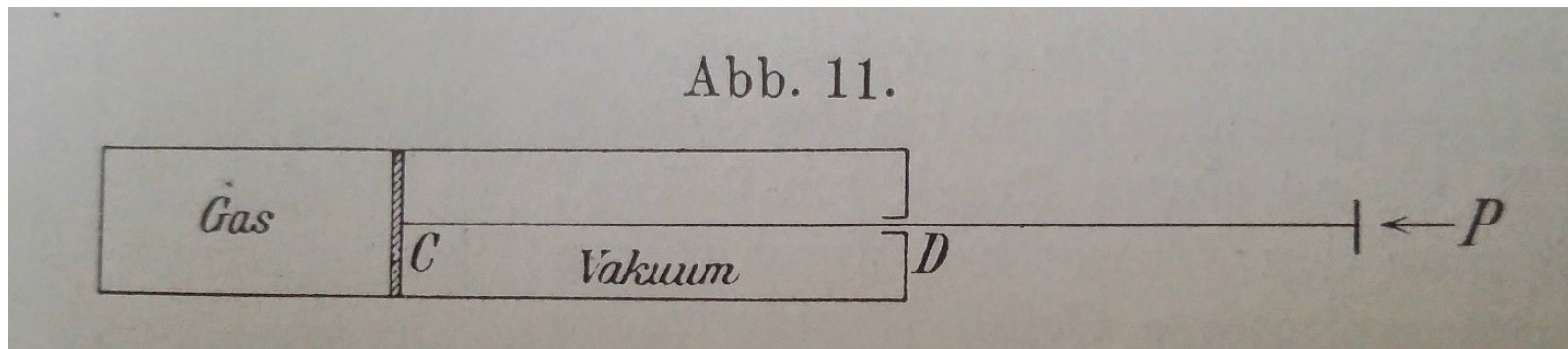
Luvun alussa todetaan, että siinä kiinnitetään nyt huomio lauseeseen (tai periaatteeseen), jolla, samoin kuin energian säilymislauseella on hyvin tärkeä ja yleinen merkitys. Päinvastoin kuin energian säilymislause, joka oli silloiselle sukupolvelle (*ja on myös nykyiselle*) jo hyvin helposti ymmärrettävissä, näin ei ollut (*eikä ole*) **entropian lisääntymisen lauseen** kanssa. Sen täydellinen ymmärtäminen edellyttää yleensä sen soveltamista useisiin kysymyksiin ja pitkäaikaista työskentelyä sen kanssa. Ennakoiden voidaan myös yleisesti sanoa, että tämä lause määrää yksikseen jätetyn systeemin tapahtumisen suunnan. Jos entropian lisääntymisen lausetta sovelletaan lämpöilmiöihin, lämpöenergia erotetaan muista energiamuodoista oleellisessa suhteessa erilaisena ja lauseen asemesta on tapana puhua termodynamiikan toisesta pääsäännöstä. Koska siitä, verrattuna energian häviämättömyyden lakiin, jonka yhteydessä aikoinaan on käytetty ilmaisuja ”*ikiliikkujan mahdottomuus*”, voidaan analogisella tavalla päätyä ”*toisen lajin ikiliikkujan mahdottomuuteen*”, jota toisen pääsäännön yhteydessä samoihin aikoihin usein käytettiin. (*Toisen lajin ikiliikkujalla tarkoitetaan periodisesti työskentelevää laitetta, joka ei suorita mitään muuta kuin ottaa lämpöä mielivaltaisessa lämpötilassa  $T$  olevasta lämpösäiliöstä ja muuttaa sen mekaaniseksi työksi.*).

# Luvussa on myös historiallinen katsaus yksityiskohtaisine kirjallisuusviittauksineen.

Nuori, nerokas ranskalainen SADI CARNOT (1796 – 1832), teknisen mekaniikan yhden perustajan LAZARE CARNOT'n poika, kehitti artikkelissaan 1824 (jo ennen ensimmäistä pääsääntöä) oleellisen osan termodynamiikan toisesta pääsäännöstä. S. CARNOT perusti käsityksensä lämmön aineelliseen luonteeseen (lämpöaine). Hän keksi nimensä mukaan nimetyn erinomaisen tärkeän palautuvan kiertoprosessin ja loi palautuvan kiertoprosessin käsitteellä eksaktille luonnontieteelle yleisesti käyttökelpoisen, hedelmälliseksi osoittautuneen metodisen apuneuvon. Tarkastelemalla kiertoprosessinsa ekonomisia kertoimia hän ymmärsi jo oleellisen osan toisen pääsäännön ideaa. Kiertoprosessin hyvin tärkeän kuvaamismenetelmän keksi (1834) CARNOT'n ystävä ranskalainen insinööri E. CLAPEYRON (1799 – 1864). Termodynamiikan toisen pääsäännön selkeä ymmärtäminen sen yleisessä merkityksessä ja sen eksakti, ensimmäisen pääsäännön pohjalle rakentuva formulointi oli kummankin suuren fyysikon R. CLAUSIUS ja W. THOMSON (Lordi KELVIN) luomus, joiden tutkimukset tulivat julkisuuteen likimäärin samanaikaisesti (noin 1850). Oleellisesti uutta valoa toiseen pääsääntöön toivat wieniläisen fyysikon L. BOLZMANN (1844 – 1906) urauurtavat tutkimukset, jotka paljastivat termodynamiikan toisen pääsäännön ja aineen atomistisen rakenteen välisen läheisen yhteyden. Hänen ideansa jatkoon ja kehittymiseen vaikutti hänen oppilaansa M. v SCHMOLUCHOWSKY (1872 – 1917). Toiseen pääsääntöön kuuluvan ideapiirin täsmällisestä formuloinnista, samoin kuin toisen pääsäännön soveltamisesta lämpösäteilyn moniin ilmiöihin on vihdoinkin kiittäminen M. PLANCKia..



Kuva 6. Ideaalikaasulle tehdyn reversiibeli-adiabaattisen kiertoprosessin graafinen kuvaus.



Kuva 2. Kvasistaattista lähenteleviin ideaalikaasun laajenemis- ja kompressointikokeisiin soveltuva laite.

Koko kiertoprosessin tuloksesta voimme seuraavassa puhua. Kaasun koko energia on pysynyt muuttumattomana. Työmäärä  $A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1$  on ulkomaailman (eli ympäristön) vastaan ottama. Tämä työmäärä on positiivinen, koska  $v_1 > v_1'$ . Lämpömäärä  $Q_1$  on  $T_2$ :sta  $T_1$ :een laskenut. Sen lisäksi häviää vielä suuretta  $A_2 - A_1$  vastaava ekvivalentti lämpömäärä  $Q_2 - Q_1$  lämpötilassa  $T_2$ . Saavutetun työn ja laskevan lämmön välisen suhteen saamme helposti, jos päättelemme, että seuraavat yhtälöt ovat voimassa:

$$Q_1 = A_1 = RT_1 \ln (v_1 / v_1') \text{ ja } A = A_2 - A_1 = R \ln (v_1 / v_1') (T_2 - T_1).$$

Niistä saamme suhteen:

$$A : Q_1 = R \ln (v_1 / v_1') (T_2 - T_1) : RT_1 \ln (v_1 / v_1') = (T_2 - T_1) : T_1 \quad (3a)$$

Vertaamalla riippuvuuksia (3) ja (3a) näemme, että saavutamme sekä äärettömän monella lämpösäiliöllä työskentelevällä reversiibelillä CARNOT'n kiertoprosessilla että adiabaattisilla tilanmuutoksilla työskentelevällä reversiibelillä kiertoprosessilla pro yhtä  $T_2$ :sta  $T_1$ :een laskevaa kaloria kohti täsmälleen saman työmäärän.

Edellä JELLINEKin teoksessaan esittämä CARNOT'n kiertoprosessin tarkastelu (noin sata vuotta CARNOT'n artikkelin ilmestymisen jälkeen) on siinä muodossa, jonka se oli saanut 1800-luvun puolenvälin vaiheilla termodynamiikan kehittäjien käsissä, ja jossa CLAUSIUKSEN osuus oli ratkaiseva ja keskeinen. Se vastaa myös hyvin CARNOT'n kiertoprosessin esittelyä nykyisissä oppikirjoissa.

Tämän jälkeen jätämme JELLINEKin ja tarkastelemme eräitä alkuperäisartikkeleita: CARNOT [3] (CLAPEYRON [4]) ja CLAUSIUS [5], [6], [7], ja niissä tietä kiertoprosessista entropiaan.

CARNOT'n alkuperäinen artikkeli on, kuten viiteluettelosta on nähtävissä vuodelta 1824. WILHELM OSTWALD on kääntänyt sen saksankielelle, ja käännös on julkaistu OSTWALDin klassikoissa (Ostwalds Klassiker Nr 37). Käännös sisältää 67 sivua ja tekstiin liittyvät huomautukset 5 sivua. Huomautuksissa on aluksi tietoja artikkelin tekijästä ja artikkelin vastaanotosta, sen jälkeen 21 tekstiä selventävää ja täydentävää huomautusta.

Artikkelin tekijä NICOLAS-LÉONHARD-SADI CARNOT syntyi Pariisissa 1796, aloitti vuonna 1812 Ecole polytechnique'ssa, jonka hän jätti vuoden 1814 lopulla ja siirtyi aliluutnanttina armeijan palvelukseen. Vuonna 1819 hän antoi asettaa itsensä disponibiliateettiin ja teki vuonna 1821 matkan Saksaan. Takaisin palattuaan hän jatkoi tutkimuksiaan ja laati 1824 artikkelinsa, joka jäi hänen ainoaksi. Vuoden 1826 lopussa hän astui jälleen aktiivipalvelukseen, mutta jätti sen jälleen pian, 1828, jatkaakseen tutkimuksiaan. Kesäkuun loppupuolella 1832 hän sairastui ja kuoli kolera-kohtaukseen 24. elokuuta 1832.



SADI CARNOT'n tutkimus, jota painettiin muutamia kappaleita, löysi vain vähäisen levikin. Se painettiin jälleen 1872 (Annales scientifiques de l' Ecole Normale supérieure (II. Sér. t. I, 1872)). Sen erityinen uuspainos ilmestyi 1878 Pariisissa (Gauthier – Villars). Siihen antoi tekijästä hänen veljensä H. CARNOT biografiset tiedot, joita on yllä käytetty hyväksi. Siinä on tekijän kuva ja painettuna joukko käsinkirjoitettuja muistiinpanoja, joista käy ilmi, että SADI CANOT, joka kirjoituksessaan vielä lähti lämmön aineellisen luonteen otaksumasta, oli hyvällä tiellä keksiä ja tieteellisesti selittää lämmön ja työn molemminpuolinen muuteltavuus. Näiden muistiinpanojen perusteella hänet voitaisiin lukea termodynamiikan ensimmäisen pääsäännön keksijöihin, kuten on tapahtunutkin, vaikka sitä ei ole historiallisesti katsottu hyväksytyksi; kuitenkin voidaan hyvällä syyllä arvella, että jos hänellä olisi ollut pidempi elinaika, askel hänen muistiinmerkinnöissään tästä ajatuksesta esittämiensä luonnosten pohjalta sen tieteellisesti riittävään läpilyöntiin ja esittämiseen olisi ollut hyvin odotettavissa.

Vaikutus, joka tutkimuksella oli, oli aluksi, kuten sanottua, yllättävän vähäinen. Vasta 1834 E. CLAPEYRON on tunnistanut CARNOT'n perusidean "hedelmälliseksi ja vastaansanomattomaksi" ja esitti saman nimisessä tutkimuksessa (Journal de l'Ecole Polytechnique **14**, 170, 1834) sen graafisen ja analyyttisen formuloinnin, joka oleellisesti on vieläkin käytössä. Mutta myös CLAPEYRONin tutkimuksella näyttää aluksi olleen vähän vaikutusta, kunnes se 1843 otettiin POGGENDORFFin Annaleihin (**59**, 446, 1843) huomautuksella: "Tällä tähän asti vähän huomioon otetulla kirjoituksella näyttää tärkeytensä johdosta olevan täysi oikeus saada osakseen huomiota."

CLAPEYRON on esityksessään kuten CARNOT lähtenyt otaksumasta, että kaikissa muutoksissa, joissa lämpöä ei tuoda eikä viedä, lämmön kokonaismäärä pysyy muuttumattomana. Tähän otaksumaan on päätynyt myös ensin W. THOMSON, joka lehdessä Transactions of the Royal Society of Edinburgh (5) 16, 1849) oli ottanut käyttöön CARNOT'n tarkastelutavan ja johtanut sitä eteenpäin. Vasta CLAUSIUS on vuonna 1850 julkaisussa POGGENDORFFS Annalen der Physik und Chemie, 79, 368, 1850 luopunut tästä otaksumasta ja asettanut sen asemesta tarkastelunsa perustaksi J. R. MEYERin 1842 esittämän, JOULEn sillä välin kokeellisesti vahvistaman ja HELMHOLZin fysiikan eri alueille sovellettavan periaatteen, jossa lämmön ja työn molemminpuolinen muuteltavuus yleistetään koskemaan kahden eri energiamuodon välistä molemminpuolista muuteltavuutta, jolloin CARNOT'n perusajatus vasta saavutti todellisen kehityksensä.

Siirryn tämän jälkeen CLAUSIUKSEN artikkeleihin [5], [6] ja [7]. Niistä ensimmäinen on vuodelta 1850, jossa CLAUSIUS yhdisti CARNOT'n periaatteen ensimmäiseen pääsääntöön ja esitti siinä toisen pääsäännön ytimen. Tämän artikkelin katsoi suuri termodynaamikko J. W. GIBBS käänteeksi fysiikan historiassa, ja merkinneen termodynamiikan alkua tieteenä. (GIBBS, Coll. works II, p. 262).

Toisessa artikkelissa CLAUSIUS esitti vuonna 1854 entropian käsitteen ja antoi sillä uuden muotoilun toiselle pääsäännölle. Kolmannessa artikkelissa vuonna 1865 hän vihdoin otti tälle käsitteelle käyttöön nimen **entropia**. Tämä artikkeli päättyy CLAUSIUKSEN tunnettuun ilmaisuun: **Maailman energia pysyy vakiona. Maailman entropia pyrkii maksimiin.**

Kaikki kolme artikkelia ovat suhteellisen laajoja, syvällisiä ja monipuolisia tarkasteluja. Kaikissa niissä on CARNOT'n kiertoprosessiajatuksella tärkeä sija. Tarkastelen seuraavassa vielä kutakin artikkelia yksityiskohtaisemmin.

CLAUSIUKSEN artikkelista [5] minulla on kopio alkuperäisestä artikkelista ja OSTWALDin klassikoissa MAX PLANCKin referoimana julkaistu teksti.

Tekstinsä johdannossa CLAUSIUS toteaa: siitä lähtien kun höyrykoneiden avulla lämpöä käytetään hyväksi liikkuvana voimana, ja tätä kautta käytännössä päädytään tarkastelemaan määrättyä työsuuretta ekvivalenttina siihen tarvittavaan lämpöön nähden, on lähellä, myös teoreettisesti edellyttää määrättyä suhdetta lämpömäärän ja mahdollisella tavalla tuotetun työn välillä, ja käyttää tätä suhdetta hyväksi johtamalla siitä johtopäätöksiä itse lämmön olemuksesta ja sitä hallitsevista laeista. Itse asiassa on jo suoritettu eräitä sen laatuksia tuloksellisia kokeita; kuitenkin uskon, CLAUSIUS toteaa, että tilanne ei ole vielä näillä tyhjennetty, vaan fyysikoilta vaaditaan jatkuvaa huomion ottoa, samalla kun tähän asti tehtyihin johtopäätöksiin voidaan tehdä huomattavia vastaväitteitä, osittain toisia johtopäätöksiä, joihin tilaisuus tarjoutuu, ja jotka voivat vaikuttaa oleellisesti lämpöteorian perusteisiin ja täydellistämiseen.

Tärkein tähän kuuluva tutkimus on peräisin S. CARNOT'ltä, ja tämän tekijän ideoita on myöhemmin CLAPEYRON esitellyt analyyttisesti erittäin taitavalla tavalla. CARNOT osoittaa, että aina, kun työtä lämmön avulla suoritetaan, ja samalla vaikuttavan kappaleen olotilassa ei esiinny pysyviä muutoksia, eräs määrätty lämpömäärä siirretään lämpimämmästä kylmempään, kuten esim. höyrykoneissa tapahtuu. Tätä muutosta hän nyt tarkastelee työtä tuottavana vastaavana lämpömuutoksena. Hän sanoo selkeästi, että tällöin ei mitään lämpöä katoa, vaan sen määrä pysyy muuttumattomana, samalla kun hän lisää: ”Tätä tosiasiaa ei ole koskaan epäilty; se on ensin ilman tutkimusta oletettu, ja sitten useissa tapauksissa kalorimetrisillä kokeilla vahvistettu. Sen kieltäminen merkitsisi, että lämmön koko teoria, jossa se on pääperiaatteena, tulisi kumotuksi.”

CLAUSIUS jatkaa: minä en kuitenkaan tiedä, että kokeellisesti olisi riittävästi varmistettu, että tuotettaessa työtä ei koskaan tapahtuisi lämmön häviötä. Pikemminkin voidaan ehkä suuremmalla oikeudella väittää päinvastaista, että, jos sellaista häviötä ei vielä suoraan ole osoitettu, se ei kuitenkaan vielä toisten tosiasioiden johdosta luultavasti, vaan vieläpä hyvin todennäköisesti tullaan osoittamaan. Jos oletetaan, että lämpö, samoin kuin aine, ei voi määrältään vähetä, niin täytyy olettaa, että se ei voi myöskään lisääntyä. Mutta on melkein mahdotonta esimerkiksi kitkalla aiheutettua lämpiämistä selittää ilman lämpömäärän lisääntymistä. Ja JOULEN huolellisilla kokeilla, joilla hyvin eri tavoilla käyttämällä mekaanista työtä tuottamaan lämpöä, on paitsi mahdollisuus, lisätä ylipäänsä lämpömäärää, myös lause, että uuden tuotetun lämmön määrä on verrannollinen siihen käytettyyn työhön, on tullut melkein varmuudeksi. Siihen on vielä lisättävä, että uudemmalla ajalla on aina vielä enemmän tosiasia tullut tunnetuksi, joka puhuu sen puolesta, että lämpö ei ole ainetta, vaan koetaan kappaleen pienten osasten liikkeessä. Jos tämä on oikein, niin täytyy myös lämpöön olla käytettävissä mekaniikan yleinen lause, että esiintyvä liike voidaan muuntaa työksi, ja niin, että elävän voiman häviö on suoritettuun työhön verrannollinen.

CLAUSIUS siirtyy tämän jälkeen lukuun ”Lämmön ja työn ekvivalenssin peruslauseen seuraukset”. Sen alussa hän esittää lämmön ja työn ekvivalenssin peruslauseen, nimittäin

että kaikissa tapauksissa, missä lämmön kautta työtä syntyy, eräs tuotettuun työhön nähden verrannollinen lämpömäärä häviää, ja että kääntäen kuluttamalla eräs yhtä suuri työ sama lämpömäärä voidaan tuottaa.

Tämän jälkeen seuraa yli nelikymmensivuinen tarkastelu, jossa johdetaan niin sanallisesti kuin matemaattisestikin tuon peruslauseen seuraukset. Tässä käsittelyssä CARNOT’n lämpö saa energiamuodon luonteen ja CARNOT’n kiertoprosessi periaatteessa sen muodon, joka edellä on JELLINEKin kuvaamana esitetty, ja jollaisessa muodossa se myös nykyisissä alan oppikirjoissa esitetään.



Tässä käsittelyssä CLAUSIUS antaa myös muotoilunsa **toiselle pääsäännölle**:

on mahdotonta siirtää lämpöä kylmemmästä lämpimämpään kappaleeseen jättämättä ympäristöön mitään muutoksia.

Tämä lause tunnetaan myös muodossa: lämpö ei siirry ”itsestään” kylmemmästä lämpimämpään kappaleeseen, jolloin sanaa ”itsestään” voidaan tarkentaa lisäyksellä (so. eristetyssä systeemissä).

Samoihin aikoihin (1851) W. THOMSON antoi **toiselle pääsäännölle** oman muotoilunsa:

on mahdotonta konstruoida periodisesti työskentelevää laitetta, joka ei suorita muuta kuin jäähdyttää lämpösäiliötä ja suorittaa työtä.

Nämä molemmat muotoilut, joilla ei ensinäkemältä näytä olevan paljon yhteistä, ovat tosiasiaassa ekvivalentit eli toinen seuraa toisesta.

Siirryn tämän jälkeen CLAUSIUKSEN artikkeliin [6].

CLAUSIUS aloittaa tekstinsä [6]: Artikkelissani ”Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für Wärmelehre selbst ableiten lassen“ [5] olen osoittanut, että lämmön ja työn ekvivalenssin lause ja CARNOT’n lause eivät ole toisiinsa nähden poissulkevia, vaan että ne jälkimmäisen vähäisellä muutoksella, joka ei kosketa sen sisällön pääosaa, voidaan saattaa toisiinsa nähden yhteensopiviksi. Lukuun ottamatta tätä periaatteessa välttämätöntä muutosta jätin CARNOT’n lauseen alkuperäiseen muotoonsa, samalla kun se antoi minulle mahdollisuuden soveltaa molempia lauseita useisiin kysymyksiin.

Mutta tämä muoto, vaikka se tyydyttää lauseesta johdetut yhtälöt, on kuitenkin siinä mielessä epätäydellinen, että lauseen varsinainen olemus, ja sen yhteydet ensimmäiseen pääsääntöön eivät tule esille kyllin selvästi. Sen tähden uskon, että ei ole vailla kiinnostusta, jos seuraavassa ilmoitan erään toisen muodon, joka, kuten minusta näyttää, vastaa noita vaatimuksia paremmin, ja samalla on sovelluksia varten erityisen mukava.

## Muutosten ekvivalenssilause

CARNOT'n lause, kun se on viety sopusointuun ensimmäisen pääsäännön kanssa, ilmaisee riippuvuuden muutosten kahden lajin välillä, nimittäin lämmön muuttuminen työksi ja lämmön siirtyminen lämpimämmästä kylmempään kappaleeseen, jonka voimme ilmaista lämmön siirtymisenä korkeammasta lämpötilasta matalampaan lämpötilaan. Tämä voidaan silloisessa muodossa ilmaista seuraavasti:

Kaikissa tapauksissa, missä lämpömäärä muuttuu työksi ja tämän muutoksen välittävä kappale lopuksi jälleen on alkutilassaan, täytyy samalla eräs toinen lämpömäärä siirtyä lämpimämmästä kylmempään kappaleeseen, ja jälkimmäisen lämpömäärän suuruus suhteessa ensimmäisen vastaavaan on ainoastaan molempien kappaleiden, joiden välillä se siirtyy, lämpötiloista, mutta ei välittävien kappaleiden lajista riippuva.

Mutta tämän lauseen johtamisessa on tarkastelun pohjaksi asetettu liian yksinkertainen prosessi, jossa esiintyy ainoastaan kaksi kappaletta, jotka ottavat ja luovuttavat lämpöä, ja sen tähden on hiljaisesti edellytetty, että työksi muuttuva lämpö on peräisin toisesta niistä molemmista kappaleista, joiden välillä lämmönsiirtoa tapahtuu. Samalla kun tällä tavalla työksi muuttuvan lämmön lämpötilasta on etukäteen tehty määrätty otaksuma, niin on tätä kautta se vaikutus, johon tämän lämpötilan muutos molempien lämpömäärien suhteen osalta vaikuttaa, kätkeyty, ja lause on silloin ylläolevassa muodossa epätäydellinen.

CLAUSIUS muodostaa kuusivaiheisen kiertoprosessin, jossa kaasu kiertää alkutilasta kuuden osavaiheen kautta takaisin alkutilaansa, ja jossa on kolme lämpösäiliötä (kappaletta)  $K$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ , lämpötiloiltaan  $t$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  ( $t > t_1 > t_2$ ). Lämpösäiliöt  $K$  ja  $K_1$  luovuttavat lämpöä vastaavasti  $Q$  ja  $Q_1$ . Lämpösäiliö  $K_2$  ottaa vastaan lämmön  $Q_1$  eli lämpömäärä  $Q_1$  siirtyy säiliöstä  $K_1$  säiliöön  $K_2$  ja  $Q$  häviää. Jälkimmäisen lämpömäärän täytyy, sen mukaan, mitä ensimmäisen pääsäännön mukaan on sanottu, muuttua ulkoiseksi työksi. Jos merkitsemme tätä työtä  $W$ :llä, niin täytyy yhtälön (I/[6]) mukaan olla  $Q = A \cdot W$ .

CLAUSIUS toteaa: mekaanisen lämpöteorian toinen pääsääntö voidaan, kuten uskon, tässä muodossa nimittää sopivasti muutosten **ekvivalenssilauseeksi** ja lausua seuraavassa muodossa.

Jos kahta muutosta, jotka, vaatimatta siihen muita pysyviä muutoksia, voivat korvautua molemminpuolisesti, nimitetään ekvivalenteiksi, niin on työstä lämpötilaan  $t$  syntyvällä lämpömäärällä  $Q$  ekvivalenttisarvo

$$Q/T,$$

ja lämpötilasta  $t_1$  lämpötilaan  $t_2$  siirtyvällä lämpömäärällä  $Q$  ekvivalenttisarvo

$$Q (1/T_2 - 1/T_1),$$

missä  $T$  on eräs prosessilajista, joiden kautta muutokset tapahtuvat, riippumaton lämpötilafunktio.

Tämän mukaan kaikille palautuville kiertoprosesseille on mekaanisen lämpöteorian toisen pääsäännön mukaan voimassa yhtälö:

$$\int dQ/T = 0. \quad (\text{II/ [6]})$$

Yhtälöä (II/[6]) voimme nyt käsitellä vastaavalla tavalla kuin aikaisemmin käsitelimme yhtälöä (I/[6]), ja viedä se erikoiseen muotoon, joka siinä ilmenee kappaleen eräänä määrättynä ominaisuutena, ja saadaan yhtälö, jonka jo CLAPEYRON, joskin jonkin verran toisessa muodossa, on johtanut CARNOT'n lauseesta.

Lauseen, että mielivaltaisesti koostetussa palautuvassa kiertoprosessissa kaikkien muutosten algebrallisen summan täytyy olla nolla, osoitettiin ensin, että summa ei voi olla negatiivinen, ja siihen lisäten, että se ei voi myöskään olla positiivinen, koska prosessi tarvitsee suorittaa vain vastakkaiseen suuntaan negatiivisen tuloksen aikaan saamiseksi. Tämän osoituksen ensimmäinen osa pysyy myös nyt **ei palautuvien kiertoprosessien** tapauksessa muuttumattomana, toiselle ei sitä vastoin ole mitään käyttöä. Saadaan siis seuraava lause joka on yhteinen kaikille kiertoprosesseille, samalla kun palautuva muodostaa siinä rajatapauksen.

Kaikkien kiertoprosessissa esiintyvien muutosten algebrallinen summa voi olla ainoastaan positiivinen.



Termodynamiikan alkuaikoina oli horjuvuutta suureiden  $Q$  ja  $W$  etumerkeistä eli siitä, käytettiinkö vertailukohteena termodynaamista systeemiä (kiertoprosessissa kaasua) vai ympäristöä (kiertoprosessissa lämpösäiliöitä). Usein myös lämmölle  $Q$  ja työlle  $W$  käytettiin eri vertailujärjestelmiä. Tämä horjuvuus ulottui aina 1900-luvun alkuvuosikymmenille. Myös CLAUSIUKSELLA sitä esiintyi, sillä vuoden 1865 artikkelinsa [7] alkusivuilla hän muuttaa lämmön  $Q$  vertailukohdetta. Tässä yhteydessä hän toteaa tekstissään (s. 356): ” $dQ$ :lla ymmärretään jälleen otetun lämmön elementtiä, ja  $T$  merkitkään absoluuttisesta nollapisteestä lähtien laskettua lämpötilaa, joka kappaleella sillä hetkellä on, missä se tämän lämpötilaelementin ottaa, tai, jos kappaleella on sen eri osissa erilainen lämpötila, sen osan lämpötila, joka lämpöelementin  $dQ$  ottaa. Jos silloin lämpöelementti jaetaan siihen kuuluvalla absoluuttisella lämpötilalla, ja koko kiertoprosessissa tätä kautta syntynyt differentiaalitermi integroidaan, niin on voimassa näin muodostuvalle integraalille riippuvuus:

$$\int dQ/T \leq 0, \quad (\text{II/[7]})$$

jossa yhtäläisyystermi on sovellettavissa sellaisissa tapauksissa, missä kaikki muutokset, joista kiertoprosessi koostuu, tapahtuvat palautuvalla tavalla, kun taas sellaisissa tapauksissa, missä muutokset tapahtuvat palautumattomalla tavalla, merkki  $<$  on voimassa.”

Tähän kohtaa CLAUSIUS on sijoittanut alaviitteen, joka kuuluu:

”Artikkelissani (Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie ([6]), jossa olen antanut toisen pääsäännön kiertoprosessiin suhteutetun yleisen muodon, olen valinnut siinä esiintyvän differentiaalin  $dQ$ :n etumerkin toisin, kuin tässä, samalla kun siellä muuttuvalta kappaleelta lämpösäiliölle luovutettu lämpöelementti on laskettu positiiviseksi, ja lämpösäiliön luovuttama lämpöelementti negatiiviseksi. Tällä etumerkin valinnalla, mikä määrätyissä yleisissä teoreettisissa tarkasteluissa on mukavampi, on (II/[7]):n asemesta kirjoitettava

$$\int dQ/T \geq 0.$$

Mutta esillä olevassa artikkelissa [7] on tekstissä esitetty valinta, jonka mukaan kappaleen ottama lämpö tullaan laskemaan positiiviseksi ja sen luovuttama lämpö negatiiviseksi, on syytä säilyttää kaikkialla.“

CLAUSIUKSEN vuoden 1865 teksti [7] on neljäkymmentäkahdeksan sivuinen jälleen huolellisesti laadittu laaja artikkeli, jossa molemmat pääsäännöt saavat monipuolisen ja varsin tyhjentävän käsittelyn. Seuraavassa poimin artikkelin [7] tekstistä entropia-käsitteen muotoutumisen kannalta keskeiset kohdat.

Artikkelin sivulla 359 CLAUSIUS palaa aikaisemmin esittämänsä yleiseen riippuvuuteen (II/[7]). Tässä riippuvuudessa, joka ilmaisee toisen pääsäännön, on, jos sitä pitää soveltaa palautuviin muutoksiin, ensiksi samoin lämpömäärällä  $Q$  ymmärrettävä, mikä viittaa palautuvaan muutokseen, ja toiseksi on kaksoismerkin  $\leq$  asemesta käytettävä vaihtäläisyysmerkkiä. Saadaan siis kaikille palautuville kiertoprosesseille voimassa oleva yhtälö:

$$\int dQ/T = 0. \quad (\text{IIa/[7]})$$

Toinen tässä tarkasteluun tuleva suure, joka viittaa toiseen pääsääntöön, ja sisältyy yhtälöön (IIa/[7]). Jos nimittäin, kuten yhtälö (IIa/[7]) sanoo, integraali  $\int dQ/T$  tulee joka kerta yhtä suureksi kuin nolla, niin usein kun kappale, jonka muutokset alkaen jostakin alkutilasta kulkien mielivaltaisten toisten tilojen kautta takaisin alkutilaan, niin täytyy integraalimerkin alla olevan ilmaisan  $dQ/T$  olla erään suureen täydellinen differentiaali, joka riippuu ainoastaan kappaleen senhetkisestä tilasta, ja ei siitä tiestä, jota kautta se on siihen päätenyt. Jos merkitsemme tätä suuretta kirjaimella  $S$ , voimme asettaa:

$$dS = dQ/T, \quad (59/[7])$$

tai, jos ajattelemme tämän yhtälön integroiduksi jonkin palautuvan tapahtuman suhteen, jossa kappale voi jostakin valitusta alkutilasta päätyä nykyiseen tilaansa, ja tällöin arvoa, joka suureella  $S$  on alkutilassa, merkitään  $S_0$ :lla, saadaan:

$$S = S_0 + \int dQ/T \quad (60/[7])$$

Jos nyt etsitään suurelle  $S$  kuvaavaa nimitystä, niin voitaisiin, aivan samoin kuin suuresta  $U$  on sanottu lämpö- ja työsisältö, suuresta  $S$  sanoa, että se on kappaleen muutossisältö. Tässä kohtaa kuitenkin CLAUSIUS toteaa: mutta koska pidän parempana löytää tieteen tärkeää suuretta varten senlaatuisen nimen vanhoista kielistä, jotta sitä voisi käyttää muuttumattomana kaikissa uusissa kielissä, niin ehdota, että suure  $S$  nimitetään kreikkalaisen sanan ἔντροπή, muutos, mukaan entropiaksi. Sanan entropia olen muodostanut mahdollisimman läheiseksi sanalle energia, sillä molemmat suureet, jotka näillä sanoilla pitää tulla nimitetyiksi, ovat niiden fysikaalisen merkityksen mukaan keskenään niin läheistä sukua, että määrätty samankaltaisuus näyttää minusta olevan tarkoituksenmukainen.

Tämän kehittelyn jälkeen CLAUSIUS toteaa. haluan vielä koskea aiheeseen, jonka täydellinen käsittely tosin tässä ei ole paikallaan, koska sen vaatima selvittely olisi liian laaja, mutta josta kuitenkin uskon, että seuraava lyhyt viittaus tuskin on vailla mielenkiintoa, varsinkin, kun se voi vaikuttaa tunnistamaan niiden suureiden tärkeyden, joita olen mekaanisen lämpöteorian toisen pääsäännön formuloinnissa tuonut esille.

Toinen pääsääntö siinä muodossa, jonka olen sille antanut, sanoo, että kaikki luonnossa esiintyvät muutokset määräytyssä mielessä, jotka olen positiivisiksi ottanut, itsestään, se on ilman kompensatiota, voi tapahtua, mutta että se vastakkaisessa, siis negatiivisessa mielessä voi tapahtua ainoastaan sillä tavalla, että se samanaikaisella muutoksella tulee kompensoiduksi. Tämän lauseen sovellus koko maailmankaikkeuteen johtaa päätelmään, johon ensiksi W. THOMSON on kiinnittänyt huomiota, ja josta olen eräässä äskettäin ilmestyneessä artikkelissa puhunut. Jos nimittäin kaikkien maailmankaikkeudessa esiintyvien olotilanmuutosten yhteydessä määrätyn tyyppiset muutokset ylittävät suuruudessa vastakkaistyyppisten vastaavat, niin täytyy maailmankaikkeuden kokonaistila muuttua tuossa ensimmäisessä tyypissä, ja maailmankaikkeuden täytyy lähestyä erästä rajatilaa.

CLAUSIUS päättää artikkelinsa [7] seuraavasti: Toistaiseksi tahdon rajoittua siihen, esittää tuloksen, että, jos sama suure, jota olen nimittänyt suhteessa yksityiseen kappaleeseen sen entropiaksi, johdonmukaisella tavalla ottamalla huomioon kaikki seikat ajatellaan muodostetuksi koko maailmankaikkeudelle ja jos sen rinnalla käytetään toista merkityksensä mukaan yksinkertaisempaa energian käsitettä, voidaan mekaanisen lämpöteorian molemmat pääsäännöt lausua maailmankaikkeuden vastaavina peruslauseina seuraavassa yksikertaisessa muodossa:

- 1) Maailman energia on vakio.
- 2) Maailman entropia pyrkii maksimiin.



Otan tähän loppuun vielä pienen katkelman MAX PLANCKin teoksesta ”Vorlesungen über Thermodynamik” (Walter de Gruyter & Co, Berlin, zehnte Auflage, 1954, s. 101), mikä liittyy CLAUSIUKSEN artikkelin viimeisiin riveihin:

”CLAUSIUS on tiivistänyt lämpöteorian ensimmäisen pääsäännön siihen, että maailman energia pysyy vakiona, toisen siihen, että maailman entropia pyrkii maksimiin. Syystä on tätä vastaan väitetty, että ei ole mitään mieltä, puhua suorastaan maailman energiasta ja entropiasta, koska senlaatuiset suureet eivät ole tarkasti määriteltävissä. Kuitenkaan ei ole vaikeata formuloida CLAUSIUKSEN lauseita niin, että ne säilyttävät mielensä varsin hyvin, ja että se, mikä niissä on luonteenomaista, ja mitä CLAUSIUS ilmeisesti halusi niillä sanoa, tulee selvemmin ilmi.”

## Falk – Ruppel, Entropiasta

### Energiamuodot

Energian vaihto tapahtuu aina määrättyissä energiamuodoissa. Jokainen energiamuoto on sitä kautta määritelty, että vaihdettu energia on sidottu johonkin määrättyyn suureen. Jokainen energiamuoto on suure**parilla** tunnistettu.

$$\begin{aligned}\text{Rotaatioenergia} &= \boldsymbol{\Omega} \, d\mathbf{L} = \Omega_x L_x + \Omega_y L_y + \Omega_z L_z \\ &= (\text{kulmanopeus}) \cdot d(\text{kiertoimpulssi})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Siirtoenergia} &= -\mathbf{F} \, d\mathbf{r} = -F_x dx + -F_y dy + -F_z dz \\ &= (-\text{voima}) \cdot d(\text{paikkavektori})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Liike-energia} &= \mathbf{v} \, d\mathbf{P} = v_x dP_x + v_y dP_y + v_z dP_z \\ &= (\text{nopeus}) \cdot d(\text{impulssi})\end{aligned}$$

$$\text{Kompressioenergia} = -p \, dV = (-\text{paine}) \cdot d(\text{tilavuus})$$

Pintaenergia  $= \sigma dA = (\text{pintajännitys}) \cdot d(\text{pinta-ala})$

Sähköenergia  $= \varphi dQ = (\text{sähköpotentiaali}) \cdot d(\text{sähkövaraus})$

Kemiallinen energia  $= \mu dn = (\text{kemiallinen potentiaali}) \cdot d(\text{ainemäärä})$

## Lämpöenergia

Sanaa ”lämpö” käytetään jokapäiväisessä elämässä – ja valitettavasti myös fysiikassa – usein tavalla, jolloin se ei merkitse energiamuotoa.

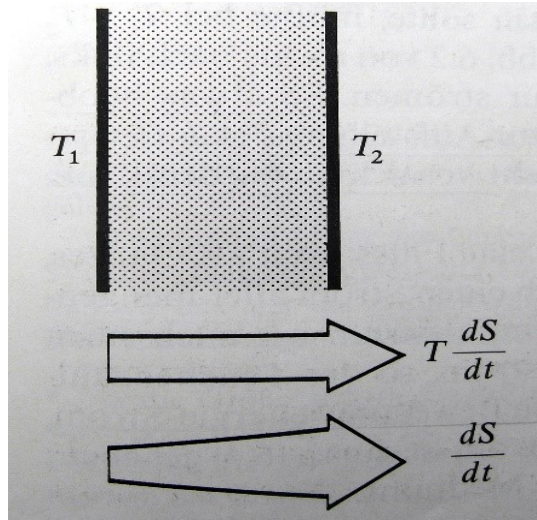
Energiamuoto lämpö =  $T dS = (\text{absoluuttinen lämpötila}) \cdot d(\text{entropia})$

Entropia on määrällinen suure kuten energia, impulssi, kiertoimpulssi, sähkövaraus, ainemäärä. Sillä on kuten edellä luetelluilla ominaisuus, että se voi virrata. Virtaava entropia määrittelee entropiavirran ja entropiavirrantiheyden.

## Lämpövirta ja entropiavirta

Lämpövirta =  $T \, dS/dt = T \cdot$  entropiavirta.

Lämpövirta on entropiavirran kanssa kytkeytyvä energiavirta.



Tarkastellaan lämpövirtausta seinämän läpi.

Energiavirta  $T \, dS/dt$  (= lämpövirta) ja entropiavirta  $dS/dt$  seinän läpi, jossa pintojen lämpötilat  $T_1$  ja  $T_2$  pidetään vakioina ( $T_1 > T_2$ ). Lämpövirralla esitettynä tasapaksulla nuolella, on jokaisessa poikkileikkauksessa sama paksuus. Entropiavirta sitä vastoin lisääntyy entropiatuoton johdosta. Tämän osoittaa alemman nuolen lisääntyvä paksuus.

$$(1) \quad \text{Lämpövirta} = T_1 \, dS_1/dt = T_2 \, dS_2/dt$$

Yhtälö (1) voidaan kirjoittaa muotoon:

$$(2) \quad dS_2/dt - dS_1/dt = (T_1 - T_2)/T_2 \, dS_1/dt = (T_1 - T_2)/T_1 T_2 \cdot T_1 dS_1/dt = \\ (T_1 - T_2)/T_1 T_2 \cdot \text{lämpövirta}$$

$dS_2/dt$  on entropiavirta ulos seinästä,  $dS_1/dt$  entropiavirta seinään. Lämpötila-arvoilla  $T_1 > T_2$  lisääntyy entropia kaavan (2) mukaan entropian virratessa seinämän läpi.

Jos entropia virtaa lämpöä johtavan aineen läpi, niin lisääntyy entropia, tällöin syntyy entropiaa. Jos entropian sisään virtausta pidetään vakiona, sillä aikaa kun aineen lämmönjohtavuus ja siten myös lämpötila muuttuu, niin ovat entropian tuotto ja lämpötilaero sitä suurempia, mitä huonommin aine johtaa lämpöä ja sen kanssa myös entropiaa.

## **Systeemi ja sen energianvaihto**

Systeemi ”pistemäinen kappale”

$$dE = \mathbf{v} d\mathbf{P}$$

Systeemi: ”pistemäinen kappale + kenttä”

$$dE = \mathbf{v} d\mathbf{P} - \mathbf{F} d\mathbf{r}$$

Systeemi: ”rotatoikykyinen kappale + kenttä”

$$dE = \mathbf{v} d\mathbf{P} - \mathbf{F} d\mathbf{r} + \mathbf{\Omega} d\mathbf{L}$$

Systeemi: ”rotatoi- lämmövaihtokykyinen kappale + kenttä”

$$dE = \mathbf{v} d\mathbf{P} - \mathbf{F} d\mathbf{r} + \mathbf{\Omega} d\mathbf{L} + T dS$$

Systeemi: ”termodynaaminen”

$$dE = T dS - p dV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_m dn_m$$

## Gibbsin funktio

$$E = E(\mathbf{P}, \mathbf{r}, \mathbf{L}, S, V, A, n_1, \dots, n_m)$$

$$v_x = \partial E / \partial P_x, \quad v_y = \partial E / \partial P_y, \quad v_z = \partial E / \partial P_z$$

$$-F_x = \partial E / \partial x, \quad -F_y = \partial E / \partial y, \quad -F_z = \partial E / \partial z$$

$$\Omega_x = \partial E / \partial L_x, \quad \Omega_y = \partial E / \partial L_y, \quad \Omega_z = \partial E / \partial L_z$$

$$T = \partial E / \partial S, \quad -p = \partial E / \partial V, \quad \sigma = \partial E / \partial A$$

$$\mu_1 = \partial E / \partial n_1, \quad \dots \quad \mu_m = \partial E / \partial n_m$$



## Entropia

Systeemi sisältää jokaisessa tilassa määrätyn määrän entropiaa, niin kuin se sisältää energiaa ja ainemääriä.

Jokainen muutos  $dS$ , jonka systeemin entropia kokee, on koostunut **entropian vaihdosta** ja **entropian tuotosta**

$$(3) \quad dS = dS_{\text{vaihto}} + dS_{\text{tuotto}}$$

Koska mitään entropian häviämistä ei ole, voidaan tämä ilmaista riippuvuudella

$$(4) \quad dS_{\text{tuotto}} \geq 0.$$

Jokainen entropian pieneneminen  $dS < 0$ , on yhtälöiden (3) ja (4) johdosta mahdollinen, kun  $dS_{\text{vaihto}} < 0$  ja  $dS_{\text{tuotto}}$  on pienempi kuin edellisen itseisarvo eli entropiaa virtaa ulos enemmän kuin entropiaa systeemissä syntyy.

## Reversiibelisyys ja irreversiibelisyys

Systeemin entropiamuutoksen hajottaminen (3):n mukaan antaa aiheen jakaa yleinen prosessirealisoituminen kahteen luokkaan. Ensimmäinen on **reversiibeli** prosessirealisoituminen; se on tunnettu ehdosta  $dS_{\text{tuotto}} = 0$ . Toinen on **irreversiibeli** prosessirealisoituminen, se käsittää kaikki muut prosessien realisointumiset; niille on voimassa  $dS_{\text{tuotto}} > 0$ .

## Lämmön käsite Clausiuksella

Entropian hajottaminen yhtälöllä (3) vaihto- ja tuotto-osaan antaa aiheen kirjoittaa energiamuodolle TdS lauseke

$$(5) \quad TdS = TdS_{\text{vaihto}} + TdS_{\text{tuotto}}$$

Energiamuoto TdS, lämpö, jakautuu silloin vaihtuvaan lämpöön” (=  $TdS_{\text{vaihto}}$ ) ja ”tuotettuun lämpöön” (=  $TdS_{\text{tuotto}}$ ). Niin arveluttava kuin tämä jako on – sillä ei ole variaabelia  $S_{\text{vaihto}}$  eikä variaabelia  $S_{\text{tuotto}}$ , vaan ainoastaan variaabeli S – näyttelee se kuitenkin Clausiuksella termodynamiikan esittelyssä enemmän tai vähemmän eksplisiittistä roolia. Kaikki harkinta, joissa systeemiin sen jokaisessa lämpötilassa tuodaan tai siitä viedään lämpöä, rakentuu sille, että lämpö määritellään riippuvuudella

$$(6) \quad \text{lämpö} = \delta Q = TdS_{\text{vaihto}}$$

Tällöin yhtälön (3) mukaan

$$(7) \quad dS = \delta Q/T + dS_{\text{tuotto}}.$$

Reversiibelissä realisoinnissa on  $dS_{\text{tuotto}} = 0$ , siis on

$$(8) \quad dS = \delta Q/T \quad \text{reversiibelissä prosessirealisoinnissa.}$$

Irreversiibelissä prosessirealisoinnissa on sitä vastoin  $dS_{\text{tuotto}} > 0$ , niin että yhtälöstä

(7) seuraa

$$(9) \quad dS > \delta Q/T \quad \text{irreversiibelissä prosessirealisoinnissa.}$$

Yhtälöt (8) ja (9) ovat Clausiuksen antamat formuloinnit entropiamuutosten kytkeytymiselle lämmön  $\delta Q$  kansa reversiibelisti ja irreversiibelisti realisoiduissa prosesseissa. Tämä merkitsee sitä, että lämpö  $\delta Q$  traditionaalisen lämpöopin mielessä on ainoastaan vaihdetun entropian kanssa kytköksissä.

Tämän määritelmä Clausius otti esitermodynaamiselta ajalta, jossa lämpöä pidettiin häviämättömänä aineena. Niin paradoksaaliselta kuin se tuntuukin, tämä lämmön  $\delta Q$  määrittely ei kytkeydy prosessien irreversiibileihin, vaan reversiibileihin realisointeihin.

Tässä kirjassa (Falk – Ruppel, Energie und Entropie) käytetään sanaa **lämpö** synonyyminä energiamuodon kanssa, riippumatta siitä, tuleeko muutos  $dS$  vaihdosta tai tuotosta. Päinvastoin kuin yhtälössä (6) kytkeytyy sana lämpö, ei ainoastaan vaihdettuun, vaan myös tuotettuun entropiaan. Jos lämpö määritellään näin eikä Clausiuksen ottamalla tavalla, ei luonnollisesti riippuvuus (9) ole voimassa, vaan riippuvuus (8) on voimassa yleisesti määritelmänä lämmölle  $\delta Q$ , riippumatta siitä, realisoituuko prosessi reversiibelisti tai irreversiibelisti.

## Sanan lämpö totunnainen käyttö

Sana ”lämpö” tulee puhekielessä ja luonnontieteiden totunnaisessa käytössä kytketyksi ei ainoastaan suureeseen  $TdS_{\text{vaihto}}$ , vaan myös osittain suureeseen  $TdS_{\text{tuotto}}$ . Sanomme ”osittain suureen  $TdS_{\text{tuotto}}$  kanssa”, sillä valitettavasti se ei ole  $TdS_{\text{tuotto}}$  itse, mikä lämpönä käsitetään, vaan osa siitä. Mitä tällä osalla tarkoitetaan, tulee selväksi, jos pidetään mielessä, että entropia  $S$  ei ole ainoastaan  $T$ :n funktio, vaan Gibbsin perusyhtälön mukaan myös vielä  $(n-1)$ :stä muusta variaabelista, joiksi nyt otetaan ekstensiiviset muuttujat  $X_2, \dots, X_n$ . Silloin on

$$(10) \quad TdS(T, X_2, \dots, X_n) = T \partial S / \partial T dT + T \sum_1^n \partial S / \partial X_i dX_i.$$

Jos jonkin systeemin entropiamuutos  $dS$  lepää tuotolla, kuten on tavallista, yhtälön (10) vasenta puolta ei pidetä lämpönä, vaan ainoastaan oikean puolen ensimmäistä termiä. Ainoastaan  $dT$ :n kanssa yhteen kytkeytynyt termi on se, joka on ”lämpönä” vakiintunut. Tämä johtuu siitä, että jonkin prosessin täysin irreversiibelissä realisoinnissa, jolloin on  $dS = dS_{\text{tuotto}}$ , systeemin adiabaattisella eristyksellä ainoastaan ensimmäinen termi johtaa systeemin lämpötilanmuutokseen. Lämpötilanmuutos  $dT$  kerrottuna  $T(\partial S/\partial T)$ :llä, systeemin lämpökapasiteetilla, käsitetään irreversiibelissä realisoinnissa lämpönä.



## **Termodynamiikan 2. pääsääntö**

Entropiaa ei voi koskaan hävittää, mutta kyllä tuottaa.