

Falk – Ruppel, Entropiasta

Energiamuodot

Energian vaihto tapahtuu aina määrätyissä energiamuodoissa. Jokainen energiamuoto on sitä kautta määritelty, että vaihdettu energia on sidottu johonkin määrättyyn suureeseen. Jokainen energiamuoto on suureparilla tunnistettu.

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

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

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

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

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

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

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

Lämpöenergia

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

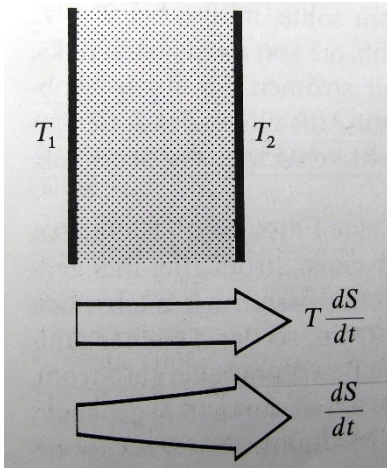
$$\text{Energiamuoto lämpö} = T \, dS = (\text{absoluuttinen lämpötila}) \cdot d(\text{entropia})$$

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 ovat T_1 ja T_2 ($T_1 > T_2$). Lämpövirralla esitettyä tasapaksuutta nuolella, on jokaisessa poikkileikkauksessa sama paksuus. Entropiavirta sitä vastoin lisääntyy entropiatuoton johdosta. Tämän osoittaa alemman nuolen lisääntyvä paksuus.

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

Yhtälöstä (1) voidaan päätyä myös 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 muuttuvat, niin ovat entropian tuotto ja lämpötilaero sitä suurempia, mitä huonommin aine johtaa lämpöä.

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: ”rotaatiokykyinen kappale + kenttä”

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

Systeemi: ”rotaatio- ja lämmönvaihtokykyinen kappale + kenttä”

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

Systeemi: ”termodynaaminen”

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

Gibbsin funktio

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

$$v_x = \partial E / \partial P_x,$$

$$v_y = \partial E / \partial P_y,$$

$$v_z = \partial E / \partial P_z$$

$$-F_x = \partial E / \partial x,$$

$$-F_y = \partial E / \partial y,$$

$$-F_z = \partial E / \partial z$$

$$\Omega_x = \partial E / \partial L_x,$$

$$\Omega_y = \partial E / \partial L_y,$$

$$\Omega_z = \partial E / \partial L_z$$

$$T = \partial E / \partial S,$$

$$-p = \partial E / \partial V,$$

$$\sigma = \partial E / \partial A$$

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

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_{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 realisoitumiset; 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_{vaihto}) ja ”tuotettuun lämpöön” (= TdS_{tuotto}). Niin arveluttava kuin tämä jako on – sillä ei ole variaabelia S_{vaihto} eikä variaabelia S_{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 vietään 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 δQ kansa reversiibelisti ja irreversiibelisti realisoiduissa prosesseissa. Tämä merkitsee sitä, että lämpö δQ traditionaalisen lämpöopin mielessä on ainoastaan vaihdetun entropian kanssa kytköksissä.

Tämän määritelmän Clausius otti esitermodynaamiselta ajalta, jossa lämpöä pidettiin häviämättömänä aineena. Niin paradoksaaliselta kuin se tuntuukin, tämä lämmön δQ määrittely ei kytkeydy prosessien irreversiibeihin, vaan reversiibeihin 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 δQ , riippumatta siitä, realisoituuko prosessi reversiibelisti tai irreversiibelisti.

Sanan ”lämpö” totunnainen käyttö

Sana ”lämpö” tulee puhekielessä ja luonnontieteiden totunnaisessa käytössä kytketyksi ei ainoastaan suureeseen TdS_{vaihto} , vaan myös osittain suureeseen TdS_{tuotto} . Sanomme ”osittain suureen TdS_{tuotto} kanssa”, sillä valitettavasti se ei ole TdS_{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 riippuu myös vielä $(n-1)$:stä muusta variaabelista, joiksi nyt otetaan ekstensii-viset muuttujat X_2, \dots, X_n . Silloin on

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

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.