

Kuinka entropian käsitteeseen tultiin?

Aluksi

Tämän kirjoitelman tarkoituksena on pyrkiä kuvailemaan, kuinka termodynamiikan syntyhetkillä 1800-luvun puolivälin vaiheilla päädyttiin **entropian** käsitteeseen. Pääasiallisimpana lähteenäni käytän alkuperäisartikkelien ohella kirjahyllyssäni olevaa ja jo yli kuusikymmentä vuotta sitten hankkimaani KARL JELLINEKin laajan viisiosaisen fysikaalisen kemian oppikirjan [1] ensimmäistä osaa, jossa näitä kysymyksiä käsitellään yksityiskohtaisesti ja alkuperäisartikkeleita selostaen ja referoiden.

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

Etenen seuraavassa aluksi JELLINEKin esittämää tarkastelu- ja etenemistapaa noudattaen, jolloin selostan kysymykseen tulevien lukujen oleellisia sisältöjä.

Aloitan luvusta, jonka otsakkeena (alaotsakkein) on:

Energian yleiset lait (termodynamiikan kolme pääsääntöä)

- a) Energian säilymislause (termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö, ensimmäisen lain 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.

2. Lämpöenergia. Kalori, mekaaninen lämpöekvivalentti

Tätä alalukua referoin eräiltä kohdin.

Lämpöopin peruskäsitteitä ovat *lämpötila* ja *lämpömäärä*. Jo varsin 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*). Tämän lämpöaineen määrää opittiin pian määrittämään kvantitatiivisesti kalorimetrisillä mittauksilla. Tämän tyyppisillä kokeilla havaittiin [J. BLACK (1728 – 1799)], että lämpöaineen määrä, joka kappaleeseen sen lämmittämiseksi on johdettava, on verrannollinen sen massaansa ja lämpötilan kohoamiseen. Verrannollisuuserrointa, joka on riippuvainen aineen luonteesta ja joka esittää massayksikön 1° lämpötilan nousuun tarvittavaa lämpöaineen määrää, nimitettiin ominaislämmöksi. Lämpöaineen määrä, joka tarvitaan veden massayksikön lämpötilan kohottamiseksi 1° , asetettiin lämpöaineen yksiköksi (kalori). Olotilan muutoksiin ja kemiallisiin prosesseihin liittyvät lämpöilmiöt liitettiin ainekäsityksen puitteisiin, koska näissä ilmiöissä liikkuviin määrättyihin ainemääriin kytkeytyivät aina täysin määrätty lämpömäärät. 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.)

3. 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 vakioaineessa (yksiköissä cal/(aste mooli) eli nykyisin ilmaistuna J/(K mol)). R on kaasuvakio ($R = 1,985$ cal/(aste mooli) (JELLINEKin aikana eli 100 vuotta sitten; nykyisin annettava arvo $8,314$ J/(K mol) (1 cal = $4,184$ J)).

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.

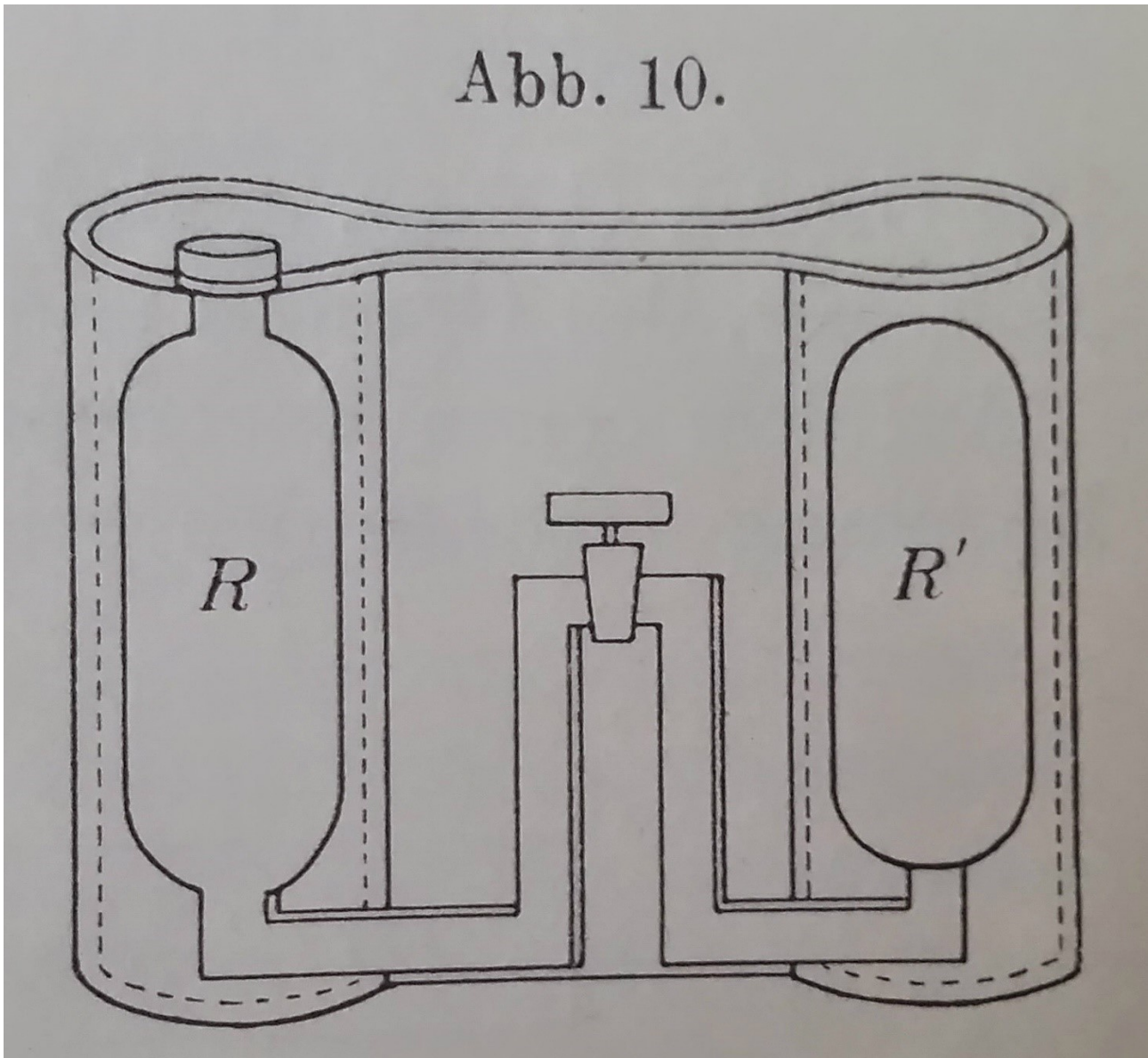
Todella tapahtuvia prosesseja nimitetään luonnollisiksi. Kvasistaattinen prosessi on luonnollisen prosessin (ajatuksissa suoritettu) rajaprosessi.

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 reversiibeileitä ja kaikki luonnolliset prosessit irreversiibeileitä.

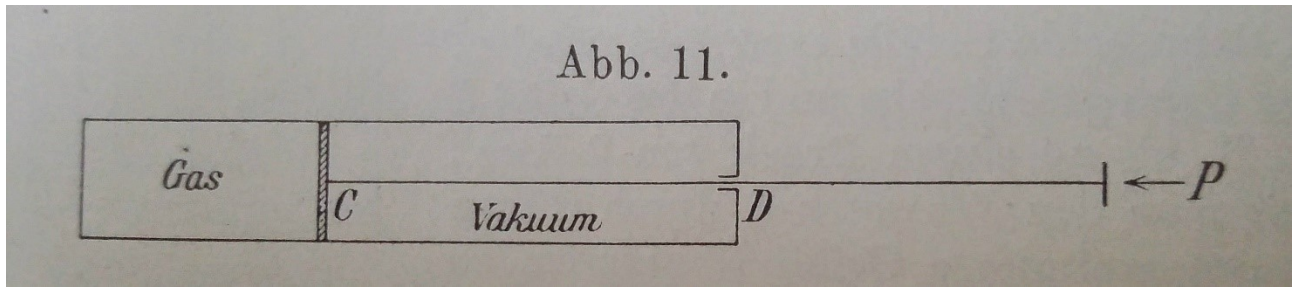
Liitän oheen kuvia JELLINEKin kirjasta, jotka liittyvät läheisesti tässä kappaleessa käsiteltyihin kysymyksiin.



Kuva 1. Ideaalikaasututkimuksissa käytetty kaksiosainen reaktori.

Kuvassa 1 on kaksi pomminmuotoista metalliastiaa R ja R' , jotka on hanalla varustetulla metalliputkella yhdistetty toisiinsa ja sijaitsevat yhdessä ja samassa vesiastiassa. Astiaan R sisältyvän sulkuventtiilin kautta voidaan astiat – yhdistyshanan ollessa avoimena – tyhjiöidä. Sulkemalla yhdistyshana voidaan astiaan R johtaa määrätty määrä kaasua. Avaamalla astioiden välinen yhdyshana syöksyy kaasua (tyhjiötilassa olevaan) astiaan R' . Samanaikaisesti voidaan sekoittamalla vesiastian vettä hyvin seurata veden lämpötilaa ja tällöin ei havaita lämpötilan muutosta. Mitä lähemmäksi kaasu tulee ideaalista käyttäytymistä, sitä tarkemmin tämä toteutuu. Koska veden lämpötila ei muuttunut, merkitsee tämä sitä, että ideaalikaasun laajetessa ei mitään lämpöenergiaa ole kulkeutunut astioiden RR' seinämien kautta vesisäiliöstä kaasuun tai kaasusta vesisäiliöön. Koska myöskään ei mitään muuta energiamäärää ole kulkeutunut – kaasun laajenemisen yhteydessä – astioiden RR' seinämien läpi, merkitsee tämä sitä, että energiaperiaatteen mukaan kaasun energiamäärä on pysynyt vakiona.

Tämän tyyppisellä laitteella J.L. GAY-LUSSAC suoritti aikanaan kaasun laajenemiskokeitaan, joita sitten J.P. JOULE täydensi.



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

b) Entropian lisääntymisen lause (Termodynamiikan toinen pääsääntö. Toisen lain ikiliikkujan mahdottomuus.)

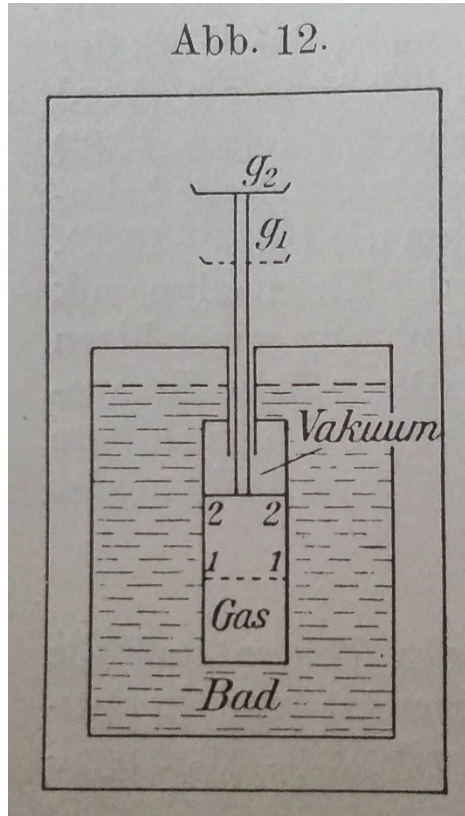
Luvun alussa todetaan, että siinä kiinnitetään nyt huomio lauseeseen (tai periaatteeseen), jolla, samoin kuin energian säilymislauseella on hyvin tärkeä ja yleinen merkitys. Päinvastoin kuin energian säilymislause, joka oli silloiselle sukupolvelle (*ja on myös nykyiselle*) jo hyvin helposti ymmärrettävissä, näin ei ollut (*eikä ole*) **entropian lisääntymisen lauseen** kanssa. Sen täydellinen ymmärtäminen edellyttää yleensä sen soveltamista useisiin kysymyksiin ja pitkäaikaista työskentelyä sen kanssa. Teoksessa käytetään runsaasti sivuja, jotta entropian lisääntymisen lause tulisi täydellisemmin ymmärretyksi. 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 ilmaisua ”*ikiliikkujan mahdottomuus*”, voidaan analogisella tavalla päätyä ”*toisen lain ikiliikkujan mahdottomuuteen*”, jota toisen pääsäännön yhteydessä samoihin aikoihin usein käytettiin. (*Toisen lain 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 nimeytyneen 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 kuvaamisen menetelmän 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 jatkoivat 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.

1. Työsuoritus ideaalikaasun isotermisessä ja reversiibelissä laajennuksessa. Työn tarve isotermisessä reversiibelissä kompressiossa.



Kuva 3. Laitteisto isotermisiä ja reversiibeleitä työvaiheita varten.

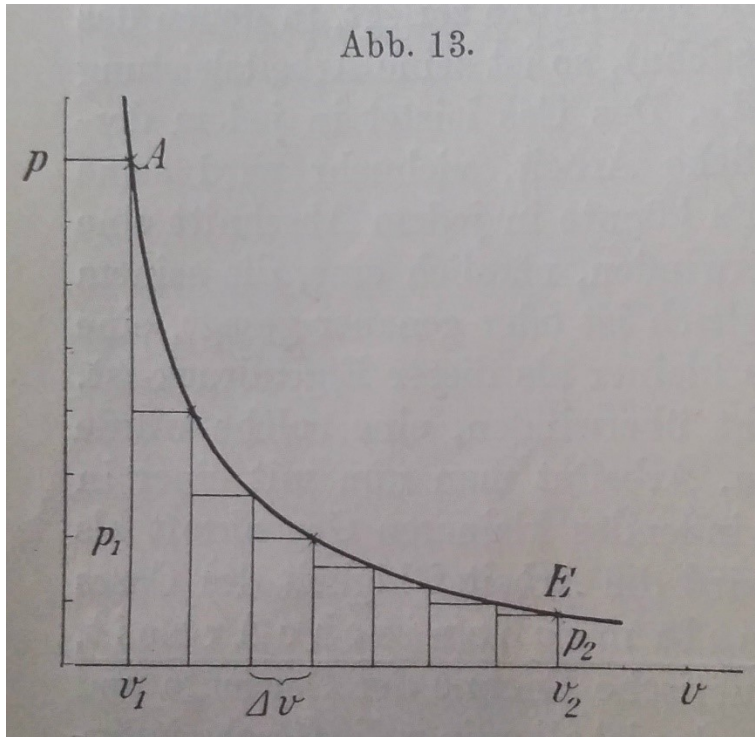
Kuvassa 3 on esitetty sylinteri, johon voidaan sijoittaa 1 mooli ideaalikaasua, jonka lämpötila on T_1 , paine p_1 ja tilavuus v_1 . Sylinterissä liikkuu mäntä kitkattomasti ja kaasutiiviisti, jonka massa voidaan jättää huomiotta. Männän varsi johdetaan kitkattomasti ja kaasutiiviisti ideaalisen tiivistysholkin avulla sylinterin seinämän läpi. Jotta kaasu olisi aina vakiossa lämpötilassa, on sylinteri upotettu suureen vesisäiliöön, joka on ympäristöstään eristetty ja ajateltu niin suureksi, että kaikki seuraavassa tarkasteluun tulevat lämpömäärät, jotka kaasusta vesisäiliöön siirtyvät eivät sanottavasti kohota säiliön veden lämpötilaa, ja kaikki säiliöstä kaasuun siirtyvät lämpömäärät eivät sanottavasti alenna säiliön veden lämpötilaa. Myös oletetaan, että vesisäiliön seinämän läpi voidaan männän varsi johtaa kitkattomasti ja kaasutiiviisti. Jotta mäntä voidaan kiinnittää asemaan v_1 (asento 1) sijoitetaan männän tangon päällä olevaan maljaan paino g_1 , kunnes paino voimalla p_1 per neliösenttimetri painaa mäntää alaspäin, ja kaasu pyrkii kohottamaan sitä samalla voimalla. Kvasistaattisessa differentiaalisessa muutoksessa kaasu suorittaa laajetessaan työtä: $p dv$.

Jos nyt ajatellaan, että 1 mooli ideaalikaasua laajenee isotermisesti ja reversiibelisti tilavuudesta v_1 tilavuuteen v_2 , merkitsee tämä isotermistä kvasistaattista laajenemisprosessia, jolloin kaasun suorittamalle työlle A on voimassa lauseke (ideaalikaasun tilanyhtälö: $p v = n R T$, kun $n = 1$, $T = \text{vakio} \Rightarrow p = R T / v$):

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = R T \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = R T \ln v_2 / v_1 \quad (1)$$

Kaava 1 esittää sitä maksimaalista työmäärää, jonka yksi mooli ideaalikaasua suorittaa laajetessaan isotermisesti ja reversiibelisti tilavuudesta v_1 tilavuuteen v_2 .

Jos taas ajatellaan vastakkaista tapahtumaa, jossa yksi mooli ideaalikaasua puristetaan isotermisesti ja reversiibelisti tilavuudesta v_2 takaisin tilavuuteen v_1 , saadaan itseisarvoltaan sama työmäärä, joka nyt edustaa sitä minimaalista työmäärää, joka ympäristön on suoritettava tämän tapahtuman aikaansaamiseksi.



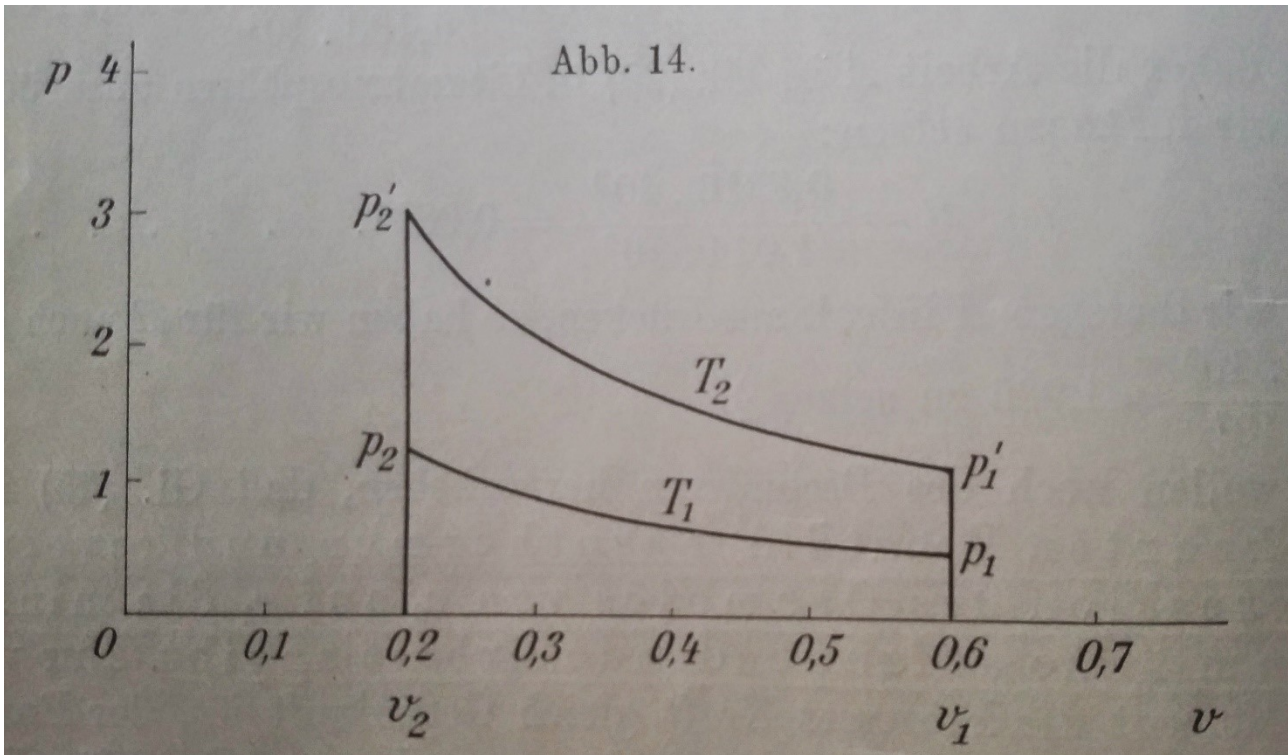
Kuva 4. Ideaalikaasun tilanmuutos graafisesti esitettynä isotermisissä ja reversiibeissä tilavuusmuutoksissa.

2. Reversiibeli ja irreversiibeli Carnot'n kiertoprosessi ilman adiabaattista tilanmuutosta

Siirryn tämän jälkeen lukuun, jossa käsitellään CARNOT'n kiertoprosessia. Käyn sen läpi suhteellisen tarkasti, sillä siitä nähdään, kuinka verrattain yksikertaisin keinoin, kun sen takana on nerokas ajattelija ja ”näkiä”, voidaan saada aikaan aivan uusia uria aukovia tuloksia, kuten myöhemmin suoritettavat tarkastelut tulevat osoittamaan.

CARNOT'n kiertoprosessi perustuu vielä kokonaan ensimmäiseen pääsääntöön, mutta siitä johtaa tie toiseen pääsääntöön. Ajatellaan, että 1 mooli ideaalikaasua on kuvan 3 kuvaamassa laitteessa lämpötilassa T_1 , tilavuudessa v_1 ja paineessa p_1 . Laite on upotettu suureen lämpösäiliöön, jonka lämpö-

tila on T_1 . Lämpösäiliöstä käytetään merkintää I. Kaasun kanssa suoritetaan kiertoprosessi, jossa kaasu käy läpi joukon tilanmuutoksia, niin, että se palaa lopuksi takaisin alkutilaansa. Kaikki tilanmuutokset toteutetaan siten, että joka hetki voima on yhtä suuri kuin vastavoima eli muutokset ovat reversiibeileitä. Olotilanmuutokset havainnollistetaan E. CLAPEYRONin mukaan, jolloin kaasun jokainen tilapiste saa p, v -koordinaatistossa omat p - ja v -arvonsa (kuva 5).



Kuva 5. Ideaalikaasulle tehdyn reversiibelin kiertoprosessin graafinen kuvaus.

Ensin puristetaan kaasu isotermisesti (T_1) ja reversiibelisti tilavuudesta v_1 tilavuuteen v_2 , jolloin liikutaan kuvassa 5 lämpötilaan T_1 kuuluvaa hyperbeliä pitkin pisteestä p_1 pisteeseen p_2 . Tämän jälkeen viedään kaasu seuraavalla tavalla lämpötilasta T_1 lämpötilaan T_2 . Otetaan kaasusylinteri lämpökylvystä I ja asetetaan nopeasti, niin, että kaasussa ei esiinny mitään lämpöhäviöitä eikä lämpötilanmuutoksia vakiossa tilavuudessa v_2 toiseen samoin hyvin suureen vesisäiliöön 1, jonka lämpötila on $T_1 + dT$. Kaasusylinterin annetaan olla säiliössä 1 niin kauan, kunnes hyvin pienen lämpömäärän virrattua kaasuun, se saa lämpötilan $T_1 + dT$. Tämän jälkeen siirretään kaasusylinteri vakiossa tilavuudessa v_2 suureen lämpösäiliöön 2, lämpötilaltaan $T_1 + 2 dT$, missä kaasu ottaa tämän lämpötilan jne. Tällä tavoin kaasusylinterin käytyä vakiossa tilavuudessa v_2 läpi äärettömän monta lämpösäiliötä, joiden lämpötilat eroavat toisistaan määrän dT , lämpiää kaasu reversiibelisti lämpötilasta T_1 lämpötilaan T_2 . Jos meillä on kaksi eri tavalla temperoitua toisensa koskettavaa kappaletta, niin virtaa, ilman että me siihen millään tavalla vaikutamme, tunnetusti lämpöä kuumemmasta kylmempään. Tämän tapahtuman ajava voima on lämpötilaeroon verrannollinen. Jos lämpötilaero on nolla, niin ovat molemmat kappaleet lämpötasapainossa. Jos se on äärettömän pieni, ollaan tasapainoa äärettömän lähellä, jolloin tasapainottuminen tapahtuu äärettömän hitaasti, ja tapahtuma on reversiibeli. Lämmitettäessä vakiossa tilavuudessa liikutaan kaasun kanssa kuvassa 5 pitkin suoraa p_2, p_2' , samalla kun paine lämpötilan kanssa nousee ideaalikaasuyhtälön osoittamalla tavalla. Lämpötilassa T_2 annetaan kaasun laajeta lämpösäiliössä II (lämpötila T_2) isotermisesti ja reversiibe-

listi tilasta p_2' , v_2 tilaan p_1' , v_1 , siis suoraan alkuperäiseen tilavuuteen v_1 . Tällöin liikutaan taas pitkin lämpötilaan T_2 kuuluvaa hyperbeliä pitkin (kuva 5).

Lopuksi jäähdytetään kaasu kosketuksissa äärettömän monen, lämpötilaltaan aina määrän dT eroavien lämpösäiliöiden avulla vakiossa tilavuudessa v_1 lämpötilasta T_2 lämpötilaan T_1 , jolloin kiertoprosessi on sulkeutunut, ja on päädytty alkutilaan.

Koska prosessin kaikissa vaiheissa on toimittu reversiibelisti, on sillä saavutettu maksimityö, joka tällä systeemillä on saavutettavissa. Tästä vakuutaudutaan, kun jatkossa kuvataan irreversiibelisti toteutettua vastaavaa kiertoprosessia. Seuraavaksi tarkastellaan kuvan 5 esittämän reversiibelin prosessin energiatasetta lähemmin.

Tabelle 3.
Energiebilanz des reversiblen Carnotschen Kreisprozesses.

Temperatur	Betrachtetes System (Gas): Änderung des gesamten Energiegehaltes	Außenwelt		
		Wärmebehälter	ausgetauschte Wärme	übrige Außenwelt, ausgetauschte mechan. Arbeit
Bezeichnung				
T_1	0	I	$+ Q_1$	$- A_1$
$T_1 + dT$	$+ C_v dT$	1	$- C_v dT$	0
$T_2 + 2dT$	"	2	"	0
...	...	...	...	...
$T_1 + n dT$	"	n	"	0
T_2	$+ C_v dT$	II	$- C_v dT$	0
T_2	0	II	$- Q_2$	$+ A_2$
$T_1 + n dT$	$- C_v dT$	n	$+ C_v dT$	0
$T_1 + (n-1) dT$	"	n-1	"	0
...	...	...	...	...
$T_1 + dT$	"	1	"	0
T_1	$- C_v dT$	I	$+ C_v dT$	0
Summe	0	I	$+ Q_1 + C_v dT$	$A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1$
		II	$- Q_2 - C_v dT$	$= R \ln \frac{v_1}{v_2} (T_2 - T_1)$

$A_1 = Q_1 = R T_1 \ln \frac{v_1}{v_2}; A_2 = Q_2 = R T_2 \ln \frac{v_1}{v_2}.$

Taulukko 1. Kuvan 5 esittämään kiertoprosessiin liittyvät energiatasetiedot.

Taulukon 1 ensimmäisessä sarakkeessa on esitetty kiertoprosessin läpikäyneen kaasun lämpötilat eri prosessivaiheissa. Toisessa sarakkeessa on kaasumoolin energiamäärän muutokset, neljännessä ja viidennessä sarakkeessa esitellään energiamuutokset ulkomaailmassa, johon luetaan kaikki kappaleet lukuun ottamatta kiertoprosessissa kiertävää kaasua. Ulkomaailma jäsenyy tarkastelluista lämpösäiliöistä, joita kuvaavat merkinnät on esitetty kolmannessa sarakkeessa ja muusta ulkomaailmasta. Ilmaistut energiamäärät esittävät niiden absoluuttisia määriä ilman positiivista tai negatiivista etumerkkiä. Ymmärrämme kaasun, lämpösäiliöiden ja muun ulkomaailman energiamäärät positiivisina, jos ne saavat energiaa ja negatiivisina, jos ne luovuttavat energiaa. — Ideaalikaasun puristus-

vaiheessa lämpötilassa T_1 , luovuttaa ulkomaailma kaasulle työtä $A_1 = RT_1 \ln(v_1/v_2)$, joka siinä ensin ilmenee lämpönä, missä liikkuva mäntä siirtää kineettistä energiaa liikkuville kaasumolekyyleille. Koska kuitenkin kaasumoolin lämpötila pidetään tässä prosessivaiheessa vakiona, virtaa tuotettu lämpö säiliöön I, ja säiliö I saa työn A_1 kanssa ekvivalentin lämpömäärän $Q_1 = RT_1 \ln(v_1/v_2)$. Lämmitettäessä kaasumooli lämpötilasta T_1 lämpötilaan T_2 vakiossa tilavuudessa v_2 , ei tilavuuden vakioisuuden takia esiinny ulkomaailman kanssa mitään työn vaihtoa. Merkitsemällä ideaalikaasun moolista lämpökapasiteettia vakiotilavuudessa C_v :llä, antaa jokainen lämpösäiliö n kaasulle lämpömäärän $C_v dT$ ja myös lämpötilan T_2 lämpösäiliölle II, johon kaasu lopuksi upotetaan. Kaasumoolin isotermisessä ja reversiibelissä laajenemisessa lämpötilassa T_2 saa ulkomaailma eli ympäristö työn $A_2 = RT_2 \ln(v_1/v_2)$, samalla kun lämpösäiliö II antaa ekvivalentin lämpömäärän $Q_2 = RT_2 \ln(v_1/v_2)$. Kaasumoolin energia pysyy laajenemisen ajan vakiona. Kaasumoolin jäähtyessä lämpötilasta T_2 lämpötilaan T_1 vakiossa tilavuudessa v_1 se ei vaihda lainkaan mekaanista työtä. Kaasu luovuttaa jokaiselle lämpösäiliölle n lämpömäärän $C_v dT$, ja myös lämpösäiliö I saa vielä yhden sellaisen. Täten on kiertoprosessi saatu valmiiksi. — Jos nyt tarkastellaan sen tasetta, niin havaitaan, että kaasun energiapitoisuus ei ole muuttunut, kuten sen ensimmäisen pääsäännön mukaan täytyisikin olla. Lämpösäiliö I on saanut lämpömäärän $Q_1 + C_v dT$, säiliö II on menettänyt lämpömäärän $Q_2 + C_v dT$. Häviävän pieni lämpömäärä $C_v dT$ voidaan äärellisten lämpömäärien Q_1 ja Q_2 rinnalla jättää huomiotta. Muu ulkomaailma eli ympäristö on vastaanottanut työmäärän:

$$A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1 = R \ln(v_1/v_2)(T_2 - T_1) \quad (2)$$

CARNOT'n kiertoprosessin koko tulos voidaan myös esittää niin, että korkeammasta lämpötilasta T_2 on eräs lämpömäärä Q_2 hävinnyt, jota vastoin matalampaan lämpötilaan T_1 on siirtynyt pienempi lämpömäärä Q_1 ja, että lämpömäärien erotus $Q_2 - Q_1$ on muuntunut mekaaniseksi työksi. Muita muutoksia ei esiinny ei ulkomaailmassa eikä kaasussa. Olosuhteet voi kuvailla myös niin, ikään kuin lämpömäärä Q_1 laskee korkeammasta lämpötilasta T_2 matalampaan lämpötilaan T_1 ja tällöin samanaikaisesti määrätty työmäärä $A = A_2 - A_1$ esiintyy, joka on pinta-alalla $p_1 p_1' p_2 p_2'$ (kuva 5) graafisesti esitettävissä. Mutta aina on otettava huomioon, että termodynamiikan ensimmäistä pääsääntöä vastaten lämpötilassa T_2 vielä esiintyvää työmäärää $A = A_2 - A_1$ vastaava ekvivalentti lämpömäärä häviää. CARNOT'n kiertoprosessi johtaa siis ulkomaailmassa energiamuunnokseen, mutta jättää kiertoprosessia välittävän systeemin, kaasun (periodisesti työskentelevä kone) muuttumatta.

Esiintyvän työn $A = A_2 - A_1$ ja lämpötilasta T_2 lämpötilaan T_1 laskevan lämpömäärän Q_1 välinen suhde on annettu verrannolla:

$$(A_2 - A_1) : Q_1 = R \ln(v_1/v_2) (T_2 - T_1) : RT_1 \ln(v_1/v_2)$$

tai

$$A : Q_1 = (T_2 - T_1) : T_1 \quad (3)$$

Jos siis CARNOT'n kiertoprosessin yhteydessä lämpömäärä Q_1 laskee lämpötilasta T_2 lämpötilaan T_1 , niin saadaan työ A , joka on verrannon (3) avulla laskettavissa. Saadun työn A ja korkeammassa lämpötilassa T_2 häviävän lämpömäärän Q_2 suhdetta nimitetään CARNOT'n kiertoprosessin taloudelliseksi kertoimeksi. Se on annettu verrannolla (4):

$$A : Q_2 = (T_2 - T_1) : T_2 \quad (4)$$

Nyt voidaan helposti nähdä, että, jos CARNOT'n kiertoprosessi ei ole jokaisessa vaiheessa reversiibeli eli palautuva, vaan osaksi tai kokonaan irreversiibeli so. ei palautuva, saadaan vähemmän mekaanista työtä (lämpömäärään verrattuna). Oletetaan, että CARNOT'n kiertoprosessi toteutetaan pääosin, kuten edellä on esitetty, mutta kaasumoolin lämmitys- ja jäähdytysvaiheet tapahtuvat irreversiibelisti. Nämä toteutetaan nyt niin, että kaasumooli lämpötilassa T_1 suoritetun puristusvaiheen jälkeen nostetaan lämpösäiliöstä I ja upotetaan suoraan lämpötilaan T_2 lämpösäiliöön II. Samoin kaasumooli jäähdytetään hyppäyksellisesti. Prosessin energiatase on silloin heti aivan toinen.

Tabelle 4.
Energiebilanz eines irreversiblen Carnotschen Kreisprozesses.

Temperatur	Betrachtetes System (Gas): Änderung des gesamten Energiegehaltes	Außenwelt		
		Wärmebehälter	ausgetauschte Wärme	übrige Außenwelt, ausgetauschte mechanische Arbeit
		Bezeichnung		
T_1	0	I	$+ Q_1$	$- A_1$
T_2	$+ C_v (T_2 - T_1)$	II	$- C_v (T_2 - T_1)$	0
T_2	0	II	$- Q_2$	$+ A_2$
T_1	$- C_v (T_2 - T_1)$	I	$+ C_v (T_2 - T_1)$	0
Summe	0	I II	$+ Q_1 + C_v (T_2 - T_1)$ $- Q_2 - C_v (T_2 - T_1)$	$A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1$ $= R \ln \frac{v_1}{v_2} (T_2 - T_1)$

Taulukko 2. Osittain irreversiibelisti toteutetun kiertoprosessin energiatasetiedot.

Taulukko 2 on esitystavaltaan analoginen taulukon 1 kanssa. Ulkomaailma suorittaa lämpötilassa T_1 työn A_1 , jolloin säiliö I ottaa vastaan lämpömäärän $Q_1 = RT_1 \ln(v_1/v_2)$. Kaasumoolia lämmitettäessä upottamalla se säiliöön II antaa tämä kaasulle lämpömäärän $C_v (T_2 - T_1)$. Kaasumoolin laajenemisessa lämpötilassa T_2 saa ulkomaailma työmäärän A_2 ja säiliö II luovuttaa ekvivalentin lämpömäärän $Q_2 = RT_2 \ln(v_1/v_2)$. Jäähdetyksessä lämpötilaan T_1 luovuttaa kaasu lämpömäärän $C_v (T_2 - T_1)$ säiliölle I.

Yhteenvedon todetaan, että kiertoprosessin lopussa kaasulla on jälleen koko energiansa, säiliö I on saanut kuten aikaisemminkin lämpömäärän Q_1 , mutta sen lisäksi vielä ei huomiotta jätettävän lämpömäärän $C_v (T_2 - T_1)$. Säiliöstä II on kuten aikaisemminkin hävinnyt lämpömäärä Q_2 , mutta sen lisäksi ei huomiotta jätettävä lämpömäärä $C_v (T_2 - T_1)$. Ulkomaailman saama työ $A = A_2 - A_1$ on sama kuin aikaisemminkin.

Nyt suuremman lämpömäärän $Q_1 + C_v (T_2 - T_1)$ täytyy laskeutua lämpötilasta T_2 lämpötilaan T_1 , jotta sama työmäärä A , kuten aikaisemminkin, saadaan. Aikaisempi reversiibeli CARNOT'n kiertoprosessi hankki yhdestä lämpötilasta T_2 lämpötilaan T_1 laskeutuvasta kalorista enemmän työtä kuin toinen irreversiibeli. Lämpötilan kohotus tai lasku kosketuksissa äärettömän monen lämpösäiliön kanssa on maksimaalisen työn tuottamiseksi CARNOT'n kiertoprosessissa ehdottoman välttämätöntä.

ainoastaan näin voimme täysin hyödyntää CARNOT'n kiertoprosessin tarjoaman mahdollisuuden työn tuottamiseen.

Näemme, että kuvatus CARNOT'n kiertoprosessin avulla voimme tuottaa työtä vain laskeuttamalla lämpöä. Jos toteutamme tämän kiertoprosessin reversiibelillä tavalla kääntäen; lämmitämme siis, tilapisteestä p_1, v_1 lähtien (kuva 5), kaasun (v_1 vakio) reversiibelisti lämpötilasta T_1 lämpötilaan T_2 , puristamme sen isotermisesti ja reversiibelisti lämpötilassa T_2 v_1 :stä v_2 :een, jäähdytämme vakioilla v_2 reversiibelisti T_2 :sta T_1 :een ja laajennamme lopuksi vakioilla T_1 isotermisesti ja reversiibelisti v_2 :sta v_1 :een. Edellä esitetyn perusteella on selvää, että käänteisen CARNOT'n kiertoprosessin tulokset ovat seuraavat. Lämpömäärä Q_1 nostamiseksi lämpötilasta T_1 lämpötilaan T_2 tarvitaan työ $A = R \ln(v_1/v_2) (T_2 - T_1)$. Tähän työmäärään nähden ekvivalentti lämpömäärä muodostuu termodynamiikan ensimmäisen pääsäännön mukaan lämpötilassa T_2 , niin että T_2 :een muodostuu lämpömäärä Q_2 . Lämmön kohottamiseksi matalammasta korkeampaan lämpötilaan kuvatus CARNOT'n kiertoprosessin avulla on välttämätöntä työn käyttö. Jos tämä prosessi toteutettaisiin irreversiibelisti, olisi ilmeisesti tarpeellista käyttää lämpömäärän Q_1 kohottamiseksi matalammasta lämpötilasta T_1 korkeampaan lämpötilaan T_2 suurempi työmäärä kuin A . Kaavasta (3)

$$A : Q_1 = (T_2 - T_1) : T_1$$

saatava suure A esittää joka tapauksessa sitä minimalista työmäärää, jolla lämpömäärä Q_1 voidaan nostaa matalammasta lämpötilasta T_1 korkeampaan lämpötilaan T_2 kuvatus kiertoprosessin avulla.

Edellä on nähty, että kuvatus reversiibelin kiertoprosessin avulla joko laskeuttamalla lämpöä voidaan tuottaa työtä tai nostamalla lämpöä täytyy käyttää työtä. Lämmön muuttaminen työksi tai kääntäen kuvatulla reversiibelillä CARNOT'n kiertoprosessilla ei ole mahdollista ilman lämmön laskeuttamista tai vastaavasti nostamista.

3. Reversiibeli Carnot'n kiertoprosessi adiabaattisin tilanmuutoksin

Tämän luvun käännän siinä muodossa kuin JELLINEK on sen kirjoittanut. Olkoon se samalla esimerkki siitä selvytydestä ja perusteellisuudesta, jolla JELLINEK aihetta käsittelee, ja joka on leimaantavaa kaikille hänen teoksilleen.

Tulemme nyt tarkastelemaan CARNOT'n kiertoprosessia jonkin verran modifioituneemmassa muodossa, samalla kun käytämme kiertoprosessissa vaikuttavien kaasujen lämpötilan muutoksiin kaasujen adiabaattisia tilanmuutoksia.

Jos suljemme yhden moolin ideaalikaasua kitkattomalla ja massattomalla männällä varustettuun sylinteriin, kuten aikaisemmin, mutta nyt oletamme, että sylinterin seinämät eivätkä mäntärakenteet pysty johtamaan lämpöä, niin voimme tällä laitteistolla, joka jälleen esittää erästä kokemuksesta ekstrapoloitua ideaalista rajatapausta, jota käytetään kaasumoolin puristukseen tai laajennukseen, ilman, että tällöin lämpömääriä menee sylinterin seinämien läpi ulos ja sisään. Tällaiset olotilanmuutokset, joiden lainalaisuudet P.S. LAPLACE (1749 – 1827) ja S.D. POISSON (1781 – 1840) keksivät, ja R. CLAUSIUS tarkasti johti, ovat nimeltään adiabaattisia. Jos nämä olotilanmuutokset toteu-

tetaan niin, että joka hetki paine ja vastapaine ovat keskenään yhtä suuria, niin ovat adiabaattiset olotilanmuutokset reversiibeileitä, muutoin irreversiibeileitä. Mekaanisen työn tai jonkun muun energiamuodon vaihto on sallittu, ainoastaan lämpöä tai lämpösäteilyä ei saa siirtyä systeemistä ulkomaailmaan tai takaisin.

Jos ideaalikaasua puristetaan reversiibelisti ja adiabaattisesti, niin ilmestyy kaasuun syötetty työ siihen lämpönä, samalla kun kaasun lämpötila nousee. Jos kaasun annetaan laajeta jälleen reversiibelisti ja adiabaattisesti, niin suorittaa se työtä. Se alentaa tällöin sen lämpötilaa, samalla kun työsuoritukseen nähden ekvivalentti lämpömäärä häviää kaasusta. Näin voidaan kaasun reversiibelissä ja adiabaattisessa puristuksessa syötetty työ jälleen laajenemisen yhteydessä saada takaisin.

Reversiibeli adiabaattinen tilanmuutos noudattaa määrättyä ensimmäisestä pääsäännöstä ja kaasuyhtälöstä seuraavaa lakia, jonka seuraavassa kehitämme. Voidaan kehittää kolme reversiibeli-adiabaattista olotilayhtälöä, joissa aina kaksi tilanmuuttujista (p , v , T) ovat keskenään kytkettyjä.

Puristettaessa ideaalikaasun yhtä moolia, joka on paineen p alainen, reversiibelisti ja adiabaattisesti tilavuuden dv verran, niin nousee sen lämpötila määrän dT . Tällöin täytyy ensimmäisen pääsäännön mukaan suoritettu työ olla sama kuin kehittyvä lämpö. Suoritettu työ on $p dv$, esiintyvä lämpö $C_v dT$, koska tämä lämpömäärä on tarpeellinen kaasumoolin lämpötilan kohottamiseksi määrän dT verran. Tiedämme, että ideaalisen kaasun koko energiapitoisuus ja erityisesti myös ideaalisen kaasun lämpöenergia on sen paineesta ja tilavuudesta riippumaton. Se on yksiomaan, kuten kineettisestä käsitteestämme seuraa, kaasun lämpötilasta riippuva ja sillä yksikäsitteisesti kiinnitetty. Että nyt kaasumoolin lämpöenergian muutos on ainoastaan määrällä $C_v dT$ ja ei esimerkiksi määrällä $C_p dT$ annettu, seuraa aikaisemmin johtamastamme. Ainoastaan lämpömäärä $C_v dT$ pysyy kaasumoolin lämmityksessä vakiossa tilavuudessa tai vakiossa paineessa kaasussa. Lämpötilan muutos dT on lämpöenergian muutoksella $C_v dT$ yksikäsitteisesti annettu. Voimme siten täydellä oikeudella asettaa äärettömän pienen reversiibeli-adiabaattisen puristuksen noudattamaksi perustavaksi yhtälöksi seuraavan:

$$C_v dT = -p dv, \quad (5)$$

jossa miinusmerkki täytyy asettaa, koska lämpötilan kohotusta vastaa tilavuuden pieneneminen. Reversiibeli-adiabaattisessa puristuksessa paineelle p voidaan kaasuyhtälön avulla ottaa käyttöön muoto RT/v , jolloin saadaan:

$$(C_v/T) dT = -R dv/v \quad \text{tai} \quad C_v/T = -(R/v) dv/dT$$

Integroimalla viimeinen yhtälö saadaan:

$$C_v \ln T = -R \ln v + \text{vakio}$$

tai

$$C_v \ln T + R \ln v = \text{vakio} \quad (6)$$

Ottamalla käyttöön suure $\gamma = C_p/C_v$ saadaan edelleen

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln v = \text{vakio} \quad (7)$$

Jos asetamme adiabaattisen tilanmuutoksen alkutilan lämpötilan ja tilavuuden arvoiksi T_0 ja v_0 , niin on voimassa

$$\ln T_0 + (\gamma - 1) \ln v_0 = \text{vakio} \quad (8)$$

ja samalla kun kaava (8) vähennetään kaavasta (7), saadaan

$$\ln (T/T_0) + (\gamma - 1) \ln (v/v_0) = 0; \ln (T/T_0) = (\gamma - 1) \ln (v_0/v); T/T_0 = (v_0/v)^{\gamma-1}$$

ja lopuksi

$$T \cdot v^{\gamma-1} = T_0 \cdot v_0^{\gamma-1} = \text{vakio} \quad (9)$$

Yhtälöllä (9) ovat molemmat olotilasuureet T ja v saatu reversiibeli-adiabaattisessa tilanmuutoksessa kytketyiksi toisiinsa ja alkutiloihin. Alkutiloilla (v_0 ja T_0) on yhtälön (9) vakio kiinnitetty. Tämä vakio ei siis ole niin kuin R kaasuyhtälössä kaikille ideaalisille kaasumolekyyliä kaikissa tilanteissa identtinen, vaan se vaihtelee alkutilan mukaan. Kun se on kerran alkutilojen valinnalla kiinnitetty, niin kaasun reversiibeli-adiabaattinen tilavuudenmuutos tapahtuu täysin määrätysti, samalla kun jokaiseen lämpötilaan kuuluu yhtälön (9) antama tilavuus; jokainen kaasunpaine on kaasuyhtälöstä annetuilla v - ja T -arvoilla yksikäsitteisesti määrätty. Sillä aikaa kun yleisesti kaasuyhtälöstä annettulla kaasumassalla kaksi tilasuureta voidaan vapaasti valita, jolloin kolmas on määrätty, voidaan annettulla kaasumassalla ja annettulla alkutilalla tähän reversiibeli-adiabaattisesti liittyvän olotilan kanssa ainoastaan yksi tilasuure vapaasti valita, jolloin molemmat toiset ovat kiinnitettyjä.

Jos asetamme yhtälöön (9) T :n ja T_0 :n asemesta kaasuyhtälöstä seuraavat arvot $p v/R$ ja $p_0 v_0/R$, niin saamme:

$$p v^{\gamma} = p_0 v_0^{\gamma} \quad (10)$$

Jos asetamme tähän lopuksi v :lle ja v_0 :lle kaasuyhtälöstä saatavat arvot RT/p ja vastaavasti RT_0/p_0 , niin saamme tulokseksi kolmannen yhtälön ideaalikaasun reversiibeli-adiabaattiselle tilanmuutokselle:

$$T^{\gamma} \cdot p^{1-\gamma} = T_0^{\gamma} \cdot p_0^{1-\gamma} \quad (11)$$

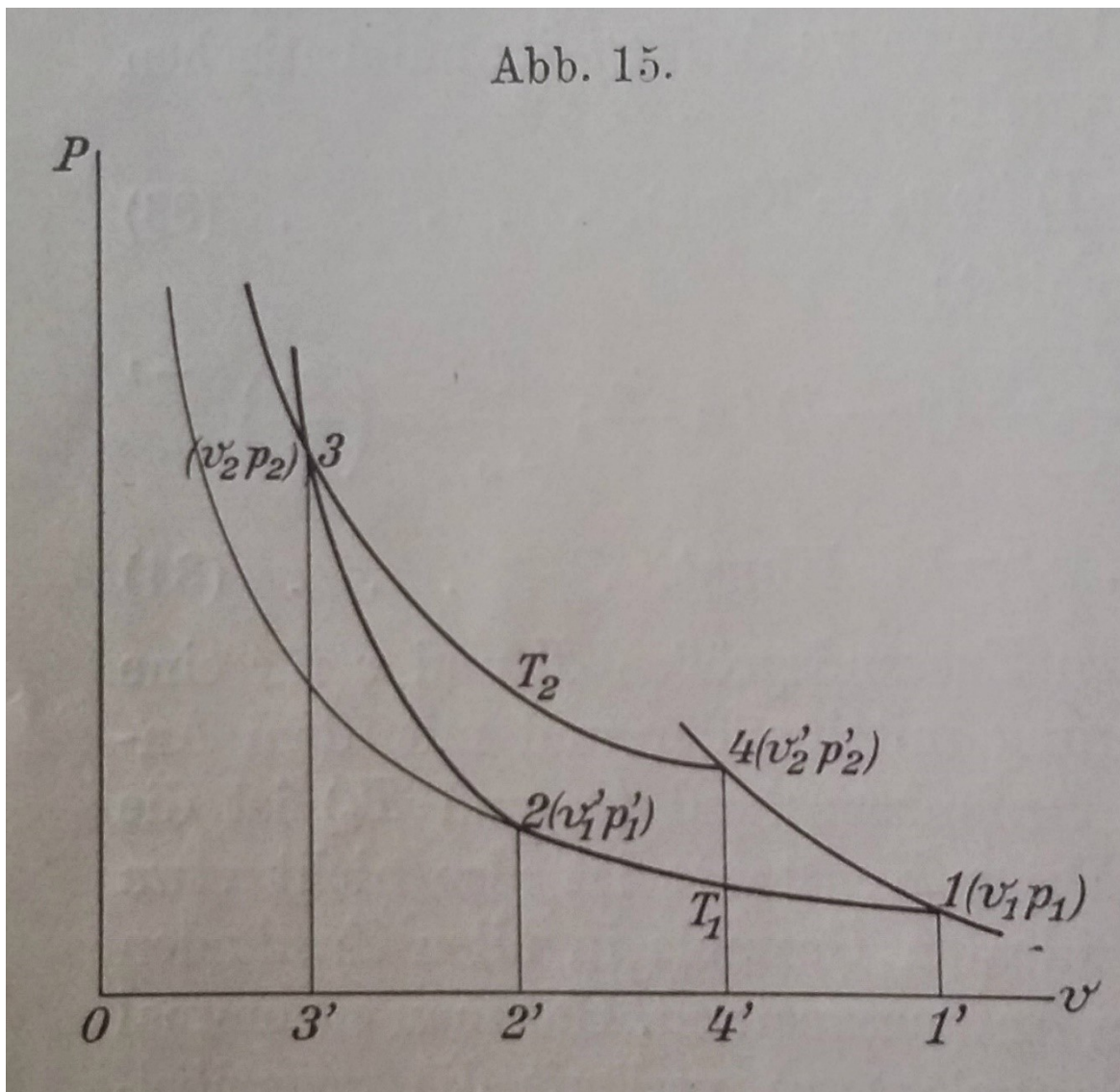
Nyt haluamme suorittaa reversiibelin CARNOT'n kiertoprosessin adiabaattisten tilanmuutosten avulla. Tätä tarkoitusta varten ajatteleminen yhden moolin ideaalikaasua olevan männällä varustetussa säiliössä, jolloin säiliö- ja mäntämateriaali johtavat hyvin lämpöä, mutta niillä ei ole lämpökapasiteettia. Tällaisella sylinterillä suoritetaan isotermiset olotilanmuutokset. Adiabaattisia olotilanmuutoksia varten sylinteri peitetään sopivalla adiabaattisella peitteellä, jotta adiabaattisen prosessin aikana kaikenlainen lämmön läpimeno kyseisen sylinterin seinämien läpi estetään.

Kiertoprosessia havainnollistetaan graafisesti (kuva 6).

Meillä on aluksi kaasumooli olotilassa 1 (v_1, p_1, T_1) lämpöä johtavassa sylinterissä, joka on upotettu lämpösäiliöön I. Kaasua puristetaan isotermisesti ja reversiibelisti, so. kuljetaan pitkin lämpötilaan T_1 kuuluvaa isotermiä tilaan 2 (v_1', p_1', T_1). Tällöin

kaasulle suoritetaan työ $A_1 = \int_{v_1}^{v_1'} p dv = R T_1 \ln (v_1/v_1')$ ja lämpösäiliöön siirtyy ekvivalentti lämpö määrä Q_1 . Kaasumoolin energiapitoisuus ei tällöin muutu. Tämän jälkeen säiliö varustetaan adiabaattisella peitteellä ja kaasua puristetaan reversiibeli-adiabaattisesti tilaan 3 (v_2, p_2, T_2). Lämpötilan kohotuksessa liikutaan pitkin pisteen 2 kautta asetettua adiabaattia. Adiabaattinen viiva 2, 3 kulkee jyrkemmin kuin isoterminen viiva, koska paine tässä kasvaa sekä tilavuuden pienenemisen että lämpötilan kohoamisen johdosta. Adiabaattisessa puristuksessa kaasulle suoritetaan työ

$A_{T_1 - T_2} = \int_{v_2}^{v_2'} p dv$, jolloin kaasumoolin lämpöenergia kohoaa ekvivalentin määrän. Tilassa 3 riisutaan sylinteriltä adiabaattinen peite, upotetaan sylinteri lämpösäiliöön II ja laajennetaan kaasumoolia isotermissesti (T_2) ja reversiibelisti tilaan 4 (v_2', p_2', T_2), joka osuu isotermin ja pisteen 1 kautta kulkevan adiabaatin leikkauspisteeseen. Laajennuksessa kaasua suoritetaan työn



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

$$A_2 = \int_{v_2}^{v_2'} p dv = R T_2 \ln (v_2'/v_2),$$

jolloin ilman kaasun energiamuutosta ekvivalentti lämpömäärä häviää säiliöstä II. Lopuksi vedetään adiabaattinen peite jälleen sylinterin päälle ja kaasumoolia laajennetaan reversiibeli-adiabaattisesti lämpötilan laskemiseksi, kunnes päädytään lähtöpisteeseen. Kiertoprosessin energiatase on jälleen esitetty taulukossa 3.

Tabelle 5.
Energiebilanz des reversiblen Carnotschen Kreisprozesses
mit adiabatischen Zustandsänderungen.

Temperatur	Betrachtetes System (Gas): Änderung der gesamten Energie	Außenwelt		
		Wärmebehälter	ausgetauschte Wärme	übrige Außenwelt, ausgetauschte mechanische Arbeit
Bezeichnung				
T_1	0	I	$+ Q_1$	$- A_1 = - \int_{v_1'}^{v_1} p \, d v$
von T_1 auf T_2	$+ Q_{T_1 - T_2}$ $= \int_{v_2}^{v_1'} p \, d v$	—	—	$- A_{T_1 - T_2} = - \int_{v_2}^{v_1'} p \, d v$
T_2	0	II	$- Q_2$	$+ A_2 = \int_{v_2}^{v_2'} p \, d v$
von T_2 auf T_1	$- Q_{T_2 - T_1}$ $= - \int_{v_2'}^{v_1} p \, d v$	—	—	$+ A_{T_2 - T_1} = \int_{v_2'}^{v_1} p \, d v$
Summe	0	I II	$+ Q_1$ $- Q_2$	$A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1$ $= \int_{v_2}^{v_2'} p \, d v - \int_{v_1'}^{v_1} p \, d v$

Taulukko 3. Kuvan 6 esittämään kiertoprosessiin liittyvät energiatiedot.

Taulukossa merkitsevät kirjaimet jälleen absoluuttisia suureita, jotka on ajateltu vielä ilman etumerkkiä. Ennen kuin tarkastelemme prosessin energiatasetta, katsomme yksityisiä työsuureita vielä lähemmin. On helposti osoitettavissa, että molempien adiabaattisten prosessiosien työsuureet ja myös niitä vastaavat ekvivalentit lämpösuureet ovat keskenään yhtä suuret. Ottamalla nimittäin huomioon yhtälö (5) saadaan

$$A_{T_1 - T_2} = \int_{v_2}^{v_1'} p \, dv = - \int_{v_2}^{v_1'} C_{vd} T = \int_{T_1}^{T_2} C_{vd} T$$

ja

$$A_{T_2 - T_1} = \int_{v_2}^{v_1} p dv = - \int_{v_2}^{v_1} C_v dT = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

Suureista $A_{T_1 - T_2}$, $A_{T_2 - T_1}$, $Q_{T_1 - T_2}$, $Q_{T_2 - T_1}$ seuraa, että kiertoprosessin lopussa ensimmäisen pääsäännön mukaan sen energiapitoisuus ei osoita mitään muutosta. Kiertoprosesseissa yhteensä saavutetulle työlle

$$A_2 - A_1 = \int_{v_2}^{v_2'} p dv - \int_{v_1}^{v_1'} p dv = RT_2 \ln (v_2'/v_2) - RT_1 \ln (v_1/v_1')$$

saamme ottamalla huomioon käyrille 2, 3 tai 1, 4 voimassa olevat yhtälöt (9):

$$T_1 v_1^{\gamma-1} = T_2 v_2^{\gamma-1}; T_1 v_1'^{\gamma-1} = T_2 v_2'^{\gamma-1}$$

ja niistä jakamalla

$$T_2 v_2'^{\gamma-1} / T_2 v_2^{\gamma-1} = T_1 v_1'^{\gamma-1} / T_1 v_1^{\gamma-1}; v_2' / v_2 = v_1 / v_1'$$

seuraavan ilmaisen

$$A_2 - A_1 = R \ln (v_1 / v_1') (T_2 - T_1).$$

Koko kiertoprosessin tuloksesta voimme seuraavassa puhua. Kaasun koko energia on pysynyt muuttumattomana. Työmäärä $A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1$ on ulkomailman (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 disponibilibiteettiin 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 CARNOT, joka kirjoituksessaan vielä lähti lämmön aineellisen luonteen otaksumasta, oli hyvällä tiellä keksiiä 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 esittämensä 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 päätyntä 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.

On luonteenomaista CARNOT'n alkuperäisartikkelin harvinaisuudelle, että sekä THOMSON että CLAUSIUS aluksi ilmoittivat, että he eivät ole onnistuneet tätä työtä hankkimaan ja ovat käyttäneet CLAPEYRONia lähteinään. Neljännesvuosisata on tarvittu siihen, että CARNOT'n kylvämä siemen alkoi itää; sen yleinen vaikutus tieteeseen on päivitettävä CLAUSIUKSEN mainittuun artikkeliin.

OSTWALD toteaa huomautustensa loppuosassa, että CARNOT'n tarkastelutavan merkitystä ei siinä yhteydessä yksityiskohtaisesti esitellä; siinä riittää viitata vain siihen, että se sisältää oleellisen osan siitä, mikä mekaanisen lämpöteorian toisena pääsääntönä tunnetaan. Sellaisena se on CLAUSIUKSEN ja W. THOMSONin käsissä johtanut tärkeisiin tuloksiin.

Käännöksestä OSTWALD toteaa, että se on tehty vuoden 1824 alkuperäistekstin mukaan, ja on sanatarkka. Hän on hakasuluin aina merkinnyt alkuperäistekstin kunkin sivun alun; eräissä kohdissa hän on kuitenkin – korostaakseen originaalin luonteenomaisia piirteitä – ottanut pieniä vapauksia.

Tämä ehkä riittää tässä vaiheessa CARNOT'sta.

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 fyziikan 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 lämpimistä 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.

Tämä seikka, jonka myös CARNOT erittäin hyvin tunsi, ja jonka hän on ilmeisesti tunnustanut, vaatii siinä välttämättä lämmön ja työn välistä vertailua, myös poikkeavissa olosuhteissa ottaa huomioon, että työn tuottamiseksi ei ainoastaan muutos lämmön jakautumisessa, vaan myös lämmön todellinen kulutus on tarpeellinen, ja että kääntäen työn käytöllä voidaan jälleen tuottaa lämpöä.

Eräiden W. THOMSONIN samaa aihepiiriä koskevien tarkastelujen jälkeen CLAUSIUS toteaa: minä uskon, että vaikeuksien edessä ei saa pelästyä, ja pikemminkin, idean, että lämpö on liikettä, seurausksi on syytä suhtautua luottavaisesti, samalla kun tätä kautta on saatavissa keinot, tämän vahvistamiseksi tai kumoamiseksi. Myös en pidä vaikeuksia niin merkittävänä kuin THOMSON, sillä jos tähän asti tavanomaisissa käsitystavoissa jotakin täytyy muuttaa, niin en voi kuitenkaan osoittettujen tosiasioiden kanssa löytää mitään ristiriitaa. Ei ole lainkaan tarpeellista, tällöin hylätä CARNOT’n teoriaa kokonaan, mihin varmasti olisi vaikeata päätyä, koska se on osaksi löytänyt kokemuksesta paikkansa pitävän vahvistuksen. Lähempi tarkastelu osoittaa, että ei CARNOT’n varsinainen peruseriaate, vaan ainoastaan lisäys, että mitään lämpöä ei häviä, on uutta tarkastelutapaa vastassa. Työn syntyessä voivat varsin samanaikaisesti molemmat tapahtua, että eräs määrätty lämpömäärä kuluu ja eräs toinen siirtyy lämpimästä kylmempään kappaleeseen, ja molemmat lämpömäärät voivat olla syntyneeseen työhön nähden määrättyssä suhteessa. Tämä tulee jatkossa vielä selvemmäksi, ja tällöin osoittautuu, että molemmista olettamuksista seuraavat päätelmät eivät ainoastaan toisen rinnalla ole voimassa, vaan vieläpä molemminpuolisesti vahvistavat toisensa.

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 tosiasiasa 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.

CLAUSIUKSEN artikkeli on kaksikymmentäkuusi sivuinen. Seuraavassa pyrin referoimaan sitä siinä laajuudessa, että sen ideakehittely ja keskeinen sisältö olisi siitä hyvin ymmärrettävissä. Tämä on johtanut siihen, että on täytynyt kääntää hyvin suuri osa tekstiä, koska käännettyihin osiin sisältyy se tie, jota CLAUSIUS on kulkenut päätyäkseen lopuksi entropian käsitteeseen, kuitenkin tässä vaiheessa vielä nimeämättä uutta käsitettä. Katson, että liian ylimalkaisella referoinnilla tämä ei olisi ollut mahdollinen.

Olkoon Q se koko lämpömäärä, joka kappaleeseen, sillä aikaa kun se siirtyy määrättyä tietä tilasta toiseen, täytyy kohdistaa (jolloin luovutettu lämpömäärä lasketaan negatiiviseksi), ja joka ajatellaan jaetuksi kolmeen osaan, joista ensimmäinen vaikuttaa todelliseen kappaleessa esiintyvään lämpöön, toinen sisäiseen ja kolmas ulkoiseen työhön tarvittavaan lämpöön. Ensimmäisestä ja toisesta osasta oletamme, että ne ovat riippumattomia tavasta, jolla muutos tapahtuu, ja nämä osat voidaan yhdessä esittää funktiolla U , josta, vaikka emme sitä vielä lähemmin tunne, tiedämme vähintään niin paljon, että se kappaleen alku- ja lopputilalla on täysin määrätty. Kolmas osa sitä vastoin, ekvivalentti ulkoiseen työhön, voi, vasta silloin tulla määrättyksi, jos muutoksen koko tie on annettu. Jos merkitsemme ulkoista työtä W :llä ja lämpöekvivalenttia työn yksikköön nähden A :lla, niin on kolmannen osan arvo $A \cdot W$, ja saamme siitä ensimmäisen pääsäännön ilmaukseksi seuraavan yhtälön

$$Q = U + A \cdot W \quad (I/[6])$$

Sellaiselle muutosjonolle, jossa kappale lopuksi palaa jälleen alkutilaansa, ja jota seuraavassa nimitetään kiertoprosessiksi, on $U = 0$, ja edellinen yhtälö saa muodon

$$Q = A \cdot W \quad (1/[6])$$

Yleensä annetuissa olosuhteissa voimme paineen, samoin kuin ylipäänsä kappaleen tilan, niin pitkälle kuin se tässä tulee tarkasteluun, katsoa määrättyksi, jos sen lämpötila t ja sen tilavuus v ovat annettuja. Nämä molemmat suureet haluamme sen tähden valita riippumattomiksi muuttujiksi, ja ajatella paineen p ja yhtälössä $(I/[6])$ esiintyvän suureen U esitetyiksi niiden funktioina. Jos nyt t :n ja v :n määrät dt ja dv kasvavat, niin voidaan tällöin tapahtuva ulkoinen työ helposti ilmaista. Jos lämpötila kasvaa ilman tilavuuden muutosta, niin tästä ei seuraa mitään muutosta ulkoisessa työssä; tilavuuden kasvaessa sen sijaan määrällä dv , niin tulee tällöin tehdyksi työ $p dv$. Samanaikaisessa t :n ja v :n muutoksissa on tehdyllä työllä siten muoto

$$dW = p dv,$$

ja jos tämä sovitetaan yhtälöön $(I/[6])$, niin saadaan:

$$dQ = dU + A \cdot p dv \quad (2/[6])$$

Tämä yhtälö voidaan jäsenen $A \cdot p dv$ johdosta integroida vasta silloin, kun relaatio muuttujien t ja v välillä on annettu, jonka avulla t voidaan esittää v :n funktiona, ja täten myös p yksin v :n funktiona. Tämä relaatio on silloin se, mikä, kuten yllä on vaadittu, antaa muutoksen tien.

Tästä yhtälöstä voidaan vielä eliminoida tuntematon funktio U . Jos yhtälö kirjoitetaan seuraavan muotoon:

$$\frac{dQ}{dt} dt + \frac{dQ}{dv} dv = \frac{dU}{dt} dt + \left(\frac{dU}{dv} + A \cdot p \right) dv,$$

niin nähdään helposti, että se voidaan hajottaa kahdeksi yhtälöksi:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dU}{dt}$$

$$\frac{dQ}{dv} = \frac{dU}{dv} + A \cdot p$$

Näistä molemmista yhtälöistä ensimmäinen differentioidaan muuttujan v suhteen ja jälkimmäinen muuttujan t suhteen. Tällöin on U :lle voimassa tunnettu lause, että, jos kahden riippumattoman muuttujan funktio differentioidaan peräkkäin molempien muuttujien suhteen, tulos on riippumaton differointijärjestyksestä. Suureelle Q ei sitä vastoin ole tälle lauseelle käyttöä, ja sille täytyy sen tähden valita sellainen merkitätapa, että siitä voidaan differointijärjestys havaita, kuten seuraavista yhtälöistä on nähtävissä:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) &= \frac{d^2U}{dt dv} \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) &= \frac{d^2U}{dv dt} + A \cdot \frac{dp}{dt}\end{aligned}$$

Vähentämällä yhtälöt toisistaan saadaan etsitty U :sta vapaa yhtälö:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = A \cdot \frac{dp}{dt} \quad (3/[6])$$

Tämän jälkeen CLAUSIUS toteaa, että yhtälöistä (2) ja (3) voidaan edetä soveltaen niitä määrätyille kappaleluokille, kuten hän on tehnyt aikaisemmassa julkaisussaan [5]. CLAUSIUS jatkaa, että tässä hän ei halua tällä linjalla edetä pidemmälle, vaan suuntautuu nyt mekaanisen lämpöteorian toiseen pääsääntöön.

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 siirtymisen 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.

Tämän vaikutuksen määrittäminen voidaan tosin ilman huomattavaa vaikeutta saavuttaa sitä kautta, että lause tuossa rajoitetussa muodossa viedään ensimmäisen pääsäännön yhteyteen, ja voitaisiin saavutettujen tulosten mukaanotolla jälkikäteen täydentää lausetta; kuitenkin katoaisi tämän kiertotien kautta selkeys ja selväpiirteisyys. Pidän sen tähden tarkoituksenmukaisempana johtaa lauseen yleisemmän muodon välittömästi samasta peruslauseesta, jota olen jo aikaisemmassa työssäni käyttänyt muunnetun CANOT'n lauseen osoittamiseksi.

Tämä peruslause, jolla koko kehitys lepää, kuuluu

lämpö ei voi koskaan siirtyä kylmemmästä lämpimämpään kappaleeseen, jos ei samanaikaisesti esiinny toista tähän kytkeytyvää muutosta

Tämä on kaikessa, mitä me eri lämpötilaisten kappaleiden välisistä lämmönsiirroista tiedämme, vahvistettu, samalla kun lämpö osoittaa kaikkialla pyrkimystä tasoittaa vallitsevia lämpötilaeroja, ja täten siirtymään aina lämpimämmästä kappaleesta kylmempään, ja tämä tullaan kyllä ilman muuta oikeaksi myöntämään.

CLAUSIUS jatkaa: nyt tahdomme jälleen ensimmäistä selvitystä varten käyttää hyväksi CARNOT'n miettimää ja CLAPEYRONin graafisesti esittämää prosessia, ainoastaan sillä erolla, että paitsi kahta kappaletta, joiden välillä lämpösiirtymät tapahtuvat, otamme vielä kolmannen lämpötilaltaan mieltävaltaisen kappaleen, joka luovuttaa työhön tarvittavan lämmön.

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 $Q = A \cdot W$.

Kuvattu kiertoprosessi voidaan tehdä myös käänteisellä tavalla. Tällöin kappaleet K ja K_1 ottavat vastaan lämpömäärät Q ja Q_1 ja K_2 luovuttaa lämpömäärän Q_1 . Samalla on negatiivinen työ suurempi kuin positiivinen ja nyt luovutetaan työtä. Käänteisen prosessin tulos on, että lämpömäärä Q_1 siirtyy K_2 :sta K_1 :een, ja työstä syntyvä lämpömäärä Q luovutetaan kappaleelle K .

Nähdään siis, että nämä molemmat muutostavat ovat tarkasteltavissa samanluonteisina tapahtumina, ja voimme nimittää niitä mainitulla tavalla vastakkain toteutettuina ekvivalenteiksi.

Nyt ollaan siinä, että pitäisi löytää laki, jonka mukaan muutokset voitaisiin esittää matemaattisina suureina, jolloin kahden muutoksen ekvivalenssi ilmenisi niiden arvojen yhtäläisyytenä. Näin määriteltä muutoksen matemaattista arvoa voitaisiin nimittää ekvivalenssiarvoksi.

Seuraavassa oletamme, että muutos työstä lämmöksi ja vastaavasti lämmön siirtyminen korkeammasta matalampaan lämpötilaan lasketaan positiivisinä muutoksina.

Ekvivalenssisuuruuden suhteen on ensinnäkin selvä, että muutoksen työstä lämmöksi arvon täytyy olla verrannollinen syntyneen lämmön määrään, ja sen lisäksi riippua vielä lämpötilasta. Lämpö-

määrän Q syntymisen ekvivalenssiarvoa lämpötilassa t työstä voidaan aivan yleisesti esittää ilmauksella

$$Q \cdot f(t),$$

jossa $f(t)$ on kaikissa tapauksissa sama lämpötilafunktio. Jos tässä kaavassa Q tulee negatiiviseksi, niin ilmaistaan tätä kautta, että lämpömäärä Q ei muutu työstä lämmöksi, vaan lämmöstä työksi. Samoin täytyy lämpömäärän Q siirron arvo lämpötilasta t_1 lämpötilaan t_2 olla verrannollinen siirtyvään lämpömäärään, ja sen lisäksi riippua molemmista lämpötiloista. Tämä voidaan yleisesti esittää muodossa

$$Q \cdot F(t_1, t_2),$$

jossa $F(t_1, t_2)$ on samoin kaikissa tapauksissa sama molempien lämpötilojen funktio, jota emme vielä tarkemmin tunne, mutta josta on etukäteen niin paljon tietoa, että molempien lämpötilojen vaihdolla täytyy etumerkin muuttua ilman numeerisen arvon muuttumista, niin, että voidaan asettaa

$$F(t_2, t_1) = -F(t_1, t_2) \quad (4/[6])$$

Viedäksemme nämä molemmat ilmaukset keskinäiseen suhteeseen, on meillä ehto, että jokaisessa palauttavassa yllä esitetyn tyyppisessä kiertoprosessissa molempien siinä esiintyvien muutosten täytyy olla yhtä suuria, mutta etumerkiltään vastakkaisia, niin, että niiden algebrallinen summa on nolla. Jos valitsemme siis ensiksi prosessin, joka esimerkiksi kaasua varten on edellä kuvattu, niin tulee tällöin lämpömäärä Q muutetuksi lämpötilassa t työksi, mikä antaa ekvivalenssiarvoksi $-Q \cdot f(t)$, ja lämpömäärä Q_1 siirretyksi lämpötilasta t_1 lämpötilaan t_2 , joka antaa ekvivalenssiarvoksi $Q_1 \cdot F(t_1, t_2)$, ja silloin on voimassa yhtälö

$$-Q \cdot f(t) + Q_1 \cdot F(t_1, t_2) = 0 \quad (5/[6])$$

Jos ajattelemme nyt juuri tällaisen prosessin suoritetuksi vastakkaiseen suuntaan, ja tavalla, että kappaleet K_1 ja K_2 ja niiden välillä siirtyvä lämpömäärä Q_1 pysyvät samoina, kuten aikaisemmin, mutta lämpötilan t kappale K muutetaan lämpötilan t' kappaleeksi K' , ja olkoon tässä tapauksessa työllä synnytetty lämpömäärä Q' , niin on meillä edellistä vastaava yhtälö:

$$Q' \cdot f(t') + Q_1 \cdot F(t_2, t_1) = 0 \quad (6/[6])$$

Laskemalla yhteen nämä yhtälöt ja ottamalla huomioon riippuvuuden (4/[6]) saadaan

$$-Q \cdot f(t) + Q' \cdot f(t') = 0 \quad (7/[6])$$

Nyt nähdään, että, jos nämä molemmat kiertoprosessit suoritetaan peräkkäin, niin ne muodostavat yhdessä erään kiertoprosessin, jossa molempia lämmönsiirtoja K_1 :n K_2 :n välillä ei tarvitse ottaa enää huomioon, koska ne kumoavat toisensa, ja jäljelle jää muutokset K :n luovuttama lämpömäärä Q työksi ja K' :n ottama työn tuottama lämpömäärä Q' . Mutta nämä molemmat saman laatuiset muutokset voidaan myös hajottaa ja yhdistää niin, että ne näyttäytyvät kahtena eri laatuksena muunnoksena. Jos nimittäin pidetään yksinkertaisesti kiinni tosiasiasta, että kappale K kadottaa lämpömäärän Q ja toinen kappale K' ottaa vastaan määrän Q' , niin voidaan se osa, joka molemmissa määrissä esiintyy, ilman muuta tarkastella K :sta K' :uun siirtyväksi, ja tarvitsee vain se määrä,

joka yhdessä on suurempi kuin toisessa ottaa huomioon muutoksessa työstä lämmöksi tai päinvastoin. Jos esimerkiksi lämpötila t' on korkeampi kuin t , niin on tällä tavalla otaksuttu lämmönsiirto suunnattu kylmemmästä lämpimämpään kappaleeseen, ja on siten negatiivinen. Sen mukaan täytyy toinen muutos olla positiivinen, siis työn muuttuminen lämmöksi, josta seuraa, että K' :n vastaanottama lämpömäärä Q' on suurempi kuin K :n luovuttama Q . Hajottamalla nyt Q' molempiin osiin

$$Q \text{ ja } Q' - Q,$$

niin on ensimmäinen K :sta K' :uun siirtyvä, ja jälkimmäinen työstä syntyvä lämpömäärä. Lämpömäärille Q ja $Q' - Q$ on voimassa samanlainen yhtälö kuin (6/[6]) nimittäin

$$(Q' - Q) \cdot f(t') + Q \cdot F(t, t') = 0.$$

Eliminoimalla tästä kaavan (7/[6]) avulla Q' , ja jakamalla yhtälö puolittain Q :lla saadaan yhtälö

$$F(t, t') = f(t') - f(t), \quad (8/[6])$$

joka, koska lämpötilat t' ja t ovat mielivaltaisia, johtaa toiselle muutoslajille voimassa olevasta kahden lämpötilan funktiosta ensimmäiselle lajille voimassa oleviin yhden lämpötilan funktioihin.

Jälkimmäisiä funktioita varten otamme käyttöön yksinkertaisemman merkinnän. Mutta tällöin on syy, joka myöhemmin osoittautuu tarkoituksen mukaiseksi, ottaa uutena merkintänä käyttöön, ei funktiota van sen käänteisarvo. Asetamme sen tähden

$$f(t) = 1/T, \quad (9/[6])$$

niin että T on nyt tuntematon funktio, joka esiintyy ekvivalenttisarvoissa. Jos tällä funktiolla ilmaistaan arvoja, jotka vastaavat lämpötiloja t_1, t_2 , jne., niin voi tämä tapahtua yksinkertaisesti sillä tavalla, että indeksi kirjoitetaan suoraan T :hen, siis T_1, T_2 jne.

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.

Jos viimeinen ilmaisu kirjoitetaan muotoon

$$Q/T_2 - Q/T_1,$$

niin nähdään, että lämpömäärän Q siirtymisellä lämpötilasta t_1 lämpötilaan t_2 on sama ekvivalenssiarvo, kuin ensimmäisen lajin kaksinkertaisella muutoksella, nimittäin määrän Q muutos lämpötilassa t_1 lämmöstä työksi ja työstä lämmöksi lämpötilassa t_2 . Näin voidaan jokaisen lämpösiirtymän ekvivalenssiarvojen matemaattista määrittämistä, riippumatta siitä kuinka se on tapahtunut, tarkastella kahden ensimmäisen lajin vastakkaisten muutosten kombinaatioina.

Tämän säännön mukaan tulee helpoksi, jokaiselle vielä niin komplisoidulle kiertoprosessille, jossa molempien lajien mielivaltaisen monia muutoksia esiintyy, johtaa matemaattinen ilmaisu, joka esittää kaikkien näiden muutosten kokonaisarvon. Tämän mukaan ei nimittäin tarvitse jonkun lämpömäärän yhteydessä, jonka lämpösäiliö ottaa vastaan, ensiksi tutkia, mikä osa siitä syntyy työstä, ja mistä muu osa on tullut, vaan voi sen asemesta kaikkien kiertoprosessissa esiintyvien lämpösäiliöiden jokainen vastaan otettu lämpömäärä kokonaisuudessaan viedä laskuihin työstä syntyneenä, ja jokainen luovutettu työksi muuttuneena. Jos siis oletamme, että erilaiset lämpösäiliöinä toimivat kappaleet K_1, K_2, K_3 jne. lämpötiloissa t_1, t_2, t_3 jne. ovat prosessien aikana vastaanottaneet lämpömäärät Q_1, Q_2, Q_3 jne., jolloin luovutetut lämpömäärät tulevat lasketuiksi vastaanotettuina negatiivisina lämpömäärinä, niin tulee kaikkien muutosten kokonaisarvo, jota voidaan merkitä N :llä, esittää seuraavalla algebrallisella summalla:

$$N = Q_1/T_1 + Q_2/T_2 + Q_3/T_3 + \text{jne.}$$

tai jos summalle käytämme summamerkkiä, saadaan

$$N = \Sigma Q/T.$$

Tällöin on edellytetty, että kappaleiden K_1, K_2, K_3 jne. lämpötilat ovat vakioita. Mutta jos jollekin kappaleista joko itse lämpömäärää ottaessa tai lämpötila jostakin muusta syystä prosessin aikana niin merkittävästi muuttuu, että tämä muutos täytyy ottaa huomioon, niin täytyy jokaista otettua lämpöelementtiä dQ kohti käyttää lämpötilaa, joka kappaleella sen ottamisen yhteydessä juuri on, jolloin luonnollisesti integroiminen tulee tarpeelliseksi. Olettakaamme yleisesti, että tämä seikka tapahtuu kaikille kappaleille, niin saadaan edelliselle yhtälölle seuraava muoto

$$N = \int dQ/T. \quad (11/[6])$$

Jos käytetty kiertoprosessi on palautuva, niin samoin kuin aikaisemmin tarkastelluissa yksinkertaisissa prosesseissa voidaan osoittaa, että siinä esiintyvien muutosten täytyy kumota toisensa, niin että niiden algebrallinen summa on nolla.

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

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

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. Lähdemme siitä, että kappaleen tila on määrätty sen lämpötilan t ja tilavuuden v avulla. ja silloin voidaan kirjoittaa

$$dQ = (dQ/dt)dt + (dQ/dv)dv.$$

Koska nyt $\int dQ/T$ kaavan (II/[6]) mukaan on nolla, täytyy integraalin alla olevan lausekkeen

$$1/T \cdot (dQ/dt)dt + 1/T \cdot (dQ/dv)dv$$

olla täydellinen differentiaali, jossa t ja v ovat riippumattomia muuttujia. Yllä olevan lausekkeen molemmat jäsenet tyydyttävät tällöin ehtoyhtälön

$$d/dt (1/T \cdot dQ/dv) = d/dv (1/T \cdot dQ/dt).$$

Tästä saadaan:

$$1/T \cdot d/dt (dQ/dv) - dQ/dv \cdot ((dT/dt)/T^2) = 1/T \cdot d/dv(dQ/dt)$$

tai

$$dQ/dv \cdot dT/dt = T \cdot [d/dt (dQ/dv) - d/dv (dQ/dt)], \quad (12/[6])$$

Ottamalla avuksi yhtälö (3/[6]), saadaan etsitty yhtälö, nimittäin:

$$dQ/dv \cdot dT/dt = A \cdot T dp/dt, \quad (13/[6])$$

josta edelleen, koska

$$dp/dt = dp/dT \cdot dT/dt$$

voidaan kirjoittaa

$$dQ/dv = A \cdot T dp/dT \quad (13_a/[6])$$

Vertaamalla tätä tulosta aikaisemmin mainitun CLAPEYRONin laatimaan yhtälöön, niin voidaan siitä tunnistaa yhteys tässä tekstissä käyttöön otetun lämpötilafunktion T , ja CLAPEYRONin käyttämän ja C :llä merkityn niin sanotun CARNOT'n funktion välillä, jota, kuten CLAUSIUS tässä yhteydessä toteaa, hän on käyttänyt aikaisemmassa työssään [5]. Se on nimittäin

$$(dT/dt)/T = A/C \quad (14/[6])$$

Tämän jälkeen CLAUSIUS kiinnittää huomion ei palautuvaan kiertoprosessiin.

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.

CLAUSIUS toteaa tämän jälkeen, että sellaista muutosta, joka kiertoprosessin lopussa jää jäljelle ilman toista vastakkaista ja joka tämän lauseen mukaan voi esiintyä vain positiivisena, nimitetään lyhyesti kompensoimattomaksi vaikutukseksi.

Tapauksista, jotka voivat aiheuttaa kompensoimattomia muutoksia, tyypillisin on, pelkällä johtumisella tapahtunut lämmönsiirto, joka esiintyy kahden eri lämpötilaisen kappaleen joutuessa välittömään kontaktiin. Edelleen tähän kuuluu lämmön syntyminen kitkan johdosta, lämmön syntyminen sähköän kulkiessa vastusjohdon läpi, ja sellaiset tapaukset, joissa voima, samalla kun se tekee työtä, ja sillä ei ole sille yhtä suurta vastusta voitettavana, ja tämän johdosta huomattavan nopeuksista ulkoisesti havaittavaa liikettä esiintyy, jonka elävä voima muuttuu lämmöksi. Eräs tämän tyyppinen tapahtuma on, kun ilmalla täytetty astia asetetaan äkkiä yhteyteen toisen tyhjän astian kanssa, ja nyt ilma suurella nopeudella purkautuu tyhjiin astiaan, ja siellä jälleen rauhoittuu. Silloin tunnetusti laajenemisen jälkeen, kun molemmissa astioissa ilman erot ovat tasoittuneet, koko ilmamassassa on yhteensä yhtä paljon lämpöä kuin aikaisemmin, ja siis mitään lämpöä ei ole jäljellä työstä muodostuneena. Sitä vastoin ilmaa ei voi jälleen puristaa takaisin alkuperäiseen tilaan, ilman, että työtä muuttuu lämmöksi.

Lopuksi täytyy kiinnittää huomiota tähän asti vielä tuntemattomaan lämpötilafunktion T suuntaan, ja tämä voi myös, vaikka ei ilman hypoteeseja, kuitenkin hyvin korkea-asteisen hypoteesin avulla tulla määrättyksi.

CLAUSIUS toteaa: nimittäin jo aikaisemmassa työssäni käyttämäni sivuotaksuma, että permanentti kaasu, jos se laajenee vakiossa lämpötilassa, se ottaa vastaan niin paljon lämpöä, kuin tällöin tehtyä työtä käytetään. Tämä otaksuma on REGNAULT'n uusilla kokeilla vahvistettu, ja on jokaiselle kaasulle samassa määrässä oikea, kuten MARIOTTEN ja GAY-LUSSACin lailla, niin että ideaalikaasulle, joka tätä viimeistä lakia täysi noudattaa, myös tuota otaksumaa on myös tarkasteltava täysi oikeana.

Ulkoinen työ, jota kaasun laajetessa määrän dv , tekee, jos tällöin sen koko laajennusvoimalla p on voitettavana vastaavan suuruinen paine, on $= pdv$, ja tällöin vastaan otettua lämpömäärää esittää $(dQ/dv)dv$, saadaan siis yhtälö

$$dQ/dv = A \cdot p,$$

ja jos dQ/dv :n tämä arvo asetetaan yhtälöön (13/[6]), niin päädytään tulokseen:

$$(dT/dt)/T = (dp/dt)/p. \quad (15/[6])$$

Nyt on MARIOTTEN ja GAY-LUSSACin lain mukaan

$$p = (a + t)/v \cdot \text{vakio},$$

jossa a on permanentin kaasun laajennuskertoimen käänteisarvo, ja siten, jos lämpötila lasketaan asteissa, on noin $= 273$. Eliminoimalla tämän yhtälön avulla p yhtälöstä (15/[6]), saadaan:

$$dT/T = dt/(a + t) \quad (16/[6])$$

ja siitä integroimalla:

$$T = (a + t) \cdot \text{vakio}. \quad (17/[6])$$

Valitsemalla mukavuussyistä vakiolle arvo yksi, saadaan

$$T = a + t. \quad (18/[6])$$

Tämän mukaan T ei ole mitään muuta kuin vakioista $-a$, siis likimäärin arvosta $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ lähtien laskettu lämpötila, ja jos $-a$:lla tarkoitetaan lämpötilan absoluuttista nollapistettä, niin on T absoluuttinen lämpötila.

Jos nyt kiinnitetään huomio yhteenvedon omaisesti CLAUSIUKSEN artikkelien [5] ja [6] keskeisiin sanomiin, niin on se vuoden 1850 artikkelin [5] osalta esisijaisesti sinä, että CLAUSIUS yhdisti CARNOT'n palautuvan kiertoprosessin periaatteen termodynamiikan ensimmäiseen pääsääntöön ja esitti siinä sen ohessa myös toisen pääsäännön ytimen. Vuoden 1854 artikkelissaan [6] CLAUSIUS taas pitkällisen ja huolellisen kehittelyn jälkeen päätyy suureeseen dQ/T , jossa lämpötilafunktio T osoittautuu absoluuttiseksi lämpötilaksi. Lisäksi hän osoitti, että integraalin $\int dQ/T$ arvo on palautuvassa kiertoprosessissa nolla ja palautumattomassa kiertoprosessissa positiivinen eli suurempi kuin nolla. Lisäksi CLAUSIUS tarkasteli tässä artikkelissaan myös hyvin huolellisesti ensimmäistä pääsääntöä ja siinä riippuvuutta $Q = U + W$, painottaen erityisesti sitä, että sisäenergia U on tilanfunktio, jonka tilanmuutos on yksikäsitteisesti määrätty alku- ja lopputiloilla. Sen sijaan lämpö Q ja työ W eivät sitä ole, vaan niiden arvo riippuu tilojen lisäksi myös siitä tiestä, jonka systeemi on kulkenut päätyessään alkutilasta lopputilaan.

Termodynamiikan alkuaikoina oli horjuvuutta suureiden Q ja W etumerkeistä eli siitä, käytettiinkö vertailukohteena termodynaamista systeemiä (kiertoprosessissa kaasua) vai ympäristöä (kiertoprosessissa lämpösäiliötä). 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 yhtäläisyystermin 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 differentiaalitermin dQ :n etumerkin toisin, kuin tässä, samalla kun siellä muutuvalla kappaleelta lämpösäiliölle luovutettu lämpöelementti on laskettu positiiviseksi, ja lämpösäi-

liön luovuttama lämpöelementti negatiiviseksi. Tällä etumerkin valinnalla, mikä määräytyissä 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 vai yhtäläisyysmerkkiä. Saadaan siis kaikille palautuville kiertoprosesseille voimassa oleva yhtälö:

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

Sivulla 386 CLAUSIUS ottaa esille ensimmäisen pääsäännön, jonka hän kirjoittaa muotoon

$$dU = dQ - dw \quad (57/[7])$$

tai, jos se ajatellaan integroiduksi:

$$U = U_0 + Q - w. \quad (58/[7])$$

Tässä U_0 esittää energian arvoa kappaleen eräässä määrätyssä mielivaltaisesti valitussa alkutilassa, sekä Q ja w merkitsevät lämpömäärää joka kappaleelle täyty kohdistaa, ja ulkoista työtä, joka tehdään, silloin kun kappale palauttavalla tavalla siirtyy jostakin alkutilasta nykyiseen tilaansa.

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 ilmaisun 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:

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

Tämä yhtälö on käytettävissä aivan analogisella tavalla S:n määrittämiseen, kuin yhtälö (58) suureen U määrittämiseen.

Jos nyt etsitään suurelle S kuvaavaa nimitystä, niin voitaisiin, aivan samoin kuin suureesta U on sanottu lämpö- ja työsisältö, suureesta 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 suuret, jotka näillä sanoilla pitää tulla nimitetyiksi, ovat niiden fysikaalisen merkityksen mukaan keskenään niin läheistä sukua, että määrätty samankaltaisuus näyttää minusta olevan tarkoituksenmukainen.

Tarkasteltakoon tässä yleiskatsauksellisesti vielä kerran yhteenvedonomaaisesti artikkelin kuluessa puhutuista suureista, jotka mekaanisen lämpöteorian kautta joko uutena käyttöön otettuja tai kuitenkin saaneet muuttuneen merkityksen, ja jotka kaikki käyttäytyvät siten, että ne kappaleen silmänräpäyksellisesti tapahtuvan muutoksen kautta ovat, ilman että sitä tapaa, kuinka kappaleet ovat siihen päätyneet, tarvitsee tuntea, niin ne ovat seuraavat kuusi: 1) lämpösisältö, 2) työsisältö, 3) molempien summa, siis lämpö- ja työsisältö eli energia, 4) lämpösisällön muutosarvo, 5) disgregatio, jota on tarkasteltava ainesosien tapahtuvana järjestelyn muutosarvona, 6) molempien edellisten summa, siis muutosarvo tai entropia.

Kompensoimattomien muutosten esiintymistä CLAUSIUS tarkastelee seuraavasti: niiden kompensoimattomien muutosten ilmaus, jotka voivat esiintyä jossakin kiertoprosessissa, on minun artikkelissani ”über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie” [6] annettu yhtälöllä (II/[6]). Jos annamme tässä yhtälössä differentiaalille dQ vastakkaisen etumerkin, koska siellä kappaleelta lämpösäiliölle annettu lämpömäärä on laskettu positiiviseksi, sitä vastoin kun tässä kappaleen ottama lämpömäärän laskemme positiiviseksi, niin se kuuluu:

$$N = - \int dQ/T \quad (70/[7])$$

Jos nyt kappale on suorittanut muutoksen tai joukon muutoksia, jotka eivät muodosta kiertoprosessia, vaan joiden kautta se on päätenyt erääseen lopputilaan, joka on alkutilasta eroava. Silloin voidaan tämä muutosten jono jälkikäteen tehdä kiertoprosessiksi, jos vielä sellaisia muutoksia liitetään mukaan, joiden kautta se saavutetusta lopputilasta tulee johdetuksi alkutilaansa, olettaen, että se tapahtuu palautuvalla tavalla.

Jos käytämme näin muodostettuun kiertoprosessiin yhtälöä (70/[7]), niin voimme jakaa siinä esiintyvän integraalin kahteen osan, joista ensimmäinen viittaa kappaleen alkuperäisesti annettuun kulkuun alkutilasta lopputilaan ja toinen siihen liittämäämme paluuseen lopputilasta alkutilaan. Nämä molemmat osat haluamme kirjoittaa kahtena erotettuna integraalina, ja toisen, nimittäin paluuta koskevan, erottaa siten ensimmäisestä, että integraalimerkkiin kirjoitetaan indeksi r. Tätä kautta päästään yhtälöön

$$N = - \int dQ/ - \int_r dQ/T.$$

Koska nyt paluu tapahtuu palautumattomalla tavalla, niin voimme toisessa integroinnissa käyttää yhtälöä (64/[7]), ainoastaan sillä erolla, että, jos S_0 merkitsee alkutilan entropiaa ja S lopputilan entropiaa, erotuksen $S - S_0$ asemesta täytyy asettaa vastakkaisen erotuksen $S_0 - S$ mukainen etumerkki, koska tässä on otettava kyseessä oleva integraali takaperin lopputilasta alkutilaan. Voimme siis kirjoittaa:

$$\int_r dQ/T = S_0 - S.$$

Tällä korvauksella menee edellinen yhtälö muotoon:

$$N = S - S_0 - \int dQ/T \quad . \quad (70/[7])$$

Tällä tavin määrätty suure N merkitsee nyt koko kiertoprosessina esiintyvää kompensoimatonta muutosta. Mutta koska nyt sellaiselle muutokselle, joka tapahtuu palautuvalla tavalla, pätee lause, että siinä esiintyvien muutosten summa on nolla, siis ei mitään kompensoimattomaksi edellytettyä muutosta voi siinä tapahtua, niin palautuvaksi edellytetty paluu ei tuo mitään kompensoimattoman muutoksen lisäystä, ja suure N esittää täten kompensoimatonta muutosta, joka kappaleen annetun siirtymän yhteydessä alkutilasta lopputilaan esiintyy. Löydettyssä ilmauksessa on jälleen erotus $S - S_0$ täysin määrätty, jos alku- ja lopputila on annettu, ja ainoastaan integraalin $\int dQ/T$ muodostuksessa täytyy lajin, kuinka siirtymä yhdestä toiseen on tapahtunut, tulla huomioon otetuksi.

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 tyypiset muutokset ylittävät suuruudessa vastakkaistyyppisten vastaavat, niin täytyy maailmankaikkeuden kokonaistila muuttua tuossa ensimmäisessä tyypissä, ja maailmankaikkeuden täytyy lähestyä erästä rajatilaa.

Nyt kysytään, kuinka tämä rajatila voidaan yksikertaisesti ja tällöin kuitenkin varmasti karakterisoida. Tämä voi sitä kautta tapahtua, että muutoksia, kuten olen tehnyt, tarkastellaan matemaattisina suureina, joiden ekvivalenssiarvo voidaan laskea ja yhdistää algebrallisella yhteenlaskulla summaksi.

Tällaisia laskuja olen suorittanut tähänastisissa tutkimuksissani kappaleissa esiintyvien lämmön ja kappaleiden rakennneosien järjestyksen suhteen. Se on tällöin antanut jokaiselle kappaleelle kaksi suuretta, lämpösisällön muutosarvon ja disgregation, joiden summa muodostaa sen entropian. Mutta tällä ei asia ole vielä tyhjennetty, vaan tarkastelu täytyy myös vielä laajentaa säteilevään lämpöön,

tai, toisin ilmaistuna, eetterin etenevien värähdysten muodossa maailmanavaruuden läpi levittäytyvään lämpöön ja edelleen sellaisiin liikkeisiin, jotka eivät ole lämmön nimellä käsitettävissä.

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 maailman-kaikkeudelle 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.”

Viitteitä

- [1] JELLINEK, K., Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Fünf Bände. Erster Band, Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, 2. Aufl. 1928
- [2] FALK, G., Physik • Zahl und Realität, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin, 1990
- [3] CARNOT, S., Réflexions sur la puissance du feu et sur les machines propres à développer cette puissance, Paris, Bachelier, 1824 deutsche Übersetzung: W. Ostwald, Leipzig 1892, Verlag von Wilhelm Engelmann (Ostwalds Klassiker Nr. 37)
- [4] CLAPEYRON, E., Sur la puissance motrice de la chaleur, Journal de l'Ecole polytechnique **14**, 1834 deutsche Übersetzung: K. Schreiber in Ostwalds Klassiker Nr. 216, 1926
- [5] CLAUSIUS, R., Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen (1850). Herausgegeben von Max Planck, Leipzig 1898, Verlag von Wilhelm Engelmann (Ostwalds Klassiker Nr. 99)

- [6] CLASIUS. R., Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, Ann. der Physik (2), **93** (1854), 481
- [7] CLUSIUS, R., Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie, Ann. der Physik (2) **125** (1865), 353