

Tartu Ülikooli Füüsika Instituut

Termodünaamika ja statistiline füüsika

(LOFY.04.004)

I osa: Termodünaamika

Loengukonspekt: Hannes Liivat

Tartu, 2021

Sisukord

1	Sissejuhatus	3
2	Termodünaamika seadused	3
2.1	Termodünaamika põhipostulaat	5
2.2	Temperatuuri printsiip	5
2.3	Isotermid ja isotermiline protsess	7
2.4	Energia printsiip	8
2.5	Entroopia printsiip	10
2.6	Adiabaadid ja adiabaatiline protsess	12
2.7	Termodünaamilised potentsiaalid	14
2.8	Polüvariantsete süsteemide termodünaamika	18
3	Termodünaamika esmased rakendused	22
3.1	Soojusmahtuvus	22
3.2	Ideaalne gaas	23
3.3	Carnot' tsükkel	26
3.4	Entroopia	32
3.5	Maxwelli seosed	36
3.6	Gibbs-Duhemi seos	37
3.7	Van der Waalsi võrrand	38
3.8	Joule'i-Thomsoni efekt	40
3.9	Termodünaamilise tasakaalu ja stabiilsuse tingimused	43
3.10	Pindpinevuse mõju kahefaasilise süsteemi tasakaalutingimustele	48
3.11	Faasisiirded	50
3.12	Kriitilised olekud	53
3.13	Tasakaalulise kiirguse termodünaamika	55
3.14	Magneetikute termodünaamika	58

1 Sissejuhatus

Käesolevas kursuses vaadeldakse makroskoopilisi kehasid (ja üldisemalt, süsteeme), mis koosnevad suurest hulgast osakestest – seda nii termodünaamilise kui statistilise meetodi abil.

Termodünaamika on soojusliikumise fenomenoloogiline teooria süsteemi tasakaaluolekutest ja üleminekutest tasakaaluolekusse. Tasakaaluline on niisugune süsteem, mille olek ajas ei muutu. Üldistades soojusliikumise seaduspärasusi mittetasakaalulistele süsteemidele, on meil tegemist mittetasakaalulise ehk pöördumatute protsesside termodünaamikaga. Käesolevas kursuses käsitleme klassikalist ehk tasakaaluliste süsteemide termodünaamikat.

Statistilises mehaanikas tuletatakse makroskoopilise süsteemi omadused vaadeldava süsteemi mikroskoopilisest struktuurist. Selle meetodi puhul antakse termodünaamilistele suurustele molekulaarne interpretatsioon ja veelgi enam – arvutatakse suurusi, mida termodünaamikas võib määrata ainult eksperimentaalselt. Niisiis, termodünaamika on järeldus energia salvestamisest mikroskaalal ning väga suure hulga osakeste statistilisest käitumisest.

Füüsikalist kineetikat, mille eesmärgiks on tasakaaluolekute vaheliste üleminekuprotsesside mikroskoopiline kirjeldamine, me siin ei vaatle.

Kursuses käsitletavat teemat esitame ajaloolises järjekorras. Esmalt tuleb juttu tasakaalulisest termodünaamikast – teadusharust, mis loodi 19. sajandil. Vaatleme selle põhipostulaate ja seadusi, samuti mõningaid rakendusi. Edasi käsitleme klassikalist statistilist mehaanikat, mille põhiseisukohad said formuleeritud 20. sajandi alguseks. Järgneb põgus ülevaade kvantstatistikast, mis arenes välja katsetest rakekandada kvantmehaanikat paljudest osakestest koosnevatele süsteemidele. Viimane peatükk on ideaalsetest süsteemidest, kus mõnel lihtsamal juhul põhjendame statistiliste meetodite abil juba varem termodünaamikas saadud tulemusi.

2 Termodünaamika seadused

Kuigi kõigi füüsikaliste süsteemide omadused määratakse molekulaarse liikumisega nendes, lubab termodünaamika määrata kindlaks palju omadusi, ilma, et oleks vaja appi võtta ettekujutust, mille järgi süsteemid koosnevad suurest hulgast osakestest. Paljude praktilist tähtsust omavate küsimuste jaoks piisab termodünaamika meetoditest. Just praktilistest vajadustest lähtuvalt termodünaamika kui teadus 19. sajandi esimesel poolel tekkiski (S. Carnot', 1824). See on empiiriline teadus, saadud suure hulga eksperimentitulemuste üldistamisel ning põhineb vähesele arvule postulaatidele ja printsiipidele:

- 1) Termodünaamika põhipostulaat (I postulaat);
- 2) Temperatuuri printsiip (II postulaat ehk TD nullis seadus);
- 3) Energia printsiip (TD I seadus);
- 4) Entroopia printsiip (TD II seadus);
- 5) Nernsti postulaat (TD III seadus).

Enne nendega tutvumist vaatleme mõningaid termodünaamika põhimõisteid.

Makroskoopiliseks süsteemiks nimetatakse süsteemi, mis koosneb suurest hulgast osakestest. Kõiki makroskoopilisi tunnused, mis iseloomustavad niisugust süsteemi, nimetatakse makroskoopilisteks parameetriteks.

Suursi, mis on määratud süsteemi mitte kuuluvate väliste kehade asendiga, nimetatakse välisteks parameetriteks (näiteks süsteemi ruumala, mis on määratud väliste kehade asendiga; väljatugevus, mis on määratud süsteemi mitte kuuluvate välja allikate, nagu laengud ja voolud, asukohaga jne). Järelikult, välised parameetrid on väliste kehade koordinaatide funktsioonid.

Suursi, mis on määratud süsteemi osakeste liikumisega ja jaotusega ruumis, nimetatakse sisemisteks parameetriteks (näiteks, tihedus, rõhk, energia, magneetuvus jne).

Sõltumatute makroskoopiliste parameetrite kogum määrab süsteemi oleku. Suursi, mis ei sõltu süsteemi "ajaloost" ja on täielikult määratud süsteemi olekuga antud ajahetkel, nimetatakse olekufunktsioonideks. Olekut nimetatakse statsionaarseks, kui süsteemi parameetrid aja jooksul ei muutu. Kui süsteemi kõik parameetrid on ajas muutumatud ning lisaks ei eksisteeri mitte mingisuguseid statsionaarseid voogusid, mis on põhjustatud välistest allikatest, siis niisuguse süsteemi olekut nimetatakse tasakaaluliseks ehk termodünaamilise tasakaalu olekuks.

Termodünaamilisteks süsteemideks nimetatakse niisuguseid makroskoopilisi süsteeme, mis on termodünaamilises tasakaalus. Termodünaamilisteks parameetriteks nimetatakse parameetreid, mis iseloomustavad süsteemi termodünaamilises tasakaalus. Kui tasakaaluolekut pole tekkinud ning süsteemis eksisteerivad makroskoopiliste suuruste gradiendid (rõhk, tihedus, temperatuur), nimetatakse olekut mittetasakaaluliseks. Ülemikekuprotsessi mittetasakaalulisest olekust tasakaalulisse nimetatakse relaksatsiooniprotsessiks ja aega, mille jooksul süsteemi mingi parameeter saab tasakaalulise väärtuse – relaksatsiooniajaks.

Sisemised parameetrid jagunevad intensiivseteks ja ekstensiivseteks. Parameetreid, mis ei sõltu massist või osakeste arvust süsteemis, nimetatakse intensiivseteks (näiteks rõhk ja temperatuur). Parameetreid, mis on võrdelised massiga või osakeste arvuga süsteemis, nimetatakse ekstensiivseteks (või aditiivseteks). Ekstensiivsed parameetrid iseloomustavad süsteemi kui tervi-

kut, intensiivsed aga võivad olla süsteemi eri punktides erinevad.

2.1 Termodünaamika põhipostulaat

Isoleeritud süsteemil eksisteerib niisugune termodünaamilise tasakaalu olek, millesse süsteem läheb aja jooksul ja millest ta iseseisvalt mitte kunagi välja tulla ei saa.

See kehtib niisiis isoleeritud süsteemides, st juhul, kui ei toimu energia või aineosakeste vahetust väliste kehadega. Ühtlasi võib seda pidada termodünaamika üldiseks aluseks ning see määrab ära ka termodünaamika kasutamise piirid. Statistilise füüsika seisukohalt ei ole see absoluutne loodusseadus, vaid väljendab süsteemi kõige tõenäosemat käitumist. Makroskoopilise süsteemi juhuslikud kõrvalekalded tasakaaluolekust on seda väiksemad, mida suurem on osakeste arv süsteemis. Kuna termodünaamiliste süsteemide puhul $N \sim 10^{23}$, võib enamasti fluktuatsioone mitte arvestada, mida ka termodünaamikas tehakse.

2.2 Temperatuuri printsiip

Katse näitab, et kui kaks tasakaalulist süsteemi A ja B viia soojuslikku kontakti, siis sõltumata nende väliste parameetrite erinevusest või võrdsusest jäävad nad endiselt kas termodünaamilise tasakaalu olekusse või nende tasakaal rikutakse ja teatud aja pärast tekib soojusvahetuse tulemusena uus tasakaaluolek.

Peale selle, kui meil on kolm tasakaalulist süsteemi A , B ja C ning kui A ja B eraldi on tasakaalus süsteemiga C , siis need süsteemid A ja B on ka omavahel termodünaamilises tasakaalus. Seda nimetatakse termodünaamilise tasakaalu transitiivsuse omaduseks.

Seega süsteemi termodünaamilise tasakaalu olekut ei määrata mitte üksnes väliste parameetritega, vaid ka ühe suurusega τ , mis iseloomustab süsteemi sisemist olekut. Transitiivsuse omadus lubab võrrelda erinevate süsteemide suuruse τ väärtusi mitte viies neid omavahel otseselt kontakti, vaid kasutades mingit teist keha.

Suurst, mis väljendab tasakaalulise süsteemi sisemise liikumise olekut ning millel on üks ja sama väärtus tasakaalulise liitsüsteemi puhul, sõltumata selle osakeste arvust ning mis on määratud väliste parameetritega ja iga süsteemi osa energiaga, nimetatakse temperatuuriks.

Intensiivse parameetrina on temperatuur soojusliikumise intensiivsuse mõõt. Postulaat temperatuuri kui süsteemi tasakaaluoleku erilise funktsiooni eksisteerimisest on termodünaamika teine postulaat. Seda nimetatakse vahel ka termodünaamika nullindaks seaduseks, kuna sarnaselt esimesele ja teisele,

mis määravad teatavate süsteemi olekufunktsioonide eksisteerimise, määrab ta temperatuuri eksisteerimise tasakaalulistel süsteemidel.

Temperatuur, nagu me näeme, on termodünaamiliselt tasakaaluline parameeter, kuna ta eksisteerib termodünaamiliselt tasakaaluliste süsteemide jaoks, mis üksteisega ei vastasmõjustu, see tähendab vastasmõju energia on palju väiksem nende endi siseenergiast ning süsteemi energia võrdub selle osade energiatega summaga. Järelikult on termodünaamilise süsteemi energia aditiivne funktsioon. Näiteks suured graviteeruvad süsteemid ei ole seetõttu termodünaamilised, kuna neis ei kehti gravitatsioonivälja kaugmõju tõttu energia aditiivsuse printsiip.

Kui termodünaamika esimene postulaat piirab ära termodünaamika kasutuspiirkonna “altpoolt” (liiga väikeste osakeste arvuga süsteemid), siis teine postulaat piirab termodünaamika kasutuspiirkonda “ülaltpoolt”, sest galaktiliste mõõtmetega süsteemide jaoks ei saa me samuti termodünaamikat rakendada.

Nagu eelnevalt mainisime, iseloomustatakse termodünaamilisi süsteeme sisemiste ja väliste parameetritega. Sisemised parameetrid sõltuvad väliste väärtustest ning süsteemi osakeste asendist ja liikumisest. Temperatuuri printsiip aga ütleb, et termodünaamilise tasakaalu olek määratakse kindlaks väliste parameetrite ja temperatuuriga. Järelikult, sisemised parameetrid, kuigi iseloomustavad süsteemi olekut, ei ole sõltumatud tasakaalulise süsteemi parameetrid. Nii võib termodünaamika II postulaadi ehk temperatuuriprintsiibi sõnastada järgmisel kujul: kõik süsteemi tasakaalulised sisemised parameetrid on väliste parameetrite ja temperatuuri funktsioonid. Kuna süsteemi energia on tema sisemine parameeter, siis tasakaaluolekus on ta väliste parameetrite (a_i) ja temperatuuri (τ) funktsioon:

$$E = E(a_i, \tau). \quad (1)$$

Avaldades siit temperatuuri energia ja väliste parameetrite kaudu, saame termodünaamika II postulaadi järgmises sõnastuses: termodünaamilises tasakaalus on kõik süsteemi sisemised parameetrid (b_k) väliste parameetrite ja energia funktsioonid:

$$b_k = b_k(a_i, E). \quad (2)$$

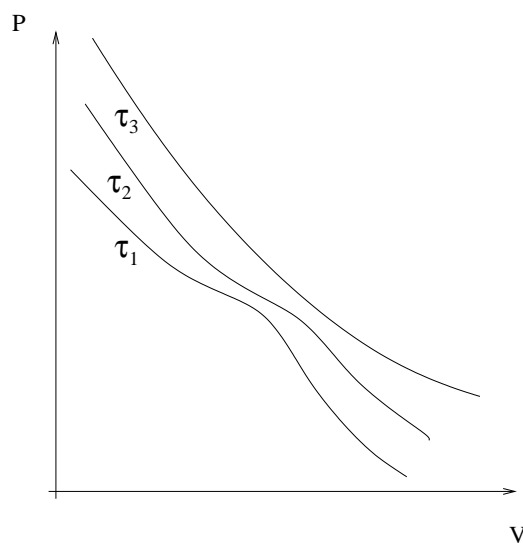
Temperatuuri printsiip lubab niisiis määrata keha temperatuuri, mõõtes mõnda selle sisemist parameetrit – sellel põhineb ka termomeetrite ehitus. Määratakse kindlaks, kumb temperatuur on kõrgem ja kumb madalam, tuuakse sisse täiendav tingimus: loetakse, et andes kehale energiat, jättes samas välistel parameetrid konstantseteks, tema temperatuur tõuseb. See täiendav tingimus tähendab, et süsteemi siseenergiaks võib valida temperatuuri monotonselt kasvava funktsiooni.

Praktilisel temperatuuri määramisel tuleb kasutada mingit skaalat, mis on seotud ühe või teise ainega. Termodünaamilise parameetrina kasutatakse näiteks aine ruumala. Igal empiirilisel termomeetril on selle kasutusvahemik piiratud – elavhõbedatermomeetri alumine piir on -38.86°C . Seejuures termomeetri mõõteskaala võib valida suvalise (st kokkuleppelise). Kuna erinevate kehade puhul termomeetrite kasutusvahemikud osaliselt kattuvad, võime aluseks võtta ühe empiirilise termomeetri ja mõõta sellega temperatuuri suvalisel skaalal ja üsna laiades piirides.

2.3 Isotermid ja isothermiline protsess

Asetame termostaati (soojareservuaari) nõu, mis on täidetud gaasiga. Muudame, näiteks kolviga, selle nõu ruumala, muutes samal ajal rõhku. Kandes punktid pV -tasandile, saame kõvera (isotermi), mille kuju sõltub gaasi sordist ja termostaadi temperatuurist. Protsessi, mille kestel jääb süsteemi temperatuur konstantseks, nimetatakse isothermiliseks protsessiks.

Muutes termostaadi temperatuuri ja korrates kogu aeg ülalkirjeldatud protseduuri, saame isothermid süsteemi, mis vastab gaasi erinevatele temperatuuridele (joonis 1). Tähistame numbritega $1, 2, \dots, n, \dots$ vastavalt $\phi_1(p, V) =$



Joonis 1: Isothermid erinevate V ja p paaride korral.

$0, \phi_2(p, V) = 0, \dots, \phi_n(p, V) = 0, \dots$, et arvu n suurenemisega suureneks ka

temperatuur. Minnes nüüd üle lõpmata tihedale isothermide süsteemile, muutub temperatuur üleminekul ühelt isothermilt teisele lõpmata vähe. Siis võib isothermi numbri asendada pidevalt muutuva parameetriga τ , milleks me võtame empiirilise (tingliku) temperatuuri ning saame $f(\tau, p, V) = 0$. Lahendades selle τ suhtes: $\tau = \tau(p, V)$. Katse näitab, et ühe ja sama gaasi isothermid kunagi ei lõiku ja temperatuur on ühene olekufunktsioon, mis on määratud parameetritega p ja V . Samuti selgub, et kaugel veeldumispunktist (kõrged temperatuurid ja madalad rõhud) on isothermid hüperboolid:

$$pV = \text{const.} \quad (3)$$

Võrrandit $\tau = \tau(p, V)$ nimetatakse aine termiliseks olekuvõrrandiks. Isotherme, mis alluvad võrrandile (3), nimetatakse (termiliselt) ideaalse gaasi isothermideks. Reaalsed gaasid alluvad sellele võrrandile ligikaudselt – seda täpsemini, mida kõrgem on gaasi temperatuur ja väiksem gaasi tihedus.

Temperatuuri saab termodünaamikasse sisse tuua mitteüheselt. Tingliku temperatuuri τ kõrval võime kasutusele võtta suvalise monotoonselt kasvava pideva funktsiooni $\tau' = f_1(\tau)$. See vastab muutusele temperatuuriskaalas, mis on üldjuhul mittelineaarne.

2.4 Energia printsüip

Termodünaamika I seadus on energia jäävuse ja muundumise seaduse matemaatiliseks väljenduseks, rakendatuna termodünaamilistele süsteemidele. Selle üks võimalikest sõnastustest: süsteemi siseenergia on tema oleku ühene funktsioon ja muutub ainult välismõjude tõttu.

Termodünaamikas vaadeldakse kahte tüüpi välismõjusid:

- 1) mõjud, mis on seotud süsteemi väliste parameetrite muutusega – süsteem teeb tööd W ;
- 2) mõjud, mis pole seotud väliste parameetrite muutumisega, vaid on tingitud sisemiste parameetrite või temperatuuri muutumisest – süsteemile antakse teatav soojushulk Q .

Matemaatiliselt, süsteemi esimesest olekust teise minnes siseenergia muutub $E_2 - E_1$ ning see võrdub süsteemile antud soojushulga ja temaga tehtud töö summaga:

$$E_2 - E_1 = Q - W$$

ehk

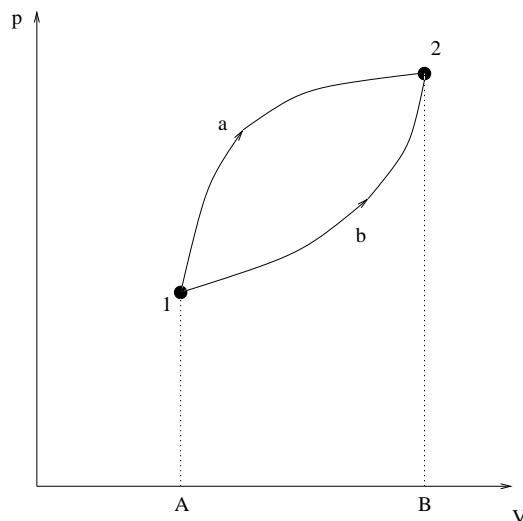
$$Q = E_2 - E_1 + W. \quad (4)$$

Termodünaamika I seadus elementaarprotsessi jaoks:

$$\delta Q = dE + \delta W. \quad (5)$$

Siseenergia muutumine elementaarprotsessis üleminekul ühest olekust sellele lõpmatult lähedasse olekusse on täisdiferentsiaal ja järelikult selle lõplik muutus $E_2 - E_1$ on üks ja sama, sõltumata üleminekuteest olekust 1 olekusse 2. Samas, Q ja W võivad olla erinevad. See tähendab, et Q ja W , erinevalt E -st ei ole süsteemi olekufunktsioonid, vaid iseloomustavad süsteemiga toimuvat protsessi, st on funktsioonid (täpsemalt – funktsionaalid) üleminekuteest. δQ ja δW tähistavad protsesse, mis suurendavad või vähendavad süsteemi energiat, E on aga süsteemiga seotud eriline energiavorm. δQ tähistab energiahulka, mis on antud süsteemile soojusvahetuse kaudu (mis pole aga mingi energiavorm), samuti δW tähendab energiahulka, mis süsteem on kaotanud töö tegemise tulemusena.

Vaatleme näitena Q ja W sõltumist üleminekuteest gaasi paisumisel (joonis 2). Süsteemi poolt teostatud töö üleminekul olekust 1 olekusse 2 mööda



Joonis 2: Termodünaamikas soojushulk ja töö sõltuvad üleminekuteest.

teed a on joonisel antud pindalaga, mis piiratud kontuuriga $A1a2BA$:

$$W_a = \int_{1(a)}^2 p(V, T) dV,$$

kuid töö mööda teed b pindalaga, mis on piiratud kontuuriga $A1b2BA$:

$$W_b = \int_{1(b)}^2 p(V, T) dV.$$

Kuna rõhk ei sõltu mitte ainult ruumalast, vaid ka temperatuurist, siis temperatuuride erineval muutumisel teedel a või b üleminekul ühest ja samast algolekust (p_1, V_1) ühte ja samasse lõppolekusse (p_2, V_2) tuleb töö erinev. Siit on ka näha, et suletud protsessis (tsükli) 1a2b1 sooritab süsteem töö, mis ei võrdu nulliga. Sellel põhineb kõigi soojusmasinate töö.

Termodünaamika I seadusest järeldub, et tööd võib teha kas süsteemi siseenergia muutumise arvelt või andes süsteemile teatava soojushulga. Juhul, kui on tegemist ringprotsessiga, langevad alg- ja lõppolek kokku, $E_2 - E_1 = 0$ ning $W = Q$, st ringprotsessil võib tööd ainult väliste kehade soojuse arvelt. Just sel põhjusel formuleeritakse termodünaamika I seadust nn esimest liiki igiliikurite eitusega: ei eksisteeri niisugust perioodiliselt töötavat seadet, mis ei ammutaks energiat töötamiseks väljastpoolt. Kehtib ka selle pöördlause – tööd ei saa teha mitte millestki (st ilma energiat kulutamata), tööd ei saa muuta mittemiskiks (st energiat eraldamata).

Avaldised (4) ja (5) kehtivad nii tasakaaluliste kui mittetasakaaluliste protsesside puhul. Et n välise parameetri muutumisel avaldub elementaar-töö

$$\delta W = \sum_{i=1}^n A_i da_i,$$

kus a_i on üldistatud välised parameetrid ja A_i on üldistatud jõud, mis seotud i -nda üldistatud välise parameetriga. Siis

$$\delta Q = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i. \quad (6)$$

Kuna temperatuuri printsiibi järgi süsteemi olek määratakse väliste parameetrite a_i ja temperatuuriga T , siis

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a_i} \right)_{a_k, T} + A_i \right] da_i, \quad (7)$$

mis ei ole täisdiferentsiaal, kuna ka δW ei ole seda. Sellest avaldisest saab määrata siseenergia $E(a_1, \dots, a_n; T)$ olekus $(a_1, \dots, a_n; T)$ aditiivse konstandi $E(a_1^0, \dots, a_n^0; T^0)$ täpsusega, mis sõltub algoleku $(a_1^0, \dots, a_n^0; T^0)$ valikust. Termodünaamika jaoks sellest aga piisab, kuna tema avaldistesse lähevad ainult energia muutused.

2.5 Entroopia printsiip

Nagu eelnevalt nägime, määrab termodünaamika I seadus, et igal süsteemil eksisteerib ühene olekufunktsioon – siseenergia, mis ei muutu protsesside tulemusel, mis toimuvad süsteemi sees (eeldusel, et välised mõjud puuduvad).

Termodünaamika II seadus omistab tasakaalulistele süsteemidele veel teise (ühese) olekufunktsiooni – entroopia – olemasolu. Erinevalt siseenergiast ei muutu see isoleeritud süsteemides ainult tasakaaluliste protsesside korral ning kasvab alati mittetasakaalulistes protsessides. Analoogselt käitub entroopia ka adiabaatiliste süsteemide (tehakse tööd, kuid puudub soojusvahetus keskkonnaga) puhul. Niisiis, termodünaamika II seadus on seadus entroopiast või entroopiaprintsiip. Nagu teisedki termodünaamika printsiibid, on see formuleeritud suure hulga vaatluste ja katsete tulemusena kui seadus entroopia olemasolust ja selle mittekahanemisest mistahes isoleeritud süsteemides. Selle seaduse üks sõnastusi: igal tasakaalulisel süsteemil eksisteerib üks olekufunktsioon, mida nimetatakse entroopiaks ja mis ei kahane mistahes isoleeritud või adiabaatiliselt isoleeritud süsteemides toimuvates protsessides.

Kelvini sõnastuses: Ei eksisteeri mitte ühtegi termodünaamilist ringprotsessi, mille ainsaks tulemuseks oleks soojuse muundamine täielikult tööks.

Clausiusi sõnastuses: Ei eksisteeri mitte ühtegi termodünaamilist protsessi, mille ainsaks tulemuseks oleks soojuse üleminek külmemalt kehalt kuumemale.

Kuidas üldse termodünaamika II seaduseni jõuti? Kui vaadelda soojust ja tööd kui kahte energia üleandmise viisi termodünaamikas, näeme, et nad ei ole päris samaväärsed. Kui töö W võib otseselt minna mistahes energialiigi suurendamiseks, siis soojus Q vahetult, ilma eelneva muundamiseta tööks, võib minna ainult süsteemi siseenergia suurendamiseks. Soojuse ja töö mittesamaväärsusel poleks tähtsust, kui oleks võimalik ilma eriliste raskusteta muuta soojust tööks. Ometi, nagu näitab katse, kui töö muutmisel soojuseks muudame vaid soojust saava keha termodünaamilist olekut (näiteks keha kuumutamisel elektriga), siis soojuse muundumisel tööks toimub kõrvuti soojust ära andva keha jahtumisega ka teiste protsessis osalevate kehade termodünaamilise oleku muutumine – kas muutub töökeha olek (mittesuletud protsessis) või teiste kehade olek (suletud ringprotsessis), kui töökeha annab neile edasi osa soojendajalt saadud soojust. Need teised kehad võivad olla näiteks jahutid soojusmasinates.

Töökeha termodünaamilise oleku muutust (kui protsess on mittesuletud) või töökeha poolt osa soojuse äraandmist teistele kehadele ja nende termodünaamilise oleku muutumist ringprotsessis, kus soojus muutub tööks, nimetatakse kompensatsiooniks. Katsed näitavad, et ilma kompensatsioonita ei muutu mitte üks džaul energiat tööks. Samas, töö muutub soojuseks täielikult, ilma igasuguse kompenseerimiseta.

Niisugune ebavõrdsus soojuse muutumisel tööks võrreldes töö muutumisega soojuseks viib looduses toimuvate (makroskoopiliste) protsesside kulgemiseni ühes suunas – iseenese hoolde jäetud protsessid isoleeritud süsteemides kulgevad sellises suunas, et töö tegemise potentsiaalsed võimalused kahane-

vad. Näiteks praktikas ei ole täheldatud juhtusid, kus soojus läheks iseenesest külmemalt kehalt kuumemale. Kui kaks keha on soojuslikus kontaktis ja nad on erinevate temperatuuridega, siis soojus läheb alati kuumemalt kehalt külmemale, kuni mõlema keha temperatuurid on võrdsustunud.

Teist liiki igiliikuriks nimetatakse seadet, mis perioodiliselt, ilma kompenseerimiseta, muudaks mingi keha soojuse täielikult tööks. Termodünaamika II seaduse saab nüüd anda eitusega: teist liiki igiliikurit ei ole olemas.

Vaatleme nüüd pööratavaid ja pöördumatuid protsesse.

- Süsteemi üleminekuprotsessi olekust 1 olekusse 2 nimetatakse pööratavaks, kui selle süsteemi tagasituleku olekust 2 olekusse 1 võib teostada nii, et ei toimu mitte mingisuguseid muutusi ümbritsevates välistes kehtes.
- Süsteemi üleminekuprotsessi olekust 1 olekusse 2 nimetatakse pöördumatuks, kui pöördprotsessi süsteemi üleminekul olekust 2 olekusse 1 ei ole võimalik teostada ilma muutusteta ümbritsevates kehtes.

Ilmselt, iga kvaasistaatiline protsess on pööratav – sel juhul süsteemi olek on igal hetkel täielikult määratud väliste parameetrite ja temperatuuriga, seetõttu nende parameetrite tasakaalulisel muutumisel läbib süsteem kõik olekud tagurpidi järjekorras ja jõuab algse olekusse tagasi ega tekita muutusi ümbritsevates kehtes. Matemaatiliselt termodünaamika II seadus

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (8)$$

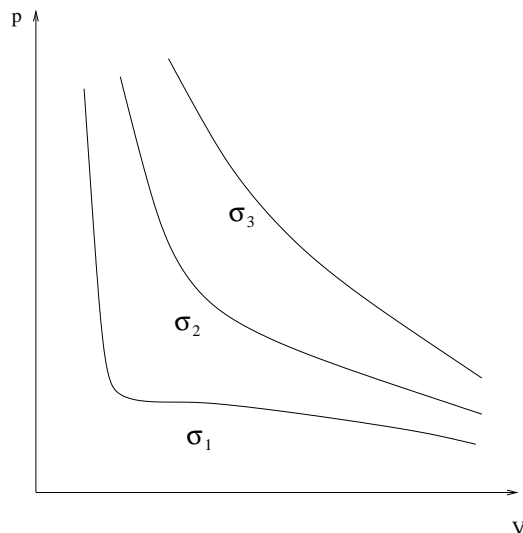
kus võrdus kehtib tasakaalulise pööratava protsessi jaoks ja võrratus pöördumatu protsessi puhul. Esimesel juhul võime kirjutada $\delta Q = T dS$. Selle kuju sarnaneb elementaarse töö avaldisega $\delta W = A da$, kus temperatuur T on soojusülekanne intensiivne parameeter (termiline üldistatud jõud) ja entroopia S – soojusülekanne ekstensiivne parameeter (termiline üldistatud koordinaat). Pööratavate ringprotsesside puhul kehtib Clausiuse võrrand

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (9)$$

2.6 Adiabaadid ja adiabaatiline protsess

Adiabaadiks nimetatakse ideaalset, soojust mitte juhtivate seintega nõud, mille ruumala saab muuta (näiteks kolviga). Täites adiabaadi gaasiga, võime jälgida selles tasakaalulise protsessi kulgemist soojusliku isolatsiooni tingimustes, st adiabaatilist protsessi. Muutes kolvi abil gaasi ruumala ning mõõtes rõhku, saame kõvera pV -tasandil, mida nimetatakse samuti adiabaadiks. Kui nüüd eemaldada adiabaadi soojusisolatsioon, viies ta ajutiselt kontakti kehaga, millel on suurem või väiksem temperatuur ja seejärel isolatsioon taastada ning jälle teha läbi eelnimetatud protseduur, saame uue adiabaadi. Korraldades seda, saame pV -tasandil adiabaatide süsteemi, analoogselt juhuga, mil

protsesside vaatlemisel termostaadis saime isotermeid (joonis 3). Nummerda-



Joonis 3: Adiabaadid erinevate V ja p paaride korral.

me adiabaadid $1, 2, \dots, n, \dots$ kujul $\psi_1(p, V) = 0, \psi_2(p, V) = 0, \dots, \psi_n(p, V) = 0, \dots$ kokkuleppeliselt nii, et $n \rightarrow n + 1$ puhul viime adiabaadi kontakti kehaga, mis on kõrgema temperatuuriga kui adiabaat. Läheme üle lõpmata tihedale adiabaatide süsteemile. Selleks tuleb eemaldada adiabaadi soojusisolatsioon iga kord üsna lühikeseks ajaks ja viia adiabaat kontakti kehaga, millel on kas veidi kõrgem või madalam temperatuur. Sel juhul asendatakse adiabaadi number pideva parameetriga σ , mida nimetatakse tinglikuks entroopiaks. Lahendades võrrandi $\psi(\sigma, p, V) = 0$ σ suhtes, saame $\sigma = \sigma(p, V)$. Mõõda iga adiabaati on σ konstantne ja saab anda entroopia väärtused $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n, \dots$.

Katse näitab, et ühe ja sama gaasi adiabaadid ei lõiku üksteisega ja järelikult entroopia on oleku ühene funktsioon. Lisaks näeme veel ühte tähtsat adiabaatide ja isotermide omadust – iga adiabaat lõikub iga isotermiga ühes ja ainult ühes pV -tasandi punktis. Igale pV -tasandi punktile vastab ainult üks paar arve τ, σ . Siit järeldub, et gaasi olekut võib samahästi kirjeldada kas arvupaaride τ ja σ või hoopis p ja V andmisega. Sobivad nii pV - kui $\tau\sigma$ -tasand.

Ideaalse gaasi puhul antakse adiabaadid võrrandiga $pV^\gamma = \text{const}$, kus $\gamma > 1$ on antud gaasi jaoks konstantne suurus ja seda nimetatakse adiabaadi näitajaks. See seadus kehtib üheaatomiliste gaaside jaoks suvalistel temperatuuridel, mis on väiksemad iseloomulikust ioniseerumistemperatuurist.

Nagu tingliku temperatuuri, nii võib ka tingliku entroopia termodünaamikasse sisse tuua mitteüheselt – mistahes monotoonselt kasvavat pidevat funktsiooni $\sigma' = f_2(\sigma)$ võib vaadelda kui tinglikku entroopiat. Seega, määrasime tingliku temperatuuri ja entroopia teisenduse täpsusega, kus f_1 ja f_2 on pidevad ja monotoonselt kasvavad funktsioonid. Suva temperatuuri ja entroopia valikus võib eemaldada järgnevalt: p, V ja τ, σ paaride ühese vastavuse tingimuseks on jakobiaani

$$D = \frac{\partial(p, V)}{\partial(\tau, \sigma)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_\sigma & \left(\frac{\partial p}{\partial \sigma}\right)_\tau \\ \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_\sigma & \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_\tau \end{vmatrix}$$

erinevus nullist või lõpmatusest: $D \neq 0$, $D^{-1} \neq 0$. Jakobiaani geomeetriliseks sisuks on, et selle moodul annab kordaja, mis määrab elementaarpindala muutumise üleminekul $p, V \rightarrow \tau, \sigma$, st $dp dV \rightarrow |D| d\tau d\sigma$. Kui nõuame nende kahe tasandi võrdväarsust, on jakobiaan $D = 1$. See normeerimine viib kindlale temperatuuri ja entroopia skaala valikule (alguspunkti ja mastaabi täpsusega). Temperatuuri ja entroopiat, mida vaadeldakse nende skaalade järgi, nimetatakse absoluutseks temperatuuriks ja absoluutseks entroopiaks:

$$\frac{\partial(p, V)}{\partial(T, S)} = 1.$$

Eksisteerib termodünaamilisi süsteeme, kus see avaldis ei kehti kogu pV -skaalal, vaid ainult skaala teatud osades. Sellise süsteemi näideteks on vesi, hõbeiodiid ja mõningad teised vedelikud ja tahkised. Vee puhul esineb nn soojuslik anomaalia – soojuspaisumise isobaariline koefitsient muudab teatud temperatuuri t juures märki:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &> 0, \quad t > 4^\circ\text{C}, \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &< 0, \quad t < 4^\circ\text{C}, \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= 0, \quad t = 4^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

2.7 Termodünaamilised potentsiaalid

Termodünaamikas kasutatakse protsesside uurimisel kahte meetodit:

- 1) tsüklite ehk ringprotsesside meetod.
- 2) termodünaamiliste potentsiaalide ehk karakteristlike funktsioonide meetod.

Esimesel juhul tuleb leida teatud seaduspärasusi ühe või teise protsessi jaoks ning siin valime teatud pööratava tsükli ja kasutame siis termodünaamika esimest ja teist seadust. Meetodi puudus: otsitavate seaduspärasuste leidmiseks on vaja leida õige tsükkel, millega saame neid seaduspärasusi antud protsessis uurida. See meetod on vananenud ja ei leia enam kasutamist.

Tuntum on hoopis Gibbsi poolt 19. sajandi lõpul kasutusele võetud nn termodünaamiliste potentsiaalide meetod. Lähtume termodünaamika esimesest $\delta Q = dE + A da$ ja teisest $\delta Q = T dS$ seadusest, mis annavad kokku termodünaamika põhivõrrandi: $T dS = dE + A da$, kust siseenergia avaldub $dE = T dS - p dV$. Sõltumatud muutujad on S ja V . Üldisemalt, kui vaatleme muutuva osakeste arvuga termodünaamilisi süsteeme, tuleb sisse veel sõltuvus osakeste arvust, seega $E = E(S, V, N)$ ja

$$dE = T dS - p dV + \mu dN. \quad (10)$$

Näeme, et meil on kolm viisi süsteemi energia suurendamiseks:

$$dE = \delta Q + \delta W' + \delta E_N,$$

nimelt, tehes süsteemiga tööd ($\delta W' = -p dV$), lisades materiat, st suurendades osakeste arvu ($\delta E_N = \mu dN$) ning viies ta kontakti kuumemate kehadega, andes niiviisi üle soojushulga ($\delta Q = T dS$). Ilmselt μ (keemilise potentsiaali) tähenduseks on süsteemi energia suurenemine ühe osakese lisamisel (konstantsel entroopia ja ruumalal).

Termodünaamiliseks potentsiaaliks nimetatakse skalaarset aditiivset funktsiooni, mis iseloomustab süsteemi termodünaamilist olekut. Üks tähtsamaid termodünaamilisi potentsiaale on siseenergia. Teised potentsiaalid on sellest tuletatavad nn Legendre'i teisendustega. Avaldisest (10) saab määrata intensiivsed parameetrid järgmiselt:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -p. \quad (11)$$

Sõltuvalt ülesandest võib siseenergia avaldise $E = E(S, V, N)$ kirjutada kujul $S = S(E, V, N)$ ja

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN. \quad (12)$$

Nüüd on entroopia asemel sõltumatuks muutujaks siseenergia ja vastavad osatuletised:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}. \quad (13)$$

Teades kõiki seoseid (11) ja (13), on siseenergia ja entroopia arvutatavad kui funktsioonid vastavalt valitud muutujatest (E, S, V, N) integreerimise teel.

E ja S on ekstensiivsed (aditiivsed) suurused ja sobivad isoleeritud süsteemide uurimiseks, kus nende väärtused tasakaaluolekus ei muutu. Praktikas ette tulevatel juhtudel on meil tegemist süsteemidega, mis vahetavad näiteks soojust või osakesi ümbritseva keskkonnaga ning siis pole E ja S enam kõige sobivamad. Katses on ju lihtsam muutumatuna hoida mitte entroopiat, vaid temaga seotud intensiivset parameetrit temperatuuri. Sellepärast on mõistlik võtta kasutusele veel teisigi termodünaamilisi potentsiaale, millel on energiaga ja entroopiaga sarnased omadused, kuid mis sõltuvad muudest parameetritest. Tähtsamad neist potentsiaalidest on Helmholtzi vabaenergia, entalpia, Gibbsi vabaenergia ja Gibbsi suur potentsiaal, mida järgnevalt käsitlemegi. Juhime tähelepanu veel sellele, et kuna termodünaamiliste potentsiaalide nimetused ja tähised pole täielikult standardsed, esineb kirjanduses ka lahknevusi.

Helmholtzi vabaenergia

Defineerime selle kui $F = E - TS$ ja siis diferentsiaal

$$dF = dE - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN. \quad (14)$$

Näeme, et Helmholtzi vabaenergia on funktsioon parameetritest ehk loomulikest muutujatest T, V, N ning määrab täielikult süsteemi termodünaamilised omadused. Tõepoolest, kuna

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} dN,$$

siis võrreldes omavahel kordajaid, saame

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu. \quad (15)$$

Helmholtzi vabaenergia on tähtis osa isotermilistes süsteemides toimuvate protsesside uurimisel (sarnaselt siseenergiale või entroopiale isoleeritud süsteemides). Konstantsel ruumalal ja temperatuuril kulgevad pöördumatud protsessid Helmholtzi vabaenergia vähenemise suunas, tasakaaluolekus on vabaenergia väärtus minimaalne.

Entalpia

Defineerime entalpia kui $H = E + pV$ ning selle diferentsiaal

$$dH = dE + p dV + V dp = T dS + V dp + \mu dN.$$

Näeme, et loomulikeks muutujateks on siin S , p ja N . Kordajate võrdlemise teel täisdiferentsiaali avaldisega leiame osatuletised:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} = V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} = \mu. \quad (16)$$

Entalpia on kasulik isobaariliste protsesside uurimisel. Jääval rõhul on entalpia muutus ΔH võrdne süsteemi viidava soojushulgaga. Tasakaaluolekus, konstantse S ja p korral on süsteemi entalpia minimaalne.

Gibbsi vabaenergia

Defineerime Gibbsi vabaenergia kui $G = H - TS = E - TS + pV$, mistõttu vahel nimetatakse seda ka vabaks entalpiaks. Selle diferentsiaal

$$dG = dE - S dT - T dS + V dp + p dV = -S dT + V dp + \mu dN$$

. Teades G sõltuvust loomulikest muutujatest T , p , N , saame avaldada

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu. \quad (17)$$

Viimasest osatuletisest näeme, et $G = N\mu(p, T)$ on funktsioon intensiivsetest parameetritest p ja T ning ütleb, et keemiline potentsiaal on ühe osakese kohta tulev Gibbsi vabaenergia. Kasulik on see potentsiaal isobaariliste ja isotermiliste protsesside uurimisel. Konstantsel rõhul ja temperatuuril kulgevad protsessid Gibbsi vabaenergia vähenemise suunas. Tasakaaluolekus on Gibbsi vabaenergia minimaalne.

Suur Gibbsi potentsiaal

Suure Gibbsi potentsiaali ehk suure termodünaamilise potentsiaali defineerime kui $\Phi = E - TS - \mu N$. Selle diferentsiaal

$$d\Phi = dE - S dT - T dS - N d\mu - \mu dN = -S dT - p dV - N d\mu$$

. Loomulikeks muutujateks on siin T , V , μ ja osatuletised

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S, \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p, \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -N. \quad (18)$$

Suur Gibbsi potentsiaal on sobiv fikseeritud keemilise potentsiaaliga isotermliste süsteemide uurimisel, siis $\Phi = -pV$.

Lisaks soojusvahetusele toimub ka osakeste vahetus reservuaariga, tasakaaluolekus $T = T_0 = \text{const}$, $\mu = \mu_0 = \text{const}$.

Mistahes isokoorigilise protsessi korral vaadeldava süsteemiga, tulenevalt entroopia kasvu printsiibist, kogu suletud süsteemi (süsteem+reservuaar) suur potentsiaal väheneb ($d\Phi \leq 0$) ja saavutab oma vähima väärtuse tasakaaluolekus: $d\Phi = 0$, $\Phi = \Phi_{\min}$.

Kui süsteemi osakeste arv muutub mingi arv korda, siis suur Gibbsi potentsiaal muutub sama arv korda. See tähendab, et suur potentsiaal on esimest järku homogeenne funktsioon aditiivsete muutujate suhtes. Teiste potentsiaalide jaoks:

$$\begin{aligned} nE(S, V, N) &= E(nS, nV, nN), & nF(T, V, N) &= F(T, nV, nN), \\ nH(S, p, N) &= H(nS, p, nN), & nG(T, p, N) &= G(T, p, nN). \end{aligned}$$

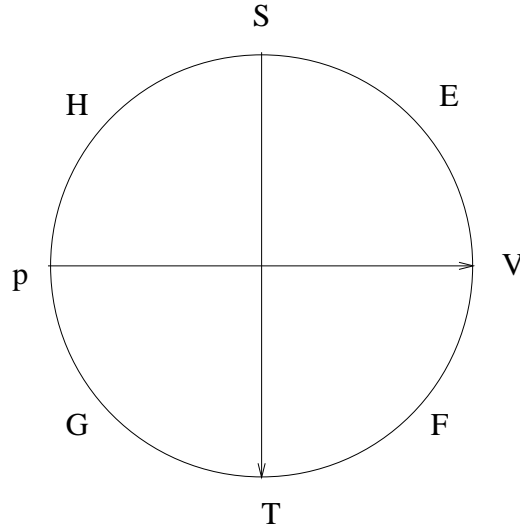
Lisame veel joonise, mis aitab termodünaamiliste potentsiaalide vahelisi seoseid mees pidada (joonis 4). Näiteks $dE = +T dS - p dV$ ja $dF = -S dT - p dV$.

2.8 Polüvariantsete süsteemide termodünaamika

Seni vaatlesime süsteeme, mis vahetasid energiat ning osakesi, kuid koosnesid ühte tüüpi osakestest. Kuidas täienevad termodünaamika seadused siis, kui meil on tegemist mitut tüüpi osakestega? Näiteks tuleb vaadelda avatud süsteeme või toimuvad süsteemides teatud keemilised reaktsioonid. Sellise mitmekomponendilise süsteemi oleku määramiseks on vaja peale temperatuuri, üldistatud koordinaatide ja jõudude veel teada süsteemi komponentide hulka. Tähistame N_i -ga i -nda komponendi osakeste arvu. Sel juhul termodünaamilised potentsiaalid $E = E(S, V, N_1, \dots, N_k)$, $H = H(S, p, N_1, \dots, N_k)$ jne. Komponentide hulgad võivad muutuda, siis muutub ka siseenergia:

$$dE = T dS - p dV + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_{k \neq i}} dN_i.$$

Termodünaamilise süsteemi i -nda komponendi keemiline potentsiaal on olekufunktsioon, mis iseloomustab püsivate välistingimuste korral selle kompo-



Joonis 4: Mnemotehniline diagramm TD potentsiaalide meelepidamiseks.

nendi aktiivsust keemilises reaktsioonis või aineülekaneprotsessis. Matemaatilisel defineeritakse seda (μ_i -d) kui termodünaamilise potentsiaali osatulemist i -ndat tüüpi osakeste arvu järgi, jättes teised olekuparameetrid ja teiste komponentide hulga konstantseteks:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{k \neq i}} = \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{k \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, p, N_{k \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{k \neq i}}. \quad (19)$$

Lisaks kehtib veel tingimus $\sum_i c_i = 1$ kontsentratsioonide

$$c_i = \frac{N_i}{\sum_k N_k}$$

jaoks. Seega

$$dE = T dS - p dV + \sum_i \mu_i(S, V, N_k) dN_i.$$

Lisaks eri tüüpi osakestele võib süsteem koosneda ka eri faasidest. Termodünaamikas nimetatakse faasiks ruumi piirkonda, milles aine füüsikalised omadused on ühesugused (näiteks tihedus, murdumisnäitaja, keemiline koostis).

Vaatleme termodünaamilist süsteemi, mis koosneb mitmest faasist. Faasi koostise iseloomustamiseks on vaja näidata keemiliselt homogeensete ainete

hulk. millest see faas koosneb. Kui faasid ei ole tasakaalus, võivad need ainehulgad muutuda rohkem või vähem laiemates piirides ja seejuures üksteisest sõltumatult. See ei ole aga nii, kui süsteem asub termodünaamilises tasakaalus. Sel juhul kehtivad ainete vahel, mis kuuluvad faasi koostisse, teatavad koguselised seosed. Seetõttu on piisav näidata mitte kõigi faasi kuuluvate ainete sisaldus, vaid ainult mõningate. Teiste hulga määratakse termodünaamilise tasakaalu tingimustega.

Minimaalset hulka keemiliselt homogeenseid aineid, mille etteandmisega määratakse iga süsteemi faasi koostis termodünaamilise tasakaalu olekus, nimetatakse süsteemi komponentideks. Nende hulga süsteemis võib anda suvaliselt ja teistest sõltumatult. Komponentide valik pole ühene. Millised ained võtta komponentideks, see pole oluline. Tähtis on nende arv. Kui sõltumatuid komponente on üks, nimetatakse süsteemi ühekomponendiliseks, kui kaks, siis kahekomponendiliseks ehk binaarseks.

Võtame näiteks tasakaalulise süsteemi, mis koosneb veest, jääst ja veeaurust kindlal rõhul ja temperatuuril. See on ühekomponendiline ja kolmefaasiline süsteem. Komponenti iseloomustavaks parameetriks võib võtta süsteemi kogumassi, samas kui termodünaamilise tasakaalu tingimused määravad üheselt, kuidas see mass on jaotunud vedela, tahke ja gaasilise faasi vahel. Muuhulgas, sõltuvalt p ja T väärtusest võib juhtuda, et üks või kaks neist faasidest võivad hoopiski puududa. Kuid komponendina võib võtta ka kogu süsteemis sisalduva vesiniku – selle etteandmisega määratakse üheselt ka kõigi süsteemi faaside koostis. Tõepoolest, vesiniku aatomite arv peab kahekordselt ületama hapniku aatomite arvu, kuna need aatomid ei ole vabad, vaid kuuluvad seotud süsteemi H_2O molekulina.

Iga süsteemi komponent jaotub faaside arvu järgi, millest süsteem koosneb. Kui faasid piirnevad üksteisega, siis komponendid võivad üle minna ühest faasist teise. Termodünaamilise tasakaalu olekus on välja kujunenud täiesti kindel komponentide jaotus faaside järgi.

Tuletame nüüd faaside tasakaalu tingimuse mitmekomponendiliste süsteemide jaoks. Selleks oletame, et tasakaal on tekkinud. On nõutav, et see säiliks kõigi komponentide puhul üleminekul ühest faasist teise. Seetõttu, tasakaalu rikkumisel võib eeldada, et komponentide hulk kõikides faasides jääb muutumatuks – peale ühe, mis võib üle minna ühest faasist teise. Siis süsteem käitub kui ühekomponendiline ning selle faaside tasakaalu tingimus (vaata ka peatükk 3.9), on $\mu^{(1)}(p, T) = \mu^{(2)}(p, T)$, st nende keemiliste potentsiaalide võrdsus. Seega, kui faasid piirnevad üksteisega, siis tasakaaluolekus iga komponendi keemilised potentsiaalid igas faasis peavad olema ühesugused. Olgu komponentide arv süsteemis k ja tasakaalus olevate faaside arv n .

Siis tasakaalutingimused on:

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(n)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(n)} \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(n)} . \end{aligned} \quad (20)$$

Siin alumine on komponendi indeks ja ülemine sulgudes olev – faasiindeks. Igaüks neist potentsiaalidest on määratud vastava faasi koostisega ning sõltub temperatuurist T ja rõhust p , mis on ühesugused tervele süsteemile. Faasi koostis määratakse komponentide kontsentratsioonidega selles, st komponentide masside suhtega faasi massi. Nagu eelnevalt nägime, ei ole kontsentratsioonid sõltumatud, kuna nende summa võrdub ühega. Seepärast määratakse faasi koostis mitte k , vaid $k - 1$ sõltumatu argumentiga. Selliste argumentide arv kõigis n faasis on $n(k - 1)$. Lisades siia temperatuuri ja rõhu, saame $n(k - 1) + 2$ tundmatut süsteemis (20). Võrrandite arv on aga $k(n - 1)$. Et need võrrandid poleks vastuolulised, on vaja, et nende arv ei ületaks tundmatute arvu, st $k(n - 1) \leq n(k - 1) + 2$. Siit

$$n \leq k + 2, \quad (21)$$

ehk faaside arv, mis võivad olla omavahel tasakaalus, ei tohi ületada komponentide arvu rohkem kui kahe võrra. Seda nimetatakse Gibbsi faaside reegliks.

Toodud tuletuskäik eeldas, et faasi olek on määratud peale tema koostise kahe parameetriga: rõhk p ja temperatuur T . Kui asetame süsteemi lisaks veel magnetvälja, on vaja neile lisada ka magnetvälja tugevus ja sel juhul $n \leq k + 3$. Üldiselt

$$n \leq k + r, \quad (22)$$

kus r on sõltumatute parameetrite arv, mis määrab faasi oleku selle antud koostise juures.

Sõltumatute parameetrite arv määrab termodünaamilise süsteemi vabadusastme: $f = n(k - 1) + 2 - k(n - 1)$ ehk

$$f = k + 2 - n.$$

Siit näeme, et punktide hulk ruumis, kus n faasi asuvad tasakaalus, moodustab $k + 1$ -mõõtmelise parameetrite ruumi alamruumi ($k - 1, p, T \rightarrow k + 1$).

Kui $n = 1$, siis $f = k + 1$, st võimalikud parameetrite ruumi punktid täidavad $k + 1$ -mõõtmelise ruumi. Kui $n = 2$, siis $f = k$ ja punktid täidavad k -mõõtmelise ruumi jne. Lõpuks, kui $n = k + 2$, siis $f = 0$ ja kujutavate punktide alamruum on kõdunud üheks punktiks. Analoogselt kolmikpunktiga

võib seda nimetada $k + 2$ -kordseks punktiks. $f = 0$ korral nimetatakse süsteemi invariantseks. Süsteemi rõhk, temperatuur ja kõik kontsentratsioonid on määratud üheselt. $f = 1$ ($n = k + 1$) puhul nimetatakse süsteemi mono-ehk univariantseks. $f = 2$ ($n = k$) korral divariantseks ehk binaarseks. Juhul kui $f \geq 3$ ($n \leq k - 1$), nimetatakse süsteemi polüvariantseks.

3 Termodünaamika esmased rakendused

3.1 Soojusmahtuvus

Soojusmahtuvus defineeritakse kui soojushulk, mis on vaja anda süsteemile, et selle temperatuur muutuks ühe kraadi võrra:

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dT}. \quad (23)$$

Praktikas kasutatakse ka terminit *erisoojus* – see on soojusmahtuvus massiühiku kohta. Eraldi vaadeldakse veel isobaarilist (C_P) ja isokoorilist (C_V) soojusmahtuvust. Isotermiline soojusmahtuvus on lõpmata suur ja sisuliselt on see termostaadil, sest termostaat on keha, mille soojusmahtuvus on nii suur, et tema temperatuur soojusvahetuses mingi süsteemiga ei muutu. Adiaabaatiline soojusmahtuvus on aga null, sest $\delta Q = 0$.

Kui on teada termiline ($A = A(a, T)$) ja kalooriline ($E = E(a, T)$) olekuvõrrand, saame termodünaamika I seadusest $\delta Q = dE + Ada$:

$$C dT = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_a dT + \left(\frac{\partial E}{\partial a} \right)_T da + Ada$$

ehk

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_a + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a} \right)_T + A \right] \frac{da}{dT}.$$

Tähistame

$$C_a = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_a$$

ning juhul kui $a = V$, saame soojusmahtuvuse jääval ruumalal

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (24)$$

Soojusmahtuvus konstantse üldistatud jõu A korral

$$C_A = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_a + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a} \right)_T + A \right] \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A$$

ning kui $a = V$ ja $A = p$, saame

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (25)$$

Protsessi, mis toimub konstantse soojusmahtuvuse juures, nimetatakse polütroopseks: $C = \text{const}$, $\delta Q = C dT$. Kasutame termodünaamika esimest seadust $\delta Q = dE + pdV$ ja saame

$$(C - C_V)dT = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV,$$

st polütroobi diferentsiaalvõrrandi. Kui on teada $E = E(V, T)$ (kalooriline võrrand) või $p = p(V, T)$ (termiline võrrand), saame võtta osatuletise ja polütroobi võrrandi ära lahendada.

3.2 Ideaalne gaas

Kuna termodünaamikas ei tunta huvi aine molekulaarse ehituse vastu, defineeritakse klassikaline ideaalne gaas kahe võrrandi abil. Esimene neist on hästi tuntud Clapeyroni olekuvõrrand $pV = nRT$ (n mooli gaasi), mis on saadud Boyle'i, Charles'i ja Avogadro seaduse kombineerimisel ning teine Joule'i seadus, mille järgi ideaalse gaasi energia sõltub ainult temperatuurist.

Joule tegi 1843. a eksperimendi, kus ideaalne gaas paisus vabalt vaakumisse ning see andis tulemuse: $T = \text{const}$, $\delta W = 0$, kuna gaas ei tee tööd ja $\delta Q = 0$, sest kamber oli termiliselt isoleeritud. Seetõttu, energiaprinsiibi põhjal ka $dE = 0$. Kaloorilise olekuvõrrandi täisdiferentsiaal:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = 0.$$

Kuna $T = \text{const}$, on $dT = 0$ ja näeme, et

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0.$$

Järelikult ideaalse gaasi siseenergia ei sõltu ruumalast ning $dE = C_V dT$, mis integreerides annab

$$E = \int C_V dT = C_V T + \text{const}.$$

Aditiivse konstandi võib võtta nulliks. Üheaatomilise gaasi korral $C_V = nc_V = \frac{3}{2}nR$, üldjuhul $C_V = \frac{f}{2}nR$, kus f on molekuli vabadusastmete arv.

Suurust

$$\alpha_J \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E = - \frac{(\partial E / \partial V)_T}{(\partial E / \partial T)_V} = - \frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right]$$

nimetatakse Joule'i koefitsendiks. Näeme, et ideaalse gaasi jaoks on see null.

Vaatleme nüüd adiabaatilisel isoleeritud süsteemi: $\delta Q = 0$. Siis $dE + p dV = 0$. Kuna

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV,$$

saame

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] dV = 0$$

ning asendades siia (24) ja (25):

$$C_V dT + (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = 0.$$

Tähistades $\gamma = C_P / C_V$, saame adiabaadi diferentsiaalvõrrandi

$$dT + (\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = 0.$$

Ideaalse gaasi juhul leiame, et adiabaadi võrrand on $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ või $pV^\gamma = \text{const}$.

Vaatleme ideaalse gaasi tööd isothermilistes ja adiabaatilistes protsessides.

Ideaalse gaasi erijuhul kehtib isothermilistes protsessides Boyle-Mariotte'i seadus: gaasi rõhk ja ruumala on pöördvõrdelised. Võrrand $pV = nRT$ saab konstantse temperatuuri korral kuju:

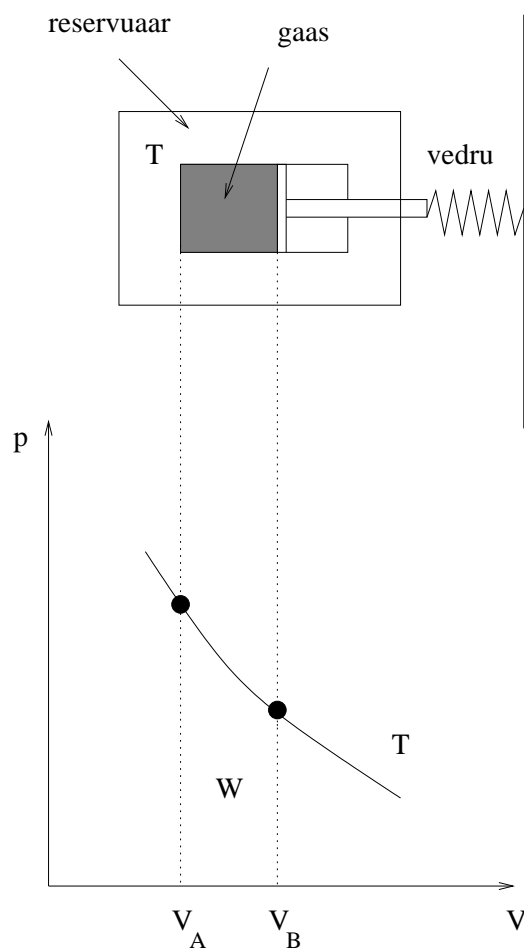
$$p = \frac{\text{const}}{V}$$

ning pV -tasandil kujutavad seda hüperboolid, mida nimetatakse isothermideks.

Termodünaamika I seadus: $\Delta E = \Delta Q - \Delta W$, kuid kuna gaas on ideaalne, siis $E = E(T)$ ja isothermilises protsessis $\Delta E = 0$ ehk gaasi poolt neelatud soojushulk võrdub gaasi poolt tehtava tööga: $\Delta Q = \Delta W$. Arvutame selle:

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln V \Big|_{V_A}^{V_B} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Töö salvestatakse (joonis 5) vedru potentsiaalseks energiaks ning seda võib omakorda kulutada gaasi kokkusurumiseks.



Joonis 5: Ideaalse gaasi töö isotermilises protsessis.

Adiabaatilises protsessis ei toimu soojusülekanne. Kui isotermilise protsessi korral on $dT = 0$, $\delta Q \neq 0$, siis nüüd $dT \neq 0$, $\delta Q = 0$. Ideaalse gaasi juhul kehtib adiabaatilistes protsessides Poissoni seadus:

$$pV^\gamma = p_A V_A^\gamma,$$

kus $\gamma = C_P/C_V$. Siin teeb süsteem tööd siseenergia arvel:

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = p_A V_A^\gamma \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{RT_A}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1} \right].$$

Tähistades $\kappa = (C_P - C)/(C_V - C)$, esitame erinevad protsessid, klassifitseerituna selle arvulise väärtuse järgi:

- 1) $\kappa = 0$, $C = C_P$, st isobaariline protsess ($p = \text{const}$) ja ideaalse gaasi korral kehtib Gay-Lussaci seadus – $V/T = \text{const}$;
- 2) $\kappa = 1$, $C = \infty$, st isotermiline protsess ($T = \text{const}$) ja ideaalse gaasi korral kehtib Boyle-Mariotte'i seadus – $pV = \text{const}$;
- 3) $\kappa = \gamma = C_P/C_V$, $C = 0$, st adiabaatiline protsess ($\delta Q = 0$) ja ideaalse gaasi korral kehtib Poissoni seadus – ($pV^\gamma = \text{const}$ või $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ või $p^{\gamma-1}/T^\gamma = \text{const}$);
- 4) $\kappa \rightarrow \infty$, $C = C_V$, st isokooriline protsess ($V = \text{const}$) ja ideaalse gaasi korral kehtib Charles'i seadus – $p/T = \text{const}$.

Märgime veel, et kui $1 < \kappa < \gamma$, loetakse protsessi kvaasi-adiabaatiliseks ning $\kappa < 0$ esineb plahvatuste juhul.

3.3 Carnot' tsükkel

Ringprotsess ehk tsükkel on niisugune protsess, mille käigus süsteem tuleb tagasi oma esialgsesse olekusse. Erinevate ringprotsesside hulgas on termodünaamikas oluline koht Carnot' tsükklil, mille pakkus 1824. aastal välja Nicolas Leonard Sadi Carnot oma töös “Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur le machines propres à développer cette puissance”, ning mida arendas edasi Benoit Clapeyron 1830-40.

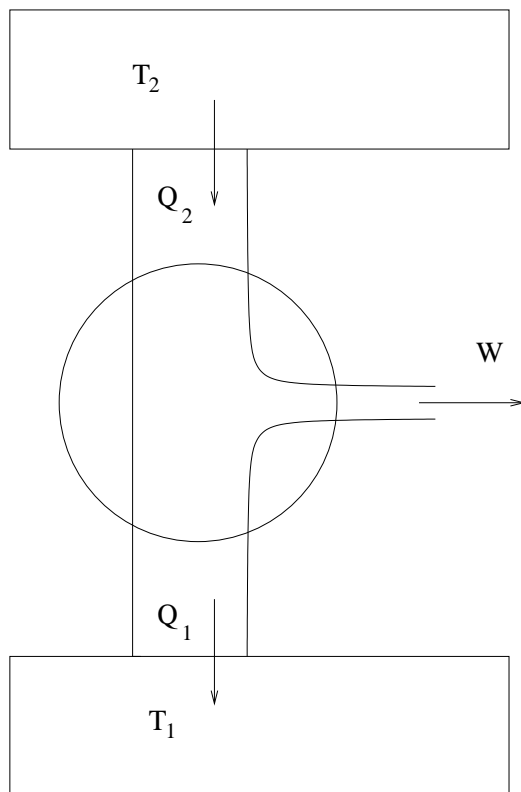
Süsteemi, mis läbib Carnot' tsükli, nimetatakse Carnot' soojusmasinaks. See on hüpoteetiline seade (joonis 6), mis töötab kvaasistaatiliselt kahe temperatuuridega T_1 ja T_2 soojareservuaari (termostaadi) vahel, kusjuures $T_2 > T_1$. Me konkretiseerime soojusmasinat edasi, öeldes, et see on täidetud ideaalse gaasiga ning selle ruumala saab kolviga muuta. Gaasi mahutil ja kolvil ei ole arvestatavat soojusmahtuvust, kuid samas peab olema võimalik hoida mahutit kas adiabaatilises isolatsioonis või ideaalses soojuslikus kontaktis kummagi termostaadiga. Niisugune soojusmasin töötab neljas staadiumis – läbib Carnot' tsükli, mis on kujutatud joonisel 7

1. staadiumi alguses on Carnot' masin temperatuuril T_1 ja kontaktis sama temperatuuriga termostaadiga punktis A . Seejärel toimub isotermiline kokkusurumine ning süsteem satub punkti B .

2. staadiumis on süsteem adiabaatiliselt isoleeritud ja toimub edasine kokkusurumine, kuni süsteem saavutab kõrgema temperatuuri T_2 (punktis C).

3. staadiumis on süsteem kontaktis termostaadiga temperatuuril T_2 ja toimub isotermiline paisumine kuni punktini D , mis on määratud nõudega, et 4. staadiumis tsükkel sulguks.

4. staadiumis süsteem paisub adiabaatiliselt, kuni temperatuur on saavutanud algse väärtuse T_1 . Süsteem on jõudnud tagasi algolekusse ning sise-



Joonis 6: Carnot' soojusmasin.

energia muutus $\Delta E = 0$.

Carnot' masin teeb tööd, kuna soojushulk, mis antakse edasi reservuaarile I (temperatuuril T_1) 1. staadiumis, on väiksem kui soojushulk, mis saadakse reservuaarilt II (temperatuuril T_2) 3. staadiumis. Tõepoolest, võttes $pV = Nk_B T$, leiame üleantavad soojushulgad isotermilistes protsessides

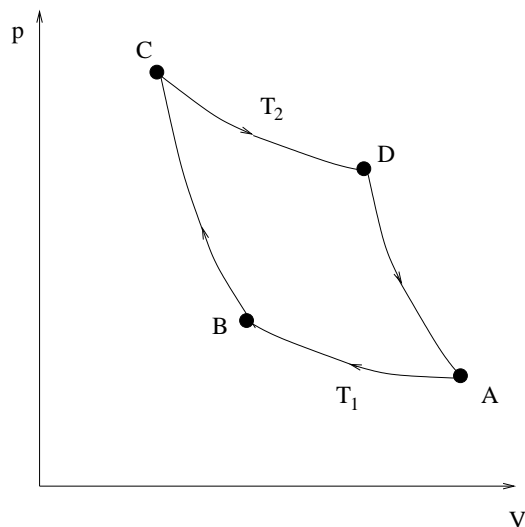
$$Q_1 = - \int_A^B p dV = -Nk_B T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

ja

$$Q_2 = \int_C^D p dV = Nk_B T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}.$$

Edasi vaatleme tsükli adiabaate, mille puhul $TV^{\gamma-1} = \text{const}$, kus $\gamma = C_P/C_V$, antud juhul

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$$



Joonis 7: Carnot' tsükkel.

ja

$$T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}.$$

Moodustades neist suhted, saame

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}.$$

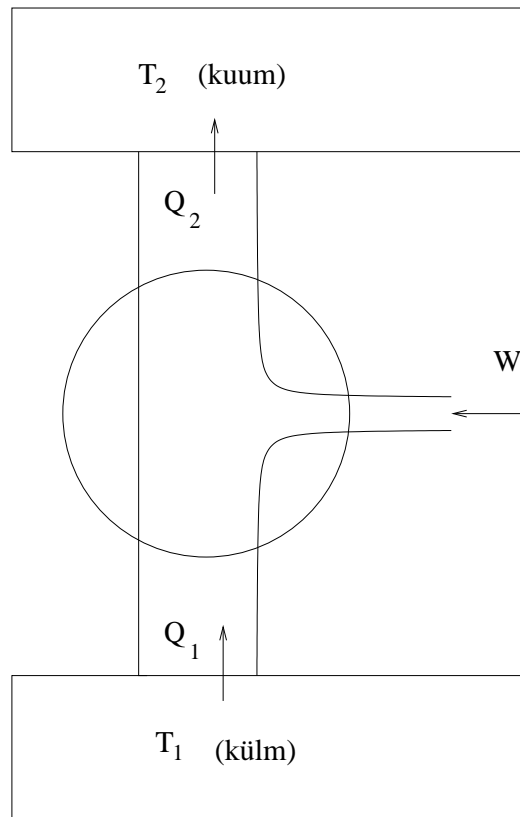
Asendades nendesse soojushulkade avaldised, saame tulemuseks

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad (26)$$

kus suurust Q/T nimetas Clausius taandatud soojuseks. Carnot' masina kasutegur ehk efektiivsus on defineeritud kui saadud töö ja süsteemile termostaadist II antud soojushulga suhe:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1. \quad (27)$$

Mida see valem meile ütleb? Kui tööd on võimalik muuta täielikult soojuseks, siis soojuse muutmiseks tööks on vaja kompensatsiooni, milleks on vaadeldud juhul jahuti (temperatuuril T_1) olemasolu. Kasutegur on seda suurem, mida kuumem on soojendi (T_2) ja mida külmem jahuti (T_1).



Joonis 8: Pööratud tsükliga Carnot' masin.

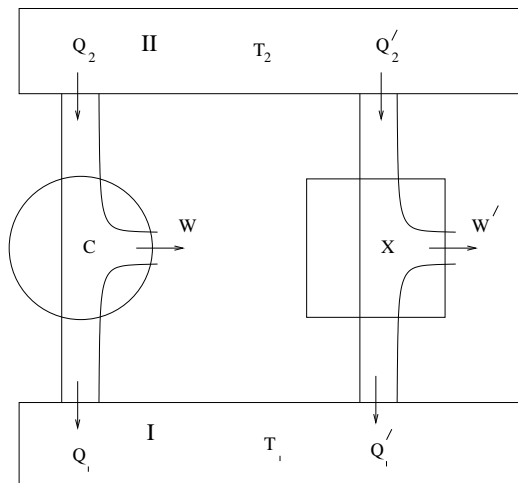
Kuna Carnot' tsükli kõik osad on pööratavad, siis on ka kogu tsükkel pööratav. Järelikult, muutes ringkäigu suuna vastupidiseks, töötab Carnot' masin jahutina (joonis 8). Nüüd on W ja Q -d vastasmärgilised, kuid (26) kehtib endiselt. Pööratud ringprotsessi efektiivsust iseloomustab nn jahutus-tegur:

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}, \quad (28)$$

kus Q_1 on madalama temperatuuriga kehalt saadud soojushulk ja W töö, mida vaja teha selle edastamiseks kõrgema temperatuuriga kehale.

Carnot' masina tähtsus avaldub nn Carnot' teoreemis: Mitte ükski soojus-masin, mis töötab kahe etteantud temperatuuri vahemikus, ei ole efektiivsem kui Carnot' masin.

Tõestus: Olgu meil kahe termostaadi, I (temperatuuriga T_1) ja II (temperatuuriga T_2 , kusjuures $T_2 > T_1$) vahel tööts Carnot' masin C ja mingi suvaline masin X , nagu kujutatud joonisel 9. Vastavalt termodünaamika I seadusele



Joonis 9: Carnot' masin C ja suvaline masin X termostaatide I ja II vahel.

$W = Q_2 - Q_1$ ja $W' = Q'_2 - Q'_1$. Olgu

$$\frac{Q_2}{Q'_2} = \frac{N'}{N}, \quad (29)$$

kus N' ja N on kaks täisarvu (tsüklit). Võttes N' ja N piisavalt suured, kehtib see võrdus kuitahes täpselt. Laseme C -l teha tööd N tsüklit pööratult ja X -l N' tsüklit. Kokku saame:

$$\begin{aligned} W_\Sigma &= N' W' - N W \\ (Q_2)_\Sigma &= N' Q'_2 - N Q_2 = 0 \\ (Q_1)_\Sigma &= N' Q'_1 - N Q_1. \end{aligned}$$

Teisalt võime kirjutada:

$$W_\Sigma = (Q_2)_\Sigma - (Q_1)_\Sigma = -(Q_1)_\Sigma.$$

Saadud tulemus rikuks termodünaamika II seadust (Kelvini sõnastuses), kui ei kehtiks $W_\Sigma \leq 0$, mis tähendab, et $(Q_1)_\Sigma \geq 0$. See tähendab, et peab

kehtima $N'Q'_1 - NQ_1 \geq 0$. Asendades sellesse (29), saame $Q_2 Q'_1 - Q'_2 Q_1 \geq 0$ ehk

$$\frac{Q_1}{Q_2} \leq \frac{Q'_1}{Q'_2}.$$

Järelikult

$$\left(1 - \frac{Q_1}{Q_2}\right) \geq \left(1 - \frac{Q'_1}{Q'_2}\right).$$

Kuna X on suvaline, võib see olla ka Carnot' masin. Jõudsime triviaalse järelduseni: kõik Carnot' masinad, mis töötavad kahe antud temperatuuri vahel, on sama kasuteguriga. Seega reaalse, mittepööratava tsükliga soojusmasina puhul tuleb võrduse asemel võrratus, nii et kokkuvõttes

$$\eta \leq 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

mille võib kirjutada ka

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \leq 0.$$

See on fundamentaalne tulemus, mis kehtib tsükliliselt töötava soojusmasina jaoks kahel erineval temperatuuril. Kui süsteem on kontaktis termostaatidega temperatuuridel T_1, T_2, \dots, T_N ja Q_i on soojushulk, mille süsteem neelab i -ndalt termostaadilt temperatuuriga T_i , siis

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

Vaateleme nüüd pööratavat tsükli, kus masin vahetab termostaatidega väikesed soojushulgad $\delta Q_1, \delta Q_2, \dots, \delta Q_N$, vastavalt temperatuuridel T_1, T_2, \dots, T_N . Siis kehtib

$$\sum_{i=1}^N \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0,$$

Kuna tsükkel on pööratav, on soojusmasin lõpmata lähedal tasakaaluolekule, tema temperatuur võrdub iga termostaadi omaga, millega ta on parasjagu kontaktis. Piirjuhul koosneb tsükkel pidevast teisenduste jadast

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Integraal on võetud üle tsükli ja T on süsteemi temperatuur igas tsükli punktis. See on Clausiuse võrrand pööratavate protsesside jaoks. Üldjuhul, kui vaadelda ka mittepööratavaid protsesse, tõestame Clausiusi teoreemi (1855):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Oletame, et vaadeldav süsteem neelab temperatuuril T soojushulga δQ . Kuna $\delta Q/T$ ei sõltu soojusülekande detailidest, konkretiseerime, et see soojus neelatakse Carnot' masinalt, mis omakorda neelab δQ reservuaarilt temperatuuriga T_0 . Vastavalt äsja vaadeldud Carnot' tsüklile:

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_0}{T_0} \quad \text{ehk} \quad \delta Q_0 = T_0 \frac{\delta Q}{T}.$$

Ühe tsükli vältel reservuaarilt neelatud soojus:

$$Q_0 = T_0 \oint \frac{\delta Q}{T}.$$

Kuna peale tsüklit on süsteem tagasi esialgses olekus, siis vastavalt termodünaamika I seadusele: $Q_0 = \Delta U + W + W_0 = W + W_0 = W_\Sigma$. Ent termodünaamika II seaduse järgi (Kelvini formuleeringus) ei saa võtta reservuaarilt soojust ja muuta seda täielikult tööks nii, et ümbritsevas keskkonnas mingeid muutusi poleks, kui mitte $W_\Sigma \leq 0$. Et

$$W_\Sigma = Q_0 = T_0 \oint \frac{\delta Q}{T},$$

leiame:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Kui protsess on pööratav, saame vastupidises suunas

$$-\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Järelikult,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

mis ongi Clausiuse võrrand. Kuid meil esines varem (võrdus avaldises (8)) juba $dS = \delta Q/T - j\ddot{o}udsime$ entroopiani.

3.4 Entroopia

Termini "entroopia" võttis kasutusele Rudolf Clausius 1865. aastal. See tuleb kreeka keele sõnadest *en* (sisse) ja *trope* (pööramine) ning lihtsalt öeldes on entroopia füüsikalise süsteemi selle energia mõõduks, mida ei saa kasutada töö tegemiseks.

Entroopia mõiste on kesksel kohal termodünaamika II seaduses ($dS \geq \delta Q/T$, mõõdetakse džaulides kelvini kohta $- J/K$). Nimelt, termodünaamika

II seadus otsustab, millised nendest protsessidest, kus energia on jääv, võivad toimuda. See seadus ütleb ka, et süsteemi intensiivsed termodünaamilised suurused (näiteks temperatuur, rõhk ja keemiline potentsiaal) ühtlustuvad aja möödudes, kui ei eksisteeri väliseid mõjusid, mis säilitavad erinevused. Klassikalises termodünaamikas defineeritaksegi entroopia ainult tasakaaluolekus. Termodünaamika II seadust on lihtne visualiseerida. Näitena võib vaadelda igasugust tüüpi muutumisi. Kui alguses on energia lokaliseeritud, siis hiljem hajutatud ja lõpuks määratakse see laiali (muidugi, kui seda ei takistata). Entroopia muutus on sedalaadi protsesside kvantitatiivne mõõt: kui palju energiat voolab minema või kui laiali ta määratakse antud temperatuuril. Kõige üldisem interpretatsioon – entroopia on meie teadmatuse mõõt süsteemist. Tasakaaluolekus on entroopia maksimaalne, siin on kaotsi läinud igasugune informatsioon süsteemi algoleku kohta (välja arvatud jäävad suurused).

Vaatleme veel avaldist

$$dS \geq \delta Q/T.$$

Kui meil on adiabaatiliselt isoleeritud süsteem, siis $\delta Q = 0$ ja $dS \geq 0$. See- ga, protsessid toimuvad siin selliselt, et entroopia on konstantne (pööratav protsess) või kasvab (pöördumatu protsess).

Termodünaamika II seadus annab entroopia suvalise aditiivse konstandi täpsusega:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \rightarrow S(B) = S(A) + \int_A^B \frac{\delta Q}{T}.$$

Näeme, et selle seaduse järgi pole $S(B) = \int_0^B \delta Q/T$ täielik, kuna algolek on suvaliselt valitud.

Kuid termodünaamikas eksisteerib veel üks alusprintsip – Nernsti postulaat (termodünaamika III seadus), mille formuleeris Walter Nernst 1912. aastal: igasuguse süsteemi entroopia absoluutse nulltemperatuuri juures läheneb konstantsele väärtusele, mille võib enamasti võtta võrdseks nulliga. See tähendab, et süsteemi kõikvõimalikud olekud temperatuuril 0 on ühesuguse entroopiaga. Matemaatiliselt:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0, \quad (30)$$

kus x on suvaline termodünaamiline parameeter ($x \rightarrow a, A$). Entroopia konstantsusest, kui $T \rightarrow 0$, järeldub et isothermiline protsess on samaaegselt isoentroopiline protsess ja adiabaatiline protsess. Teisiti öeldes, nullisoterm langeb kokku nullisoentroobiaga ja nulladiabaadiga. Nernsti postulaati võib sõnastada ka järgmiselt: absoluutse nulltemperatuurini pole võimalik jõuda lõpliku

arvu protsessidega. Järelikult, absoluutne nulltemperatuur on saavutamatu, kuid sellele on võimalik jõuda väga lähedale. Kaasaaegne eksperiment on saavutanud $\sim 10^{-10} K$ (Lounasmaa labor, Soome, 2000). Ka soojusmahtuvused $C_x(T) \rightarrow 0$ kui $T \rightarrow 0$, kus $x = V, p$.

Kuidas entroopiat mõõta? Reaalsetes eksperimentides on see küllalt raske. Lihtsuse mõttes vaatleme mehaanilist süsteemi, mille termodünaamiline olek on määratud ruumala V ja rõhuga p . Teatud olekus entroopia mõõtmiseks on vaja esmalt mõõta soojusmahtuvused (C_V ja C_P) üksteisele järgnevates olekutes nn taustoleku ja soovitud oleku vahel. Soojusmahtuvus

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x,$$

kus $x = V, p$. Entroopia saamiseks tuleb numbriliselt integreerida:

$$\Delta S = \int \frac{C_x}{T} dT.$$

Nii saame entroopia igas olekus (p, V) taustoleku (p_0, V_0) suhtes. Kui taustolek ja lõppolek on sama rõhu juures, siis

$$S(p, V) = S(p, V_0) + \int_{T(p, V_0)}^{T(p, V)} \frac{C_p(p, V(T, p))}{T} dT.$$

Taustoleku entroopia tuleb mõõta sõltumatult. Näiteks valida olek kõrgel temperatuuril, kui süsteem eksisteerib ideaalse gaasina – st meil on klassikaline ideaalne gaas pluss molekulide pöörlemised ja võnkumised (mis määratakse spektroskoopiliste meetoditega).

Ideaalse gaasi entroopia

Leiame ideaalse gaasi entroopia avaldise. Termodünaamika põhivõrrandist $T dS = dE + \delta W$ saame

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV.$$

Kuid ideaalse gaasi juhul $pV = RT$, seega

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}.$$

Integreerimise järel

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S'_0.$$

Ideaalse gaasi olekuvõrrandi $V = RT/p$ abil läheme üle teistele parameetritele:

$$S = C_V \ln T + R \ln R + R \ln T - R \ln p + S'_0$$

ning tähistades $S_0 = R \ln R + S'_0$ ja teades, et $C_P - C_V = R$, saame

$$S = C_P \ln T - R \ln p + S_0. \quad (31)$$

Arvutame entroopia muutuse kahe erineva gaasi segunemisel (joonis 10). Kui

μ_1	μ_2
$p_1 = p$	$p_2 = p$
$V_1 = V$	$V_2 = V$

Joonis 10: Kahe erineva keemilise potentsiaaliga ideaalse gaasi segunemine.

vahesein eemaldada, hakkavad gaasid segunema, lõppruumala on $2V$. Kumagi gaasi osarõhk on $p/2$. Segunemine on pöördumatu, järelikult süsteemi entroopia kasvab. Enne segunemist

$$S_{in} = (C_{P1} \ln T - R \ln p + S_{01}) + (C_{P2} \ln T - R \ln p + S_{02}).$$

Pärast segunemist

$$S_{fin} = (C_{P1} \ln T - R \ln \frac{p}{2} + S_{01}) + (C_{P2} \ln T - R \ln \frac{p}{2} + S_{02}).$$

Entroopia juurdekasv:

$$\Delta S = S_{fin} - S_{in} = 2R \ln p - 2R \ln \frac{p}{2} = 2R \ln 2.$$

Tõepoolest, gaaside segunemisel entroopia kasvab. Kui see tulemus kehtib erinevate gaaside kohta, peaks see kehtima ka samade gaaside kohta. Üleminek erinevatelt gaasidelt ühesugusele viib nn Gibbsi paradoksini: vaheseina

kõrvaldamine ei kutsu esile difusiooni ega mingeid teisi pöördumatuid protsesse, kuid samas kaasneks sellega entroopia kasv.

Väljapääs paradoksist: tegelikult ei ole avaldise $\Delta S = 2R \ln 2$ rakendamise ühesuguste komponentide jaoks õigustatud, see on tuletatud erinevatele komponentidele, kus igale komponendile saab omistada osarõhu p_i . Kui komponendid on ühesugused, ei saada pärast vaheseina eemaldamist mitte segu, vaid sama gaas, mis alguses ja samal rõhul p , kuid selle hulk on nüüd kaks korda suurem:

$$S_{fin} = 2(C_p \ln T - R \ln p + S_0).$$

See ühtib aga S_{in} -ga, kui võtta $C_{p1} = C_{p2} = C_p$ ning $S_{01} = S_{02} = S_0$.

3.5 Maxwelli seosed

Maxwelli seosed on termodünaamika võrrandite süsteem, mis on tuletatud termodünaamiliste potentsiaalide definitsioonidest. Need tulenevad otseselt sellest, et kahe muutujaga analüütilise funktsiooni diferentseerimise järjekord ei ole oluline. Kui meil on termodünaamiline potentsiaal Φ ning selle loomulikud muutujad x_i ja x_j (mis võivad olla nii sise- kui välisparameetrid: $x = (a, A)$), siis Maxwelli seos selle potentsiaali ja muutujate jaoks

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right). \quad (32)$$

Kuidas neid seoseid tuletada? Lähtume meile juba teada olevate termodünaamiliste potentsiaalide diferentsiaalidest:

$dE = T dS - p dV$ – siseenergia;

$dH = T dS + V dp$ – entalpia ($H = E + pV$);

$dF = -S dT - p dV$ – Helmholtzi vabaenergia ($F = E - TS$);

$dG = -S dT + V dp$ – Gibbsi vabaenergia ($G = F + pV = E - TS + pV$).

Me teame, et $E = E(S, V)$, seega

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV.$$

Võrreldes kahte dE avaldist, saame:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -p. \quad (33)$$

Kasutades nüüd avaldist (32), leiame

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad \dots = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}. \quad (34)$$

Analoogselt:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad \dots = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}, \quad (35)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \dots = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}, \quad (36)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \dots = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}, \quad (37)$$

Nagu siit näemegi, on Maxwelli seosed termodünaamilise potentsiaali teised tuletised kas nende termiliste (T , S) või mehaaniliste (p , V) loomulike muutujate suhtes.

Vaadeldud seosed ei ole ainsad Maxwelli seosed. Ruumala V asemel võib olla teisigi väliseid parameetreid või kui võtame süsteemi osakeste arvu kui loomuliku parameetri, saab meil olema teisigi Maxwelli seoseid. Näiteks Maxwelli seos entalpia jaoks konstantsel entroopial, kui loomulikeks muutujateks on rõhk ja osakeste arv:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,p} \quad \dots = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial N}.$$

Lisaks tulevad seosed veel teistest termodünaamilistest potentsiaalidest, mida me siin ei vaadelnud – näiteks Gibbsi suurest potentsiaalist.

Ülesannete lahendamisel tuleb tähele panna, et iga Maxwelli seoste osatuletise võib kirjutada ka kujul

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z}.$$

3.6 Gibbs-Duhemi seos

Lähtume siseenergiast:

$$dE = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i.$$

Kuna S , V , ja N_i -d on ekstensiivsed muutujad, saame integreerida:

$$E = TS - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i.$$

Kuid Gibbsi energia on defineeritud kui

$$G = E + pV - TS.$$

Seega, asetades viimasesse avaldisse eelviimase, saame

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i N_i. \quad (38)$$

Samas, $G = G(p, T, N_i)$ ja täisdiferentsiaal

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N} dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{j \neq i}} dN_i.$$

Eelnevalt leitud seoseid (17) rakendades saame:

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i.$$

Diferentseerides avaldist (38), saame:

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i.$$

Kokkuvõttes:

$$\sum_{i=1}^k N_i d\mu_i = -S dT + V dp,$$

mis ongi Gibbs-Duheimi seos. See avaldis ütleb, et intensiivsed muutujad T , p , μ_1 , ..., μ_k , mis vastavad ekstensiivsetele muutujatele S , V , N_1 , ..., N_k , ei ole üksteisest sõltumatud.

3.7 Van der Waalsi võrrand

Suurendades gaasi tihedust, erinevad selle omadused üha enam ideaalse gaasi omadest, kuni lõpuks toimub gaasi kondenseerumine vedelikuks. See on seotud keeruliste molekulaarsete interaktsioonidega ning ei eksisteeri meetodit, kuidas kõiki neid interaktsioone arvesse võtta, et saaks konkreetse termodünaamilise süsteemi jaoks esitada täpse aine olekuvõrrandi.

Üldistest kaalutlustest lähtudes on teada, et olemasolevast ruumalast võtavad molekulid enda alla kindla osa, kust alates enam gaasi kokku suruda

ei saa. Teine oluline omadus on molekulide vastastikune tõmbumine ja just see on põhjus, mis viib gaasi kondenseerumisele vedelikuks.

Võtmaks arvesse gaasi piiratud kokkusurutavust, tuleb ühe mooli ideaalse gaasi võrrandis $p = RT/V$ ruumala V asendada: $V \rightarrow V - b$, kus b on positiivne konstant, mis arvestab molekulide mõõtmeid. Avaldis

$$p = \frac{RT}{V - b}$$

näitab, et ruumala ei saa teha väiksemaks kui b , kuna $V = b$ juures läheb rõhk lõpmata suureks.

Arvestame nüüd ka molekulide tõmbumist. See viib rõhu vähenemisele. Tõmbejõud on võrdelised molekulide arvuga ruumalaühikus, st tihedusega. Teisalt, rõhk ise on võrdeline tihedusega. Seetõttu molekulide vastastikuste tõmbejõududega seotud rõhu üldine vähenemine on võrdeline gaasi tiheduse ruuduga ehk pöördvõrdeline gaasi ruumala ruuduga. Seega

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (39)$$

kus a on konstant, mis iseloomustab molekulaarseid tõmbejõude. Kui gaasi on n mooli, võime viimase võrrandi kirjutada kujul

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT,$$

mis on ka tuntud kui van der Waalsi võrrand (1873). Näeme, et suuritel ruumaladel V võib konstante a ja b mitte arvestada ning sel juhul saame ideaalse gaasi võrrandi.

Leiame ühe mooli van der Waalsi gaasi siseenergia. Selleks kasutame avaldist

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p.$$

Võttes võrrandist (39) osatuletise:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b},$$

leiame

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$$

ja asendame selle siseenergia diferentsiaali avaldisse:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV,$$

mis integreerimisel annab

$$E = \int C_V dT - \frac{a}{V}.$$

Kuna reaalseste gaaside puhul C_V sõltub temperatuurist nõrgalt, on

$$E = C_V T - \frac{a}{V} + E_0.$$

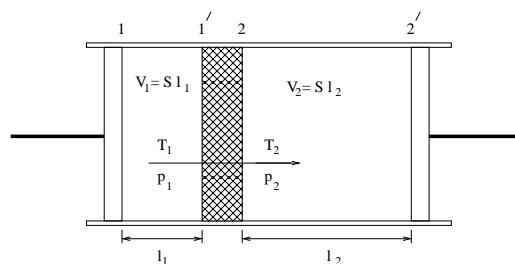
Siin esimene liige kujutab endast gaasi molekulide keskmist kineetilist energiat, teine liige osakeste omavahelise interaktsiooni potentsiaalset energiat, mis vastab van der Waalsi tõmbejõududele.

3.8 Joule'i-Thomsoni efekt

Joule'i-Thomsoni efekt, mis on tuntud ka kui drosseleffekt, seisneb temperatuuri muutuses, mis kaasneb kokkusurutud gaasi aeglase adiabaatilise paisumisega läbi lokaalse takistuse (drosseli) madalama rõhuga reservuaari. Drosseliks võib olla mõni poorne keha, kapillaartoru või ventiil. Efekti avastasid aastatel 1853-54 James Joule ja William Thomson. Kuigi vaadeldav protsess on pöördumatu, siis alg- ja lõppoleku tasakaalulisuse tõttu võime antud juhul rakendada ka tasakaalulist termodünaamikat.

Olenevalt gaasi rõhu ja temperatuuri algväärtustest võib temperatuuri muutus ΔT olla kas positiivne, negatiivne või null. Kui gaasi temperatuur langeb ($\Delta T < 0$), loetakse efekti positiivseks, kui gaas soojeneb ($\Delta T > 0$), on efekt negatiivne. Temperatuuri, mille juures Joule'i-Thomsoni efekt võrdub nulliga, nimetatakse inversioonipunktiks.

Katseskeem Joule'i-Thomsoni efekti demonstreerimiseks on joonisel (11). Väga halvasti soojust juhtivast materjalist torus voolab statsionaarselt gaas.



Joonis 11: Joule'i-Thomsoni efekt poorse vaheseinaga torus.

Poorne vahesein jagab toru kahte ossa. Vaheseina abil toimus rõhu langus suurelt väärtuselt p_1 väikesele p_2 , mistõttu gaas paisus tugevalt. Temperatuuride vahe on $\Delta T = T_2 - T_1$. Kuna gaasi paisumine toimub adiabaatilisel, siis vastavalt termodünaamika I seadusele, gaasi siseenergia juurdekasv võrdub tema ümberpaigutamisel tehtud tööga:

$$E_2 - E_1 = W.$$

Joonisel vasakult mõjub gaasi liikumise suunas jõud $p_1 S$, kus S on toru ristlõike pindala, paremalt vastassuunaline jõud $p_2 S$. Seega töö

$$W = p_1 S l_1 - p_2 S l_2.$$

Kuid $S l_1 = V_1$ on gaasi ruumala enne paisumist ja $S l_2 = V_2$ on gaasi ruumala pärast paisumist. Saame

$$E_2 - E_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2,$$

ehk

$$E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2, \quad (40)$$

mis tähendab, et

$$H = E + p V = \text{const},$$

st entalpia on Joule'i-Thomsoni katses jääv.

Pärast paisumist on ruumala V_2 suur ning gaasi võib suure täpsusega lugeda ideaalseks. Tuletame meelde, et reaalse gaasi omadused on seda sarnasemad ideaalsele, mida kõrgem on gaasi temperatuur ja madalam tihedus. Niisiis kehtivad $p_2 V_2 = R T_2$ ja $E_2 = C_V T_2$.

Enne paisumist ei saa aga gaasi ideaalseks lugeda, vaid antud juhul kehtib reaalse gaasi van der Waalsi võrrand

$$p_1 V_1 = \left(\frac{R T_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} \right) V_1$$

ja siseenergia

$$E_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1},$$

kus a ja b on eksperimentaalselt määratavad konstandid.

Pannes need avaldisse (40), saame

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + \frac{R T_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = C_V T_2 + R T_2.$$

Kuid

$$\frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} = \frac{RT_1 (V_1 - b + b)}{V_1 - b} = \frac{RT_1 b}{V_1 - b} + RT_1,$$

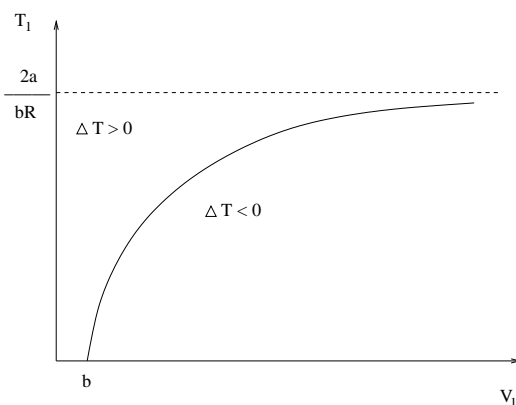
ja temperatuuride vahe

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (41)$$

ΔT märgi määrab sulgude ees olev märk. Efekti ei esine ($\Delta T = 0$), kui

$$\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = 0$$

ning see on kujutatud kõverana joonisel (12). Kõvera punktid (V_1, T_1) on nii-



Joonis 12: Joule'i-Thomsoni katse inversioonikõver.

sugused, kus $\Delta T = 0$ ja seda nimetatakse inversioonikõveraks. Nagu näeme, on efekti märk ja suurus määratud gaasi algtemperatuuri ja algruumalaga (või algrõhuga). Kui $T_1 > 2a/bR$, on efekt negatiivne, kui $T_1 < 2a/bR$, on efekt positiivne ainult küllalt suure algruumala korral, st kui algrõhk on küllalt väike.

Fikseeritud algruumalal (algrõhul) muutub ΔT lineaarselt algtemperatuuriga T_1 (vt joonist 13) Mida madalam on algtemperatuur, seda tugevalt jahtub gaas Joule'i-Thomsoni efekti tulemusel. See efekt on tingitud reaalseste gaaside omaduste kõrvalekalletest ideaalse gaasi omadustest – tõepoolest, kui mõlemas ruumalas V_1 ja V_2 oleks ideaalne gaas ($pV = RT$), saaksime $C_V T_1 + RT_1 = C_V T_2 + RT_2$, millest $T_1 = T_2$ ja efekti poleks.

3.9 Termodünaamilise tasakaalu ja stabiilsuse tingimused

Termodünaamilise tasakaalu teooria arendas J. W. Gibbs, kasutades analüütilisest mehaanikast tuntud virtuaalsete nihete printsiipi termodünaamilistele süsteemidele. Nimelt, ideaalsete seoste korral on mehaanilised süsteemid tasakaalus, kui tööde summa, mida sooritavad kõik jõud süsteemi suvaliste virtuaalsete nihete juures, võrdub nulliga.

Olgu meil süsteem, mis määratud üldistatud koordinaatidega q_i ja antud seosed $f_s(q_1, \dots, q_n) = 0$, $s = 1, \dots, k$ tingimusel $k \leq n$. Nihked $\delta q_1, \dots, \delta q_n$, mis lubatud nende seostega, on virtuaalsed, kui nad rahuldavad võrrandeid

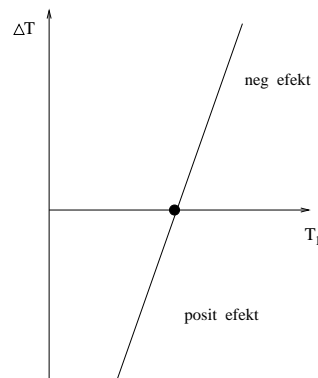
$$\sum_i \frac{\partial f_s}{\partial q_i} \delta q_i = 0, \quad (42)$$

ja

$$\sum_i Q_i \delta q_i = 0, \quad (43)$$

kus Q_i on üldistatud koordinaatidele vastavad üldistatud jõud. Kuidas minna siit üle termodünaamilise süsteemi juurde?

Termodünaamiline süsteem on tasakaaluolekus määratud siseparameetriga T ja väliste parameetritega a_i . Kui süsteem ei ole tasakaalus, on oleku määramiseks vaja lisaparameetreid – mittetasakaalulist süsteemi vaatleme kui “tasakaalulist”, kuid sõltumatute parameetrite arv on suurem. Seega tuleb tasakaaluolekust väljaminekul arvestada sisemiste parameetrite virtuaalseid nihkeid nende tasakaalulistest väärtustest. Siis on võimalik kasutada termo-



Joonis 13: Joule'i-Thomsoni efekti sõltuvus gaasi algtemperatuurist.

dünaamika põhivõrrandit

$$TdS \geq dE + \sum_i A_i da_i.$$

Termodünaamilise süsteemi olek on määratud mitte ainult mehaaniliste parameetritega, vaid ka spetsiaalsete termodünaamiliste (temperatuur, entroopia) ja teiste parameetritega. See tähendab, et peale ühe tingimuse (43) mehaaniliste süsteemide jaoks on termodünaamiliste süsteemide jaoks neid mitu – sõltuvalt kuidas süsteem on seotud väliste kehadega (isotermiline süsteem, adiabaatiline süsteem jne). Siseparameetrid rahuldavad aga seoseid $f_s(b_1, \dots, b_n) = 0$, $s = 1, \dots, k \leq n$ ning siseparameetrite nende seostega lubatud muutused võrrandeid

$$\sum_i \frac{\partial f_s}{\partial b_i} \delta b_i = 0.$$

Vaatleme nüüd mitmesugustest termodünaamilistest süsteemidest tulenevaid erijuhtusid.

1) Isoleeritud süsteem: $E = \text{const}$, $V = \text{const}$, $N = \text{const}$.

$$TdS > dE + pdV \Rightarrow TdS > 0$$

ehk isoleeritud süsteemides entroopia mittetasakaalulistes protsessides kasvab ja tasakaaluolekus on selle süsteemi entroopia maksimaalne. Tähistame tasakaaluoleku entroopia S_0 -ga, mittetasakaalulise oleku entroopia S -ga. Siis $\Delta S = S - S_0 < 0$. Tasakaalutingimus: $\delta S = 0$ ja $\delta^2 S < 0$ ($\delta^2 S > 0$ vastaks nn metastabiilsele olekule).

2) Süsteem termostaadis: $T = \text{const}$, $V = \text{const}$.

$$TdS > dE + pdV \Rightarrow 0 > d(E - TS) = dF \quad dF < 0$$

ehk mittetasakaalulistes protsessides Helmholtzi vabaenergia väheneb. Kui tasakaaluolekus on vabaenergia F_0 ja mittetasakaalulises olekus F , siis $\Delta F = F - F_0 > 0$. Tasakaaluolek nõuab, et $\delta F = 0$ ja $\delta^2 F > 0$, st tasakaalu tingimustes peab vabaenergia olema minimaalne.

3) Süsteem konstantsel temperatuuril ja rõhul: $T = \text{const}$, $p = \text{const}$.

$$d(E + pV - ST) < 0 \Rightarrow dG < 0$$

ehk Gibbsi potentsiaal väheneb süsteemi üleminekul tasakaaluolekusse. Kui G_0 on Gibbsi potentsiaal tasakaaluolekus ja G Gibbsi potentsiaal mittetasakaalulises olekus, siis $\Delta G = G - G_0 > 0$ ja tasakaalutingimused: $\delta G = 0$ ja $\delta^2 G > 0$.

4) Süsteem konstantsel entroopial ja rõhul: $S = \text{const}$, $p = \text{const}$.

$$TdS > dE + pdV = d(E + pV) \Rightarrow dH < 0$$

ehk entalpia väheneb süsteemi üleminekul tasakaaluolekusse. Kui H_0 on entalpia tasakaaluolekus ja H entalpia mittetasakaalulises olekus, siis $\Delta H = H - H_0 > 0$. Tasakaaluolek nõuab, et $\delta H = 0$ ja $\delta^2 H > 0$.

5) Muutuva osakeste arvuga süsteem termostaadis konstantse keemilise potentsiaali ja ruumala juures: $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $\mu = \text{const}$.

$$d\Phi < -SdT - pdV - Nd\mu \Rightarrow d\Phi < 0$$

ehk suur termodünaamiline potentsiaal väheneb süsteemi üleminekul tasakaaluolekusse.

Kahefaasilise ja ühekomponendilise süsteemi tasakaalutingimused

Vaatleme isoleeritud süsteemi veest ja veeaurust. Kogu süsteemi entroopia:

$$S = S^{(1)} + S^{(2)}.$$

Üldine tasakaalutingimus:

$$\delta S = \delta S^{(1)} + \delta S^{(2)} = 0. \quad (44)$$

Termodünaamika põhivõrrandid:

$$T^{(1)}\delta S^{(1)} = \delta E^{(1)} + p^{(1)}\delta V^{(1)} - \mu^{(1)}\delta N^{(1)},$$

$$T^{(2)}\delta S^{(2)} = \delta E^{(2)} + p^{(2)}\delta V^{(2)} - \mu^{(2)}\delta N^{(2)}.$$

Asendades need avaldised (44)-sse:

$$\frac{\delta E^{(1)} + p^{(1)}\delta V^{(1)} - \mu^{(1)}\delta N^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{\delta E^{(2)} + p^{(2)}\delta V^{(2)} - \mu^{(2)}\delta N^{(2)}}{T^{(2)}} = 0.$$

Kuna süsteem on isoleeritud, siis ekstensiivsed parameetrid on seotud:

$$E^{(1)} + E^{(2)} = E,$$

$$V^{(1)} + V^{(2)} = V,$$

$$N^{(1)} + N^{(2)} = N.$$

Sõltumatute parameetritena valime $E^{(1)}$, $V^{(1)}$, $N^{(1)}$, sõltuvatena $E^{(2)}$, $V^{(2)}$, $N^{(2)}$. Parameetrite virtuaalsed muutused on siis:

$$\delta E^{(2)} = -\delta E^{(1)}, \quad \delta V^{(2)} = -\delta V^{(1)}, \quad \delta N^{(2)} = -\delta N^{(1)}.$$

Asendades:

$$\left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) \delta E^{(1)} + \left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}\right) \delta V^{(1)} + \left(\frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}}\right) \delta N^{(1)} = 0,$$

kust suvaliste $\delta E^{(1)}$, $\delta V^{(1)}$, $\delta N^{(1)}$ tõttu saame faaside tasakaalu tingimused:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)}, \\ p^{(1)} &= p^{(2)}, \\ \mu^{(1)} &= \mu^{(2)}, \end{aligned}$$

st kõigi termodünaamiliste jõudude võrdsused kummaski faasis. Neist esimene on termilise tasakaalu tingimus, teine mehaanilise tasakaalu tingimus ja kolmas keemilise tasakaalu tingimus. Need võib üles kirjutada ühe võrduse kujul:

$$\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p).$$

Siit järeldub veel, et faaside tasakaalus (antud komponendi juhul) pole T ja p sõltumatud, vaid $p = p(T)$.

Püüame nüüd leida homogeense süsteemi termodünaamilise tasakaalu stabiilsuse tingimusi. Tasakaalu stabiilsus määratakse termodünaamilise potentsiaali teise variatsiooniga (esimese variatsiooni võrdumine nulliga on ainult tarvilik tingimus). Selleks eraldame vaadeldavast termodünaamilisest süsteemist väikese, kuid makroskoopilise osa. Ülejäänud süsteemi võib vaadelda kui väliskeskkonda (temperatuuril T_0 ja rõhul p_0) selle osa suhtes. Tasakaaluolekus on näiteks Gibbsi potentsiaal $G = E - T_0 S + p_0 V$ minimaalne. Kui toimub väike kõrvalekalle tasakaaluasendist, siis

$$\delta E - T_0 \delta S + p_0 \delta V > 0. \quad (45)$$

Kuna $E = E(S, V)$, siis

$$\delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \delta V + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right) \delta S \delta V \right].$$

Teisalt, termodünaamika põhivõrrandist $dE = T dS - p dV$ järeldub

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{ja} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p.$$

Asendades need avaldisse (45), saame

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right) \delta S \delta V > 0$$

Et see võrratus kehtiks suvaliste δS ja δV korral, peab olema täidetud kaks tingimust:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V > 0 \quad \text{ja} \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0.$$

Kust need tulevad? On teada, et

$$a_{11}x_1^2 + a_{12}x_1x_2 + \dots + a_{22}x_2^2 + a_{21}x_1x_2 + \dots + a_{nn}x_n^2 > 0,$$

kui determinandid

$$\begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} > 0, \quad \dots, \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} > 0, \quad a_{11} > 0.$$

Samuti nõutakse, et $a_{ik} = a_{ki}$. Konkreetset juhul

$$a_{12} = a_{21} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right), \quad a_{22} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S, \quad a_{11} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V.$$

Kuna $C_V = T \partial(S, V) / \partial(T, V)$, saame

$$a_{11} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \quad \Rightarrow \quad C_V > 0.$$

Seega, et termodünaamiline süsteem oleks stabiilne, peab selle isokooriline soojusmahtuvus olema alati nullist suurem.

Urime determinanti $a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12} > 0$. Maxwelli seoste abil

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V & -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} > 0 \quad \text{ehk} \quad \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} < 0.$$

Viimast teisendades:

$$\frac{\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{C_V} < 0.$$

Siit näeme, et $C_V > 0$ kehtib ainult siis, kui

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{46}$$

Saime kaks võrratust ja kui need pole täidetud, siis termodünaamiline süsteem pole stabiilne. Kuna $C_p > C_V$, siis järeldusena kahest saadud tingimusest tuleb

$$C_p > 0. \tag{47}$$

3.10 Pindpinevuse mõju kahefaasilise süsteemi tasakaalutingimustele

Vaadeldes faaside tasakaalu, ei võtnud me arvesse faaside lahutuspinna omadusi ja selle mõju tasakaaluolekule. Tegelikult erinevad molekuli suurusjärku (10^{-10} m) paksusega pinnakihi omadused süsteemi füüsikalistest omadustest kummagi faasi sees, sest pinnakihis mõjustavad üksteist tugevasti eri faasidesse kuuluvad molekulid. Et kehade pindalad on üldiselt võrdelised joonmõõtmete ruuduga, ruumalad aga kuubiga, siis küllalt suurte süsteemide korral võib pinnakihi efekte kui mahulistest kaugelt väiksemaid mitte arvestada ja lugeda karakteristiklike funktsioone (E, F, \dots) aditiivseteks. Seevastu väikesemõõduliste süsteemide korral ei saa jätta pinnakihi efekte arvestamata.

Lahutuspinna termodünaamika rajajaks oli Gibbs, kes vaatles pinnakihti erilise faasina. See võimaldas pinnakihi rakendada üldisi heterogeense süsteemi tasakaalutingimusi. Pinnakihi faas erineb tavalisest ruumilisest faasist selle poolest, et ta on väikese paksusega, võrreldes ulatusega kahes ülejäänud dimensioonis. Kui faasi ulatus kahes ülejäänud dimensioonis on kaugelt suurem molekuli mõjuraadiusest, võib lahutuspinda esimeses lähenduses vaadelda lõpmata õhukese kilena, selle pindala Σ on aga süsteemi uus olekupaarameeter. Lahutuspinna suurendamiseks konstantsel rõhul ja temperatuuril on tarvis teha tööd

$$\delta W = -\alpha d\Sigma,$$

kus α on pindpinevuskoeffitsient. Kuna isothermilisel protsessil tehakse tööd vabaenergia muutumise arvel, siis

$$\delta W = -dF_\Sigma = -\alpha d\Sigma \Rightarrow F_\Sigma = \alpha \Sigma.$$

Pinnakihi siseenergia

$$E = F_\Sigma + TS_\Sigma = F_\Sigma - T \left(\frac{\partial F_\Sigma}{\partial T} \right)_\Sigma = \Sigma \left[\alpha - T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) \right].$$

Vaatleme nüüd ühekomponendilise süsteemi pinnakihi eraldatud kahe faasi tasakaalutingimusi. Pindpinevust arvestamata olid kahefaasilise süsteemi tasakaalutingimused (edaspidi faasiindeksid: $T^{(1)} \rightarrow T_1$ jne):

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 = T && \text{termiline tasakaal,} \\ p_1 &= p_2 = p && \text{mehaaniline tasakaal,} \\ \mu_1 &= \mu_2 = \mu && \text{keemiline tasakaal.} \end{aligned}$$

Kuna pinnakiht ei eralda üksikuid faase adiabaatiliselt, jääb termilise tasakaalu nõue siin kehtima, st $T_1 = T_2$.

Teisi tasakaalutingimusi on kõige lihtsam saada, uurides süsteemi konstantsel ruumalal ja temperatuuril. Et kummaski faasis

$$dF_i = -p_i dV_i - S_i dT_i + \mu_i dN_i,$$

siis tasakaalutingimus ($(F_0)_{T,V} = F_{min}$, $(\delta F)_{T,V} = 0$, $(\delta^2 F)_{T,V} > 0$) omandab kogu süsteemi jaoks (st koos pinnakihiga) järgmise kuju:

$$-p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \alpha d\Sigma + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0.$$

Kuna $V_1 + V_2 = V = const$ ja $N_1 + N_2 = N = const$, siis

$$(-p_1 + p_2) dV_1 + \alpha d\Sigma + (\mu_1 - \mu_2) dN_1 = 0.$$

Selles võrrandis on muutused dV_1 ja dN_1 sõltumatud, lahutuspinna muutus $d\Sigma$ aga seotud ruumala V_1 muutumisega dV_1 . Nii saame viimasest võrrandist ühelt poolt keemilise tasakaalu nõude $\mu_1 = \mu_2$, teisalt aga avaldise

$$p_1 = p_2 + \alpha \frac{d\Sigma}{dV_1}. \quad (48)$$

Suhe $d\Sigma/dV_1$ on määratud lahutuspinna kõverusega. Sfäärilise lahutuspinna puhul

$$\frac{d\Sigma}{dV_1} = \frac{d(4\pi r^2)}{d(\frac{4}{3}\pi r^3)} = \frac{2}{r}.$$

Selles avaldises sfääri raadiust loeme positiivseks, kui pinna kõverustsenter asub esimeses faasis. Meelevaldse pinna korral on suurus $d\Sigma/dV_1$ igas punktis erinev ja avaldub vastava pinnaelemendi nn peakõverusraadiuste r_1 ja r_2 kaudu:

$$\frac{d\Sigma}{dV_1} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

Kui kerakujulised vedelikutilgad (faas 1) on tasakaalus auruga (faas 2), on rõhk tilgas p_1 ja auru rõhk p_2 seotud avaldisega

$$p_1 = p_2 + \frac{2\alpha}{r}.$$

Suurst $\alpha d\Sigma/dV_1$ avaldises (48), sfäärilise pinna puhul aga suurst $2\alpha/r$ nimetatakse pindrõhuks ehk Laplace'i rõhuks. Tasase lahutuspinna korral $r = \infty$ ja Laplace'i rõhk on null, seega $p_1 = p_2$.

Oluline on märkida, et keemilise tasakaalu tingimuses ($\mu_1 = \mu_2$) tuleb arvesse võtta rõhkude erinevust mõlemas faasis. Seega, pinnaefektide arvestamisel

$$\mu_1(T, p_1) = \mu_2(T, p_2).$$

3.11 Faasisiirded

Välismõjude tõttu tasakaalulisele heterogeensele süsteemile võib aine üle minna ühest faasist teise. Näiteks vedelikust auruks, ühest kristallilisest modifikatsioonist teise, tavalisest juhust ülijuhiks jne. Niisuguseid aine muundumisi ühest faasist teise väliste tingimuste muutumisel nimetatakse faasisiireteks.

Kõige rohkem praktilist ja teoreetiliste huvi pakuvad faasisiirded ühekomponendilistes ja binaarsetes süsteemides. Siin vaatleme faasisiirdeid vaid ühekomponendilistes süsteemides. Nagu faaside tasakaalu korral, nii ka aine üleminekul ühest faasist teise on temperatuur T , rõhk p ja aine keemiline potentsiaal μ faasides ühesugused (st eksisteerivad soojuslik, mehaaniline ja keemiline tasakaal). Mis puutub teisi termilisi ja kaloorilisi suursi või neile vastavaid tuletisi Gibbsi energiast $G(T, p)$, siis ühtedel faasisiiretel on nad katkevad, teistel pidevad.

Katkevateks nimetatakse faasisiirdeid, mille puhul muutuvad hüppeliselt Gibbsi potentsiaali esimest järku tuletised:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p.$$

Pidevateks nimetatakse faasisiirdeid, kus G esimest järku tuletised on pidevad, kuid hüppeliselt muutuvad selle teist ja kõrgemat järku tuletised:

$$\begin{aligned} C_p &= -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p, & \text{soojusmahtuvus} \\ \beta_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T, & \text{kokkusurutavus} \\ \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) & \text{soojuspaisumise koefitsent jne.} \end{aligned} \quad (49)$$

Katkevaid faasisiirdeid nimetatakse ka esimest liiki faasisiireteks. Nende puhul muutub hüppeliselt aine ruumala, seega ka eriruumala $v = V/N$ (või tihedus ρ) ja neelatakse (või eraldub) soojushulk

$$q = T(s_2 - s_1),$$

kus $q = Q/N$ on soojushulk ühe osakese kohta. Esimest liiki faasisiireteks on sulamine, kristalliseerumine, keemine, juhi üleminek ülijuhiks magnetväljas jms.

Pidevaid faasisiirdeid, mille puhul Gibbsi energia (või keemilise potentsiaali) teised tuletised muutuvad hüppeliselt, nimetatakse teist liiki faasisiireteks (P. Ehrenfest, 1933). Teist liiki faasisiireteks on ferromagneetiline üleminek, samuti üleminekud ülivoolavasse ja ülijuhtivasse olekusse (magnetvälja

puudumisel). Kui aga tuletised muutuvad lõpmatuteks, nimetatakse faasisiirdeid kriitilisteks. Aine omaduste anomaalset käitumist selles piirkonnas vaadeldakse siis kui kriitilisi nähtusi.

Põhivõrrandiks, mis iseloomustab esimest liiki faasisiirdeid, on diferentsiaalvõrrand, mis tuntud ka Clapeyron-Clausiusi võrrandina. See saadakse keemiliste potentsiaalide tasakaalutingimusest kahe faasi tasakaalu korral

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad (50)$$

ja ta seob omavahel üleminekusoojust, eriruumala hüppelist muutust ja tasakaalukõvera kallet üleminekupunktis. Avaldisest (50) järeldub otseselt faaside tasakaalukõvera $p = p(T)$. Kuna funktsiooni $\mu = \mu(p, T)$ konkreetne kuju pole enamusel juhtudel teada, ei saa ka tasakaalukõvera $p = p(T)$ võrrandit kirjutada ilmutatud kujul. Osutub aga, et tasakaalukõvera diferentsiaalvõrrand on antud lihtsamal kujul ja seob omavahel eespool toodud kergelt mõõdetavad suurused. Diferentseerides avaldist (50), saame

$$d\mu_1(p, T) = d\mu_2(p, T)$$

või

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T dp.$$

Viimasest saame:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T}$$

ning kasutades molaarentroopia ja molaarruumala avaldisi:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -s, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = v,$$

kirjutame

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \quad (51)$$

Kuna

$$q = T(s_2 - s_1),$$

kus q on üleminekusoojus mooli või grammi aine kohta ja $v_2 - v_1$ – sellele massile vastava aine ruumala muutus, siis saame Clausiusi-Clapeyroni võrrandi kujul

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}. \quad (52)$$

Seda võrrandit kasutatakse peamiselt eri-aurustumise-, sublimatsiooni- ja sulamissoojuste arvutamisel. Kui süsteemile mõjub mitte rõhk p , vaid mingi teine üldistatud jõud A , saame ühekomponendilise süsteemi kahe faasi tasakaalukõvera üldise diferentsiaalvõrrandi

$$\frac{dA}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta a},$$

kus Δs on erientroopia muutus aine üleminekul ühest faasist teise, $\Delta a = a_2 - a_1$ – üldistatud jõule A vastava välise parameetri muutus.

Võrrand

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q}$$

määrab faasisiirde temperatuuri muutumise rõhu muutumisel, näiteks tahkumis- või keemispunkti. Kuna vedelikust auru üleminekul antakse soojushulk $q > 0$ ja ruumala alati suureneb ($v_2 > v_1$), siis järelikut

$$\frac{dT}{dp} > 0, \quad (53)$$

see tähendab, et keemistemperatuur rõhu suurendamisel alati kasvab.

Sulamispunkti temperatuur rõhu suurendamisel kas kasvab või kahaneb – vastavalt sellele, kas sulamisel ruumala kasvab või kahaneb. Enamusel kehtadel sulamisel $v_2 > v_1$, mistõttu neil kehtadel, nagu ka keemise puhul, kehtib (53). Kuid vee, malmi, vismuti, germaaniumi ja talliumi ruumala tahke faasi sulamisel väheneb (vedel faas on raskem tahkest). Neil juhtudel

$$\frac{dT}{dp} < 0,$$

st sulamispunkti temperatuur rõhu suurendamisel alaneb.

Teist liiki faasisiirete puhul, nagu juba öeldud, esinevad hüpped erisoojustes, kokkusurutavuses ja soojuspaisumise koefitsendis. Seos nende hüpete ja faasikõvera kalde vahel antud punktis määratakse Ehrenfesti võrranditega. Leiame need võrrandid. Clausiuse-Clapeyroni võrrandi (51) parem pool võtab teist liiki faasisiirde punktis 0/0-määramatuse kuju. Selle leidmiseks kasutame L'Hospital'i reeglit. Diferentseerides lugejat ja nimetajat temperatuuri või rõhu järgi, saame:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial s_2}{\partial T} - \frac{\partial s_1}{\partial T}}{\frac{\partial v_2}{\partial T} - \frac{\partial v_1}{\partial T}} = \frac{\Delta c_p}{T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}$$

ning

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial s_2}{\partial p} - \frac{\partial s_1}{\partial p}}{\frac{\partial v_2}{\partial p} - \frac{\partial v_1}{\partial p}} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T}.$$

Viimase võrduse juures kasutasime seost

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Neist saamegi Ehrenfesti võrrandid teist liiki faasisiirete jaoks:

$$\begin{aligned}\Delta c_p &= -T \left(\frac{dp}{dT}\right)^2 \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \\ \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= -\frac{dp}{dT} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.\end{aligned}\tag{54}$$

Faaside keemiliste potentsiaalide võrdsusest üleminekul ühest faasist teise järgeldub, et suvalisel faasisiirdel on rõhk temperatuuri funktsioon ja seetõttu eksisteeribki pT -tasandil faasisiirde kõver. Kuid erinevalt tasakaalukõverast $p = p(T)$ esimest liiki faasisiirde juhul pole üleminekukõver siin tasakaalukõver, kuna teist liiki faasisiirde puhul tekib uus faas korraga kogu ruumalas. Uue faasi ilmumisega ei kaasne pinnaenergia teke ja seetõttu on võimatu ka ülekuumenemine või ülejahtumine.

Üldjuhul, kui süsteemile mõjub üldistatud jõud A , millele vastab väline parameeter a , on Ehrenfesti võrrandid antud kujul:

$$\begin{aligned}\Delta C_A &= -T \left(\frac{dA}{dT}\right)^2 \Delta \left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_T, \\ \Delta \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A &= -\frac{dA}{dT} \Delta \left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_T.\end{aligned}$$

3.12 Kriitilised olekud

19. sajandil uuris D. Mendelejev vedeliku pindpinevuse sõltuvust temperatuurist ja leidis, et teatud temperatuuri juures (nn. kriitilises punktis) pindpinevus kaob. See tähendab, et teatud temperatuuril on vedelik ja aur sarnased. Teooriat arendas edasi Gibbs (1876), kes formuleeris kriitiliste nähtuste põhi- seisukohad klassikalises termodünaamikas. Gibbsi järgi kujutab kriitiline faas endast kahe faasi tasakaalu piirjuhtu, mil mõlemad tasakaaluliselt koosseis- teerivad faasid muutuvad identseks. Teisiti öeldes on see homogeense süs- teemi tasakaaluolek, mis asetseb süsteemi koordinaatide virtuaalsete nihete suhtes tasakaalu piiril, kui teised termodünaamilised jõud jäävad konstantse- teks. Homogeense süsteemi stabiilsuse piir niisuguste süsteemi koordinaatide virtuaalsete muutuste suhtes määratakse matemaatiliselt süsteemi stabiilsust

iseloomustavate võrratuste

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0$$

üleminekuga võrdusteks

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = 0.$$

Kriitilise oleku stabiilsuse tingimuse leiame võrratusest stabiilsuse maatriksi determinandi jaoks:

$$\Delta T \Delta S - \Delta V \Delta p > 0,$$

kus $\Delta T = T - T_0$, T ja T_0 – vastavalt mittetasakaalulise ja tasakaalulise oleku temperatuurid jne. Üldjuhul

$$\sum_i \Delta A_i \Delta a_i > 0.$$

Valime homogeense süsteemi sõltumatuteks parameetriteks V ja T . Sel juhul $p = p(V, T)$ ja $S = S(V, T)$. Kui $T = \text{const}$, saame

$$\Delta p \Delta V = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T \Delta V^3 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T \Delta V^4 + \dots < 0.$$

Kriitilises olekus

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0,$$

seega

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T \Delta V^3 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T \Delta V^4 + \dots < 0.$$

See võrratus kehtib suvalise ΔV korral (nii positiivse kui negatiivse), kui kordaja ΔV^3 ees läheb nulli ja kordaja ΔV^4 ees on negatiivne:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0.$$

Selgub, et kriitilise oleku määramiseks ei olegi seda viimast võrratust vaja, sest meil on kaks võrrandit ja kaks tundmatut ning saame süsteemi ära lahendada.

Süsteemi vedelik-aur kriitiline olek on ühekomponendiline ($k = 1$) ja ühefaasiline ($n = 1$) süsteem, mis rahuldab täiendavaid tingimusi:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0,$$

seetõttu termodünaamilise süsteemi vabadusastmete arv $f_{cr} = k - n = 0$. See tähendab, et lihtsa ühekomponendilise süsteemi kriitiline olek on võimalik vaid kindlal rõhul, temperatuuril ja ruumalal, st kriitilises punktis p_{cr}, T_{cr}, V_{cr} . Kriitilise punkti parameetrid sõltuvad ainult antud aine omadustest. Kui aga süsteemis on veel mingi üldistatud jõud, nt elektriväli, siis $f_{cr} = 1$ ja saame kriitilise joone.

Seega, kriitilises olekus kaob vedeliku ja auru omaduste erinevus, üleminek ühest faasist teise toimub ilma faasisiirdeta. Kriitilisest kõrgemal temperatuuril ei ole võimalik rõhku suurendades gaasi veeldada.

3.13 Tasakaalulise kiirguse termodünaamika

Termodünaamika seadused on universaalsed selles mõttes, et nad on rakendatavad suvalisele suurest arvust osakestest koosnevatele süsteemidele – nii aine kui välja suhtes, muuhulgas ka elektromagnetvälja puhul. Kujutab ju see kiirgus samuti endast korpuskulaarset süsteemi.

Kiirgust, mis on teatud ruumi piirkonnas tasakaalus ümbritsevate kehadega, nimetatakse soojuslikuks ehk tasakaaluliseks kiirguseks. Soojusliku tasakaalu korral on kehade temperatuurid ühesugused, järelikult kiirguse temperatuur on sama, mis ümbritsevatel kehal. Vaadeldes kiirgust kui termodünaamilist süsteemi, iseloomustavad seda ruumala, rõhk ja temperatuur. Elektrodünaamikast on teada, et tasakaaluline kiirgus on pidev hulk elektromagnetlaineid, mille sagedus $0 < \nu < \infty$. Tähistame $u_\nu d\nu$ ühikruumalas oleva energia, mille sagedusvahemik on $[\nu, \nu + d\nu]$ ja kus u_ν on spektraalne energiatihedus. Integraalne energiatihedus

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu$$

ja kiirguse energia ruumalas V :

$$E = u V.$$

Kiirguse entroopia ühikruumalas sagedusvahemikus $d\nu$ on $s_\nu d\nu$, kõigil sagedustel

$$s = \int_0^\infty s_\nu d\nu$$

ning ruumalas V : $S = s V$.

Tihti räägitakse musta keha kiirgusest. Absoluutselt must on keha, mis neelab kogu kiirguse (absoluutselt valge peegeldab kogu kiirguse). Musta keha näiteks on väikese avaga õõnsus. Valgus siseneb ava kaudu õõnsusesse, peegeldub seintelt palju kordi. Kuid iga peegeldusega osa valgusest neeldub. Kirchoff tõestas, et sellise kiirguse omadused sõltuvad ainult temperatuurist T ning on sõltumatud õõnsuse seinte materjalist. Kuna termilises tasakaalus oleva keha temperatuur on muutumatu, peab keha, mis rohkem neelab, ka rohkem kiirgama. Kirchoffi seadus ütleb, et keha kiirgus- ja neeldumisvõime suhe ei sõltu kehast, ta on kõigi kehade jaoks ühesugune sageduse ja temperatuuri funktsioon. Seega, absoluutselt musta keha kiirgusvõime on suurim – kõik teised kehad kiirgavad vähem. Kiirgusvõime (energiahulk, mis kiiratud ajaühikus pinnaühiku kohta sagedusel ν ja temperatuuril T) avaldub spektraalse energiatiheduse kaudu:

$$I(\nu, T) = c \int \frac{d\Omega}{4\pi} u(\nu, T) \cos \theta = \frac{c}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{c}{4} u(\nu, T),$$

kus c on elektromagnetlainete levimise kiirus ning ruuminurga element $d\Omega = d\phi \sin \theta d\theta$.

Vaatleme lähemalt, kuidas tasakaalulist kiirgust iseloomustada:

1) Eksisteerib kiirgusrõhk. Elektrodünaamikast on teada, et

$$p = \frac{1}{3}u.$$

2) Kehtib Stefan-Boltzmanni seadus. Selle võime tuletada üldisest termodünaamilisest seosest

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p,$$

millesse E ja p asendamine annab:

$$u = \sigma T^4.$$

Suurused $\sigma = 4\sigma'/c$ ja $\sigma' = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{K}^4 \text{ m}^2)$ on tuntud vastavalt kui kiirguskonstant ja Stefan-Boltzmanni konstant. Termodünaamika ei võimalda neid leida, küll aga statstiline mehaanika.

3) Tasakaalulise kiirguse entroopia. Selle leidmiseks lähtume olekuvõrranditest:

$$p = \frac{1}{3}\sigma T^4, \quad (\text{termiline})$$

$$E = V\sigma T^4. \quad (\text{kalooriline})$$

Kuna $dS = (dE + pdV)/T$ ja $dE = \sigma T^4 dV + 4V\sigma T^3 dT$, siis

$$dS = \sigma T^3 dV + 4V\sigma T^2 dT + \frac{1}{3}\sigma T^3 dV = d\left(\frac{4}{3}\sigma T^3 V\right),$$

millest $S = 4\sigma T^3 V/3$. Võib näidata, et kehtib adiabaadi võrrand $pV^{4/3} = \text{const}$.

4) Leiame termodünaamilised potentsiaalid $E(S, V)$, $F(T, V)$, $H(S, p)$ ja $G(p, T)$ tasakaalulise kiirguse jaoks.

Siseenergia

$$E(S, V) = \sigma V \left(\frac{3}{4} \frac{S}{\sigma V}\right)^{4/3}.$$

Helmholtzi vabaenergia

$$F(T, V) = E - TS = V\sigma T^4 - T\frac{4}{3}\sigma T^3 V = -\frac{1}{3}V\sigma T^4.$$

Entalpia

$$H(S, p) = E + pV = S \left(\frac{3p}{\sigma}\right)^{1/4}.$$

Gibbsi potentsiaal

$$G(p, T) = F + pV = -\frac{1}{3}V\sigma T^4 + \frac{1}{3}\sigma T^4 V = 0.$$

Järelikult, Gibbsi potentsiaal pole tasakaalulise kiirguse jaoks karakteristikuks funktsiooniks. Miks? Sellepärast, et kiirgusrõhk sõltub ainult temperatuurist ja ei sõltu ruumalast. Kui määrame temperatuuri, on ka rõhk määratud, järelikult ta ei ole sõltumatu suurus. Siit tuleb üks huvitav järeldus. Nimelt, termodünaamilise süsteemi stabiilsuse tingimused nõudsid, et

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \quad \text{ja} \quad C_p > 0,$$

kuid antud juhul on meil

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Erinevus tekkis sellest, et need kaks stabiilsuse tingimust olid saadud homogeense suletud süsteemi jaoks, kus ei toimu osakeste vahetamist ümbritseva keskkonnaga. Tasakaaluline kiirgus kujutab endast aga muutuva osakeste arvuga süsteemi ning niisuguseid stabiilsuse tingimusi kasutada ei saa.

Tasakaalulise kiirguse stabiilsust on parem iseloomustada suurusega

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S,$$

kuna adiabaatilisel paisumisel kiirgus jääb ikkagi musta keha kiirguseks, kuid tema temperatuur muutub.

Stabiilsuse tingimus vaadeldud juhul on

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0. \quad (55)$$

Teades adiabaadi võrrandit $pV^{4/3} = \text{const}$, saame

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{4}{3} \frac{p}{V} = -\frac{4\sigma T^4}{9V} < 0.$$

Kuna $p, T, V > 0$ ja näeme, et stabiilsuse tingimus (55) on täidetud.

5) Wiener seadus. Stefan-Boltzmanni seadus annab küll tasakaalulise kiirguse energiatiheduse avaldise, kuid ei ütle midagi selle spektraalse koostise kohta. Selleks vaatleme kiirgust isothermiliste, täielikult peegeldavate seintega ruumis. Lähtume adiabaadi võrrandist $p^{3/4}V = \text{const}$ ehk $T^3V = \text{const}$. Kui ruumala suureneb igas dimensioonis ühtlaselt, suureneb ka iga moodi lainepikkus: $\lambda \sim V^{1/3}$ ehk $\nu^3V = \text{const}$. Asetades selle adiabaadi avaldise, leiame, et $\nu/T = \text{const}$, mis ongi Wieneri seadus: adiabaatilises protsessis nihkuvad sagedused nii, et sagedus on võrdeline temperatuuriga. Absoluutselt musta keha kiirguse spektraalse energiatiheduse maksimum $\lambda_{\text{max}} = b/T$, kus Wieneri konstant $b = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m K}$. Termodünaamika ei võimalda määrata funktsiooni $u(\nu, T)$ kuju, kuid Wieneri seadust arvestades

$$u(\nu, T) = T^3 \phi\left(\frac{\nu}{T}\right),$$

ehk kahe muutujaga funktsiooni asemel tuleb otsida ühemuutuja funktsiooni. Selle leidmine on juba statistilise mehaanika ülesanne.

3.14 Magneetikute termodünaamika

Nii nagu elektriväli, muutub ka magnetväli keskkonnas (võrreldes vaakumiga). Erinevalt elektriväljast võib aga magnetväli ühtedel juhtudel tugevneda, teistel nõrgeneda, samas kui elektriväli alati nõrgeneb. Paramagneetikud on ained, milles magnetväli tugevneb, diamagneetikutes aga magnetväli nõrgeneb. Magnetiline vastuvõtlikkus (χ) on suurus, mis näitab, milline on antud

keskkonna magneetumus, st ruumalaühiku kohta tulev magnetmoment ühikulise tugevusega magnetväljas. Paramagneetikutel $\chi > 0$, diamagneetikutel $\chi < 0$. Diamagneetilistel materjalidel on vastuvõtlikkus temperatuurist sõltumatu. Neil juhtudel võib aine magnetilisi omadusi vaadelda, osutamata temperatuurile. Ferromagneetikud moodustavad magneetikute hulgas omaette klassi. Nende magnetiline vastuvõtlikkus on positiivne ja palju suurem kui paramagnetitel. Tuleb arvestada, et eksisteerib ka faasisiire ferromagneetik-paramagneetik.

Vaatlemegi termodünaamilist süsteemi, kus rõhu asemel võib olla mittemehaaniline üldistatud jõud – näiteks magnetiline. Magneetikute puhul on termodünaamiliseks intensiivseks muutujaks magnetvälja tugevus H ning ekstensiivseks muutujaks magneetumus M . Üldjuhul on need vektorid, kuid vaatleme isotroopset juhtu. Magnetväli on tekitatud väliste reaalsete voolude poolt, süsteemi töö avaldub:

$$\delta W = -H dM.$$

Sel juhul termodünaamika I seadus

$$dE = \delta Q + H dM,$$

ehk võrreldes pVT -süsteemi muutujatega, on $H \leftrightarrow -p$ ja $M \leftrightarrow V$. Paramagneetilistel ainetel avaldub magneetuvuse tihedus:

$$\frac{M}{V} = \chi H.$$

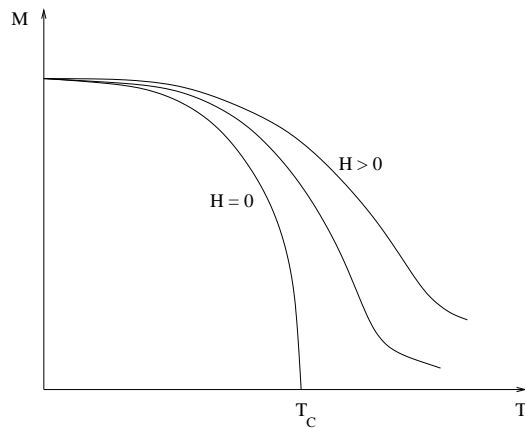
Selles avaldises magnetiline vastuvõtlikkus χ allub Curie' seadusele $\chi = c_0/T$, kus c_0 on Curie' konstant. Saime olekuvõrrandi

$$M = \frac{c_0 V H}{T} = \frac{\kappa H}{T}, \quad (56)$$

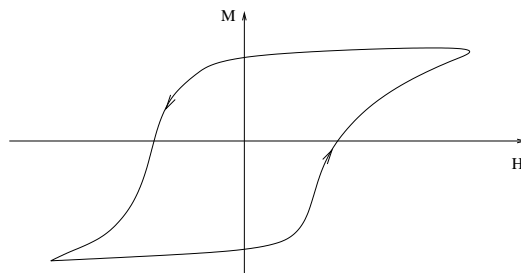
kus $\kappa = c_0 V$.

Ideaalsel homogeensel ferromagnetilisel süsteemil on kriitilisel temperatuuril T_c faasisiire ning ta on $T < T_c$ korral püsomagnet ka magnetvälja puudumisel, välise välja olemasolul faasisiiret ei eksisteeri (joonis 14).

Reaalne ferromagnet pole aga homogeenne, vaid jaguneb piirkondadeks ehk domeenideks, mis on erineva magneetuvuse orientatsiooniga. Domeenide konfiguratsioon on niisugune, et magneetiku energia oleks minimaalne. Iga domeen käitub nii nagu homogeensel juhul. Fikseeritud temperatuuril $T < T_c$ liiguvad domeenide seinad vastavalt välise magnetvälja H muutumisele, tihendades olemasolevaid või luues uusi domeene. See on dissipatiivne protsess ja viib nn hüstereesile (joonis 15).



Joonis 14: Homogeense ferromagneetiku olekudiagramm. Faasisiire ferromagneetilisse olekusse kriitisel temperatuuril toimub, kui $H = 0$.



Joonis 15: Hüstereesi teke on seotud ferromagneetiku domeenide moodustumisega.

Vaatleme nüüd magneetiku adiabaatilist jahtumist. Jahtumisprotsess ei toimu mitte ainult adiabaatilisel paisumisel, vaid ka iga adiabaatilise töö juures. Temperatuuri muutust magnetiliste jõudude muutumisel nimetatakse magnetokalooriliseks efektiks.

Adiabaadi võrrandi saame avaldisest $dS = 0$. Soojusmahtuvus konstantsel rõhul ja magnetvälja tugevusel

$$C_{p,H} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H}.$$

Magnetvälja tugevuse, magneetuvuse, entroopia ja temperatuuri vahel kehtib Maxwelli seos:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial H \partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p}.$$

Kui seda protsessi vaadelda konstantse rõhu juures ning kasutada magneetiku olekuvõrrandit (56):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_{S,p} = - \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} / \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} = - \frac{T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p}}{C_{p,H}} = \frac{\kappa H}{C_{p,H} T} > 0,$$

sest kõik suurused on siin positiivsed.

Järelikult, kui vähendame magnetvälja, toimub temperatuuri langus. Osutub, et madalate temperatuuride juures $C_{p,H}$ allub Debye seadusele: $C_{p,H} \sim \alpha T^3$. Seega,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_{S,p} \sim \frac{1}{T^4},$$

st madalate temperatuuride juures võib temperatuuri muutus olla küllalt suur. Madalaimad selle meetodiga saavutatud temperatuurid (määratud spinide vaheliste interaktsioonidega) on suurusjärgus $T \sim 0.001 K$.

Kirjandus

1. R. Mankin, E. Reiter, Statistiline füüsika, 2014.
2. J. Rumer, M. Rõvkin, Termodinamika, statisticheskaja fizika i kinetika, 2000.
3. R. Balescu, Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics, 1994.
4. K. Huang, Introduction to statistical physics, 2010.
5. K. Stowe, Introduction to thermodynamics and statistical mechanics, 2007.
6. L. Landau, E. Lifshitz, Statistical Physics I, 1980.
7. W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, D. Rischke, Thermodynamics and Statistical Mechanics, 1995.