

Statistinen fysiikka, osa A (FYSA241)

Tuomas Lappi

tuomas.v.v.lappi@jyu.fi

kl 2013

Käytännön asioita

Ajat, paikat

Ajan tasalla olevat tiedot kurssin kotisivulta <http://users.jyu.fi/~tulappi/fysa241kl13/>.

- Luennot: 20h ma, ke klo 10.15, FYS1, 7.1.-6.2
- Demot: 10h, ke 12.15 (FYS5) ja 14.15 (FYS5) ja 16.15 (FL140)
 - Laskuharjoitustehtävät jaetaan viim. keskiviikon luennolla
 - *Palautus*: ti klo 12 aulan laatikkoon
- Opettajat:
 - Tuomas Lappi, luennot osa A 7.1.-6.2. Huone FL249 (kopiokoneen vieressä)
 - Kimmo Tuominen, luennot osa B alkaen 11.3.
 - Harjoitukset: Ilkka Mäkinen
- Kurssin arvostelu:
 - Loppukoe 22.2. tai 23.3. tai myöhemmin 48 pistettä
 - Harjoitukset: 12 pistettä
 - Laboratoriotyöt: 12 pistettä

Max 72 pistettä.

- J. Merikosken luentomuistiinpanot
<http://users.jyu.fi/~merikosk/Statistinen-fysiikka-2002-JM.pdf>
- J. Timosen muistiinpanot edellisten vuosien kursseilta.

Materiaali

“Virallinen” kurssimateriaali

- Kirja: Bowley & Sanchez, Introductory Statistical Mechanics.
- Nämä kalvot ja kalvoja hieman laajempi luentomoniste: <http://users.jyu.fi/~tulappi/fysa241kl13/>
Luentomonistetta jaetaan luennolla, ylim. kappaleet laskuharjoitustehtävien lokerossa.

Kalvojen ja monisteen teksti on hyvin suppea, ja muun kirjallisuuden lukeminen on tärkeää.

Muita kirjoja:

- F. Mandl: Statistical Physics, Wiley (entinen kurssikirja)
- J. Arponen & J. Honkonen: Statistinen fysiikka, Limes (laajempi)

Muuta materiaalia (Luennot luultavasti seuraavat näitä aika läheltä)

Sisältö

1	Johdantoa	3
1.1	Taustaa	3
1.2	Mikrotiloja	6
1.3	Todennäköisyyslaskentaa	7
2	Termodynamiikan perusteet	9
2.1	Tasapaino, lämpötila	9
2.2	I pääsääntö	12
2.3	Kaasu (V, P)-tasossa	13
2.4	Responssifunktiot	15
2.5	II pääsääntö	16
2.6	Entropia, sovelluksia	18
3	Statistista mekaniikkaa	23
3.1	Mikrokanoninen ensemble	23
3.2	Lämpökylpy	26
3.3	Paramagneettinen kide	27
3.4	Partitiofunktio	29
3.5	Sovelluksia	31
4	Termodynaamiset potentiaalit	33
4.1	Johdantoa	33
4.2	Vapaa energia	34
4.3	Entalpia, Gibbsin vapaa energia	36
4.4	Sovelluksia	38
4.5	Laboratoriotyö	40
5	Faasitransitiot	41
5.1	Faasitasapaino	41
5.2	Ferromagneetti, Ising	43
5.3	Clausius-Clapeyron	47
5.4	Lisää faasimuunnoksista	49
6	Yhteenveto	52
6.1	Yhteenvetoa kurssista	52

Luku 1

Johdantoa

1.1 Taustaa

Ludwig Boltzmann, who spent much of his life studying statistical mechanics, died in 1906, by his own hand. Paul Ehrenfest, carrying on the work, died similarly in 1933. Now it is our turn to study statistical mechanics. Perhaps it will be wise to approach the subject cautiously. (Opening lines of "States of Matter", by D.L. Goodstein).

Motivaatio

Luonnon peruslait kuvaavat vuorovaikutuksia hiukkasten välillä.

Käytännön tilanteissa yleensä suuri määrä hiukkasia, Esim

$$1 \text{ mooli} = N_A \approx 6 \times 10^{23} \text{ hiukkasta.} \quad (1.1)$$

- Liian monimutkainen, ei voida seurata kaikkien liikeyhtälöitä, voimia jne.
 - Järjestelmän osien keskinäinen vuorovaikutus
 - Vuorovaikutus ulkopuolisen maailman kanssa
- Joudutaan *keskiarvoistamaan* hiukkasjoukon ominaisuuksia $\Rightarrow$ *statistinen* fysiikka
- Käytännön kannalta tärkeät suureet ovat *makroskooppisia*, *termodynaamisia* muuttujia: lämpötila T , paine P ...

Tarkastellaan ensin hyvin yleisellä tasolla mitä on "statistinen fysiikka" ja mihin ja miksi sitä tarvitaan. Lähtökohtana on yleensä se, että alkeishiukkasten väliset vuorovaikutukset tunnetaan. (Vaihtoehtoisesti hiukkasfysiikassa oletetaan joku alkeishiukkasten välinen vuorovaikutus, jotta voidaan laskea, mitä tästä oletuksesta seuraa.) Tällöin on periaatteessa suoraviivainen tehtävä laskea näiden hiukkasten radat. Käytännön tilanteissa hiukkasten lukumäärä on kuitenkin yleensä hyvin suuri, eikä tämä ole mahdollista. Tyypillinen arkipäivän mittakaava laboratorio-olosuhteissakin on esimerkiksi Avogadron luvun N_A suuruinen määrä hiukkasia.

Joudutaan siis käyttämään erilaisia approksimaatioita, jotta voidaan ymmärtää suuren hiukkasjoukon käytöstä. Muilla peruskursseilla on esitelty näistä muutamia:

- Mekaniikan jäykkä kappale: jätetään huomiotta hiukkasten liike toistensa suhteen ja oletetaan että ne liikkuvat yhdessä. Toisin sanoen approksimoidaan hiukkasten välisiä kemiallisia sidoksia kiinteinä.

- Klassinen kenttä: sähkömagneettinen kenttä on aina myös kokoelma fotoneja (muistetaan aalto-hiukkasdualismi). Jos fotoneja käsitellään klassisena kenttänä, oletetaan, että ne ovat ns. koherentteja tiloja. (Lisää kvanttimekaniikka II-kurssilla.) Tehdään siis fotonien kvanttituloista yksinkertaistava oletus, joka sallii niiden kuvaamisen yksittäisten hiukkasten sijasta koko hiukkasjoukkoa kuvaavana kenttänä. Pohjimmiltaan tämä kenttäapproksimaatio on kuitenkin ristiriidassa kvanttimekaanisen todellisuuden kanssa. Tämä tulee esille atomitasolla, missä voidaan kokeellisesti havaita energiatilojen kvanttuminen.

Statistisessa fysiikassa tehtävä perusoletus on näitä huomattavasti minimalistisempi: oletetaan että hiukkasjoukko voi olla samalla todennäköisyydellä *missä tahansa* ulkoisten olosuhteiden (kokonaisenergia, tilavuus jne.) sallimassa (mikroskooppisessa) tilassa. *Statistiikka* eli tilastotiede ymmärretään tässä, kuten matematiikassa yleensä, olennaisesti samaksi kuin todennäköisyyslaskenta. Havaittavat (koko hiukkasjoukkoa kuvaavat eli makroskooppiset) suureet kuvaavat sitten tämän todennäköisyysjakauman *keskiarvoa*. Tämä yksinkertainen oletus osoittautuu hyvin tehokkaaksi, ja voidaan käsitellä myös tilanteita, joissa hiukkasten välisiä (tai tarkasteltavien hiukkasten ja muun maailman välisiä) vuorovaikutuksia ei edes tunneta.

Kurssin aihemaailmaa

Kiinteä aine tiheää, järjestäytynyt kiderakenne. Esim. magnetismi, kidevirheet, hilavärähtelyt, johtavuuselektronit ...

Fluidi Virtaava aine.

Neste Epäjärjestynyt, tiheä. Mikroskooppinen teoria erityisen vaikea!

Kaasu Epäjärjestynyt, harva. Kokoonpuristuvuus, lämpeneminen tärkeitä sovelluksissa.

Muita Mustan kappaleen säteily (= fotonikaasu), alkeishiukkasaine, suprajohtavuus, plasma, polymeerit, lasit ...

Statistisen fysiikan ja termodynamiikan kuvauksen kohteena on makroskooppinen aine kaikissa sen olomuodoissa, kiinteänä, nesteinä ja kaasuna.

Arkipäiväisten sovelluksten kannalta tärkeitä ja tällä kurssilla erityistä huomiota saavia osa-alueita ovat

- Kaasut, alkaen ideaalikaasusta ovat tärkeitä termodynamiikan historiassa, käsitteenmuodostuksessa ja sovelluksissa. Oikeastaan koko tämä fysiikan ala sai alkunsa höyrykoneiden rakentamiseen liittyvän kaasujen

lämpenemisen, jäähtymisen, laajenemisen ja kokoonpuristumisen välisten yhteyksien tutkimisesta.

- Magnetismi ja kidevirheet ovat klassisia statistisen fysiikan aiheita. Koska näissä käsitellään diskreettejä muuttujia (spin ylös tai alas, kide virheellinen tai ei), saadaan laskettavissa olevia malleja, joita käsitellään kurssin A-osassa.
- Tärkeä osa-alue on *faasitransitiot* eli olomuodonmuutokset, jossa sama aine voi muuntua muodosta toiseen. Eri olomuotojen mikroskooppinen rakenne on hyvin erilainen, ja perusvuorovaikutuksista käsin faasitransitioita on vaikea käsitellä, mutta statistisen fysiikan ja termodynamiikan yleiset periaatteet antavat silti mahdollisuuden sanoa niistä jotain. Käsitellään A-osan lopussa.
- Hilavärähtelyjen ja metallin johtavuuselektronien materiaattinen käsittely tapahtuu itse asiassa käsittelemällä niitä kaasuna. Näiden kiinteän aineen ominaisuuksien ymmärtämisessä kvantti-ilmiot ovat keskeisiä. Kvanttikaa-suja ja muutamia sovelluksia kiinteän aineen fysiikkaan käsitellään kurssin B-osassa. Tärkeä esimerkki kvanttikaa-susta on myös fotonikaasu eli mustan kappaleen säteily.

Pitemmälle meneviä aiheita, joihin tällä kurssilla lähinnä viitataan

- Fluidi (virtaava aine) on kaasujen ja nesteiden yhteisnimitys. Virtausmekaniikassa eli hydrodynamiikassa yhdistyy mekaniikka (liiketyhtälöt) ja termodynamiikka (paineen, lämpötilan, tiheyden jne. yhteys). Sovelluksena teolliset prosessit, meteorologia, hiukkasfysiikka, kosmologia jne.
- Suprajohtavuus ja suprajohtavuus ovat merkittäviä materiaalfysiikan tutkimuskohteita. Perustana oleva bosonisen kvanttikaasun teoria tulee esille tällä kurssilla, mutta kovin syvälle emme pääse sovelluksiin.
- Lasit ovat matemaattisemman statistisen fysiikan klassinen tutkimuskohde. Lasi on itse asiassa neste (epäjärjestynyt aine ilman kiderakennetta), joka virtaa äärimmäisen hitaasti verrattuna siihen aikaskaalaan, jolla sitä havaitaan.
- Plasma on kaasu tai neste, jossa on vapaita sähkövarauksia. Plasmafysiikalla on sovelluksia esimerkiksi avaruusfysiikassa ja fuusioreaktorin kehitystyössä. Plasman käsittelyn perustana on hydrodynamiikka, joka täytyy vapaiden varauksien läsnäollessa yleistää magnetohydrodynamiikaksi.

Lisätietoa: Kvanttikentäteoriat ja statistinen fysiikka

Relativistiset (erityisen suhteellisuusteorian kanssa yhteensopivat) kvanttiteorian teorit, kvanttikentäteoriat, ovat itse asiassa aina monihiukkasteorioita, koska tyhjiöstä voidaan muodostaa hiukkas-antihhiukkaspareja. Nykyaikainen kvanttikentäteoria muotoillaan ns. polkuintegraalina, jossa kvanttiteorian kompleksinen siirtymäamplitudi on (kompleksisella ”todennäköisyysjakaumalla”) laskettu ”keskiarvo” eri ”poluista”. Valitsemalla aika puhtaasti imaginääriseksi ja jaksolliseksi tästä saadaan oikea reaalin todennäköisyysjakauma, joka itse asiassa vastaa termistä jakaumaa. Statistisessa mekaniikassa ja hiukkasfysiikassa voidaan tällöin käyttää olennaisesti samoja, polkuintegraalista johdettuja, laskennallisia menetelmiä.

Termodynamiikka ja statistinen fysiikka

Termodynamiikka ”TD”

(Termo ~ lämpö, dynamiikka ~ liikeoppi)

Luonnon kuvaus makroskooppisilla suureilla, joiden välillä empiiriset:

- *Postulaatit*: termodynamiikan *pääsäännöt* 0 – 3. (”TD0” ... ”TD3”) — Kaikille aineille yhteisiä
- Aineelle/systeemille ominainen *tilanyhtälö* (Esim. kaasulle $P = P(T, V, N)$)
- Perinteiset sovellukset: olomuodon muutokset, lämpövoimakoneet ($\ni$ lähes kaikki energian tuotto ja käyttö!)

Statistinen fysiikka, tai perinteisesti stat. mekaniikka ”SM”

- Termodynamiikan johtaminen mikroskooppisesta kuvauksesta tilastollisena keskiarvona
- Sovellukset perinteistä TD:aa laajempia, voivat olla perinteisen fysiikan ulkopuolella (biologia, talous, tietojenkäsittely)

Keskeinen ero termodynamiikan ja statistisen fysiikan välillä on se, että termodynamiikassa käsitellään vain makroskooppisia suureita. Statistisessa fysiikassa taas lähdetään mikroskooppisesta kuvauksesta, ja siitä johdetaan termodynaamiset suureet. Termodynamiikan pääsääntöjä voisi verrata vaikka Newtonin lakeihin: ne ovat hyvin yleisiä, makroskooppisia kappaleita koskevia luonnonlakeja. Niihin on alunperin päädytty empiiristen havaintojen perusteella. Nykyään ne ”johdettaisiin” mikroskooppisesta kuvauksesta, ja tästä johdosta selviää myös, mikä on näiden lakien pätevyysalue.

Tunnettuna esimerkkinä statistisen fysiikan käsitteestä, joka on osoittautunut hyödylliseksi toisella alalla, mainittakoon tietojenkäsittelyssä käytetty ”Shannonin entropia”. Shannonin entropia kvantifioi bittijonoon sisältyvän informaation määrän, ja antaa rajan sille, kuinka lyhyessä muodossa se voidaan esittää.

Historiaa

1800-luvun alku Kuinka rakennetaan mahdollisimman tehokas höyryveturi? $\Rightarrow$ Klassinen TD, mystinen entropian käsite Clausius, Kelvin

1800-luvun loppupuoli Voidaanko termodynamiikka ja entropia selittää mikroskooppisten ominaisuuksien avulla? $\Rightarrow$ klassinen SM Boltzmann (Muista: ”atomi” oli vielä spekulatiivinen teoreettinen rakenne, ei todellisuutta!)

1900-luku Klassinen SM on epäkonsistentti, miten se voidaan korjata? Kvanttimekaniikka $\Rightarrow$ oikea mikroskooppinen teoria $\Rightarrow$ oikea, toimiva, ristiriidaton SM.

Nyt Laaja kirjo tutkimuskohteita: epätasapainoilmiot, kompleksiset systeemit, sovellukset perinteisen fysiikan ulkopuolelle, laskennallinen fysiikka, biologiset systeemit ...

Historiallisesti termodynamiikka lähti liikkeelle kaasujen käyttäytymisen tutkimuksesta ja muuttui tärkeäksi, kun haluttiin ymmärtää taloudellisesti erittäin tärkeän keksinnön, höyrykoneen, toimintaa säätelevät fysikaaliset periaatteet.

- ”Ideaalikaasun tilanyhtälön” eri osat:

- Boylen laki (1662) $PV \sim \text{vakio}$, kun T on vakio.
- Gay-Lussacin laki $P \sim T$, kun V on vakio (jonka itse asiassa löysi Amontón n. v. 1702).
- Charles’in laki $V \sim T$, kun P on vakio (Gay-Lussac julkaisi tämän v. 1802, joskin Gay-Lussacin mukaan ilmeisesti varsinaiset mittaukset teki Jacques Charles joitakin vuosia aiemmin.) (Oikeinkirjoitus: lukiokirjoissa näkee kirjoitettavan ”Charlesin”, mutta koska ääntämys on Charles: [ʃarl], genetiivi on Charles’in [ʃarlin].)

Näistä ensimmäinen on ”helpoin” siinä mielessä, että koska lämpötilaa ei mitata, laki ei vielä johda absoluuttisen nollapisteen käsitteeseen. Kahdessa jälkimmäisessä sen sijaan voidaan ekstrapoloida pienelle T :lle, ja koska P tai V ei voi olla negatiivinen, päätellään, että lämpötilalla on alaraja.

- Erityisesti Joulen tutkimusten perusteella 1800-luvun puolivälissä ymmärrettiin, että myös lämpö on energiaa (kuten myös mekaaninen energia). Tämä johti siihen, että osattiin yhdistää energian säilymislaissa oikein lämmön johtumisen ja mekaaninen tai sähköinen työ, eli muotoilla TD1.
- Termodynamiikan toiseen pääsääntöön liitetään esimerkiksi nimet Sadi Carnot (joka postuloi ideaalikoneen hyötysuhteen lausekkeen 1824, Émile Clapeyron muotoili tämän 1834 ymmärrettävämpään muotoon), William Thompson (Lordi Kelvin, pohti lämmön ja mekaanisen työn yhteyttä), ja Rudolf Clausius (esitteli *entropian* käsitteen 1865).
- 1800-luvun teollisen vallankumouksen aikana termodynamiikan kehitys oli hyvin sidoksissa käytännön sovelluksiin. Mahdollisimman tehokkaan höyrykoneen ja myöhemmin polttomootorin suunnittelu vaatii termodynamiikan soveltamista käytännön insinööritieteeseen.

Aineen mikroskooppisen atomirakenteen selvennyessä 1800-luvun loppupuolella yritettiin myös termodynamiikkaa johtaa mikroskooppisesta molekyylikuvasta. Keskeinen edistysaskel oli Maxwellin ja Boltzmannin *kineettinen kaasuteoria* (1860- ja 1870-luvuilla), jossa ideaalikaasun ominaisuudet johdettiin yksittäisten kaasumolekyylien jakaumasta. Vuonna 1872 Boltzmann esitti lausekkeen entropian kasvulle ajan funktiona (H -teoreema), joka selitti toisen pääsäännön kineettisen kaasuteorian puitteissa. Jotta Boltzmannin entropian lauseke olisi mielekäs, on järjestelmän mikroskooppisen tilan pysyttävä täysin samana, vaikka kaksi identtistä hiukkasta vaihdetaan keskenään. Tätä on vaikea ymmärtää klassisen fysiikan puitteissa. Samoin Maxwell-Boltzmann-kaasun entropian lausekkeessa esiintyy Planckin vakio (vaikka tätä ei vielä silloin tunnistettu). Tähän aikaan monet fyysikot pitivät vielä atomeja jonkinlaisina laskennallisina apuvälineinä eikä oikeina fysikaalisina objekteina, eikä Boltzmannin teoriaa hänen elinaikanaan (†1906) vielä yleisesti hyväksytty. Boltzmannin työ kuitenkin loi pohjaa kvanttimekaniikan synnylle.

Tultaessa 1900-luvun puolelle muodostui hyvin nopeasti nykyinen käsitys aineen mikroskooppisesta rakenteesta. Einstein selitti valosähköisen ilmiön 1905, Rutherford löysi atomiytimen 1911 ja Bohr esitteli atomimallinsa 1913. Jo 1920-luvulla kvanttimekaniikan perusteoria oli nykyisessä muodossaan ja myös termodynamiikan statistisesti johdettava pohja ristiriidaton.

Tämän jälkeen statistinen fysiikka on tutkimuskohteiden sa puolesta enemmän erkaantunut kvantti- ja atomifysiikasta.

Keskeiset käsitteet (entropia, partitiofunktio, termodynaamiset potentiaalit) ja laskennalliset menetelmät ovat osoittautuneet käyttökelpoisiksi hyvin monilla eri aloilla.

Terminologiaa

Tarkastelukohteena *järjestelmä* = *systeemi* = kasa ainetta, jossa on suuri (10^n) määrä atomeja sekä *ympäristö* eli muu maailmankaikkeus.

Avoin järjestelmä voi vaihtaa ainetta ja lämpöä ympäristön kanssa (Esim. kuutiometri ilmaa keskellä huonetta, vesilasi pöydällä)

Suljettu järjestelmä voi vaihtaa lämpöä, ei ainetta, ympäristön kanssa (Esim. suljettu pullo vettä pöydällä)

Eristetty järjestelmä ei vaihda ainetta eikä lämpöä (Termospullo)

Makrotilat ja mikrotilat

Mikrotila täydellinen atomaarisen tason kuvaus. (Esim A: kaasu: $3N$ koordinaattia, $3N$ liikemäärää. B: Kestomagneetti: N spinin suunnat.)

Makrotila termodynaamisten suureiden määrittelemä tila

TD *Tasapainotilassa* systeemin makrotila ei muutu spontaanisti. (Spontaani = ilman ulkopuolista vaikutusta.) (Hydrodynamiikassa *lokaali* TD tasapaino)

Tässä ” $3N$ liikemäärää” tarkoittaa, että jokaiselle N :stä hiukkasesta täytyy spesifioida kolme liikemäärän komponenttia p_x, p_y, p_z .

Yhtä makrotilaa vastaa siis monta eri mikrotilaa: vaikka havaitsemme huoneilmasta koko ajan saman paineen ja lämpötilan, muuttuvat ilmamolekyylien paikat kuitenkin jatkuvasti. Tasapainotilassa makrotila ei muutu, mutta mikrotilat vaihtuvat toisikseen jatkuvasti; esimerkkinä taas huoneilman molekyylien paikat ja liikemäärät.

Notaatioita tyypillisille makroskooppisille termodynaamisille suureille, joita ei välttämättä tällä kurssilla erikseen määritellä:

- Paine P (usein myös p)
- Tilavuus V
- Hiukkasten lukumäärä N
- Lämpötila T
- Energia E (termodynamiikassa usein myös U)
- Magnetoituma $\mathcal{M}$ (atomien yhteenlaskettu magneettinen dipolimomentti).
- Hiukkasten lukumäärätiheys $n = N/V$ ja massatiheys $\rho = mn$ (usein lukumäärätiheyttä merkitään ρ)

Rajataan esimerkiksi huoneilmasta kaksi kuutiometrin kokoista aluetta ja nimitetään näiden sisältämä ilma systeemeiksi A ja B . Olkoon nyt systeemi C näiden kahden kuutiometrin sisältämät kaasut yhteensä. Jotkut termodynaamiset muuttujat saavat luonnostaan saman arvon systeemeille A, B ja C ; toiset taas ovat systeemille C kaksinkertaisia. Näistä käytetään nimiä ”intensiivinen” ja ”ekstensiivinen”:

- Ekstensiivinen suure on verrannollinen systeemin ”koon”: $V, N, E, \dots$
- Intensiivinen suure on ”koosta riippumaton”, kuten $T, p, \rho, \dots$

1.2 Mikrotiloja

J. Timosen sanoin kvanttimekaniikka on statistisen fysiikan ”salarakas”: näkyvästi sitä ei välttämättä huomioda, mutta aina välillä käydään salaa nurkan takana pusuttelemassa.

Kerrataan tämän kurssin kannalta keskeisimpiä kvanttimekaanisten järjestelmien energiatiloja. Vaikka emme kovin paljoa kvanttimekaniikan kurssin tiedoista tarvitsekaan, on keskeistä olla koko ajan mielessä kvanttimekaanisen ”tilan” käsite. Statistisessa fysiikassa makrotiloja pitää pystyä laskemaan, ja on keskeistä, että ne ovat diskreettejä, numeroituvia.

Esimerkkejä mikrotiloista

Hiukkanen laatikossa

Vapaita kvanttimekaanisia hiukkasia laatikossa

⇒ Schrödingerin yhtälö

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{x})\right)\psi(\mathbf{x}) = \varepsilon\psi(\mathbf{x}), \quad (1.2)$$

”laatikkoa” kuvaa potentiaali

$$U(x, y, z) = \begin{cases} 0, & \text{kun } 0 < x < L, \quad 0 < y < L, \quad 0 < z < L \\ \infty & \text{muuten} \end{cases} \quad (\Rightarrow \psi(\mathbf{x}) = 0 \text{ tässä alueessa}) \quad (1.3)$$

Ratkaisu: energiatilat kvantittuneet:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}, \quad \mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N} \quad (1.4)$$

Harmoninen oskillaattori

Ratkaistava yksiulotteinen Schrödingerin yhtälö:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\right)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.5)$$

Ratkaisuna saadaan energiatilat:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad \omega^2 = k/m, \quad n = 0, 1, \dots \quad (1.6)$$

Molemmissa tapauksissa on huomattava ero klassiseen fysiikkaan. Klassisella hiukkasella laatikossa voi olla mikä tahansa liikemäärä $\mathbf{p} \in \mathbb{R}^3$. Harmonisella oskillaattorilla taas voi olla mikä tahansa amplitudi, eli klassisen liikeyhtälön

$$m\ddot{x} + kx = 0 \quad (1.7)$$

ratkaisee

$$x(t) = A \sin(\omega t + \varphi_0) \quad (1.8)$$

millä tahansa $A \in \mathbb{R}$, ja ratkaisun energia

$$E = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}kA^2 \quad (1.9)$$

voi saada minkä tahansa reaalisen arvon

Klassisesti ei voida siis kysyä, *kuinka monessa eri tilassa* järjestelmän energia on pienempi kuin E ; vastaus on aina ääretön. Kvanttimekaniikassa tämä kysymys voidaan mielekkäästi esittää, ja vastauksesta johtaa järjestelmän termodynamiikka.

Myöhemmin kurssilla: Hiukkanen laatikossa

Huomaa, että kun laatikon koko kasvaa, ovat diskreetit energiatilat yhä lähempänä toisiaan eli $\pi n/L$ ja $\pi(n+1)/L$ ovat lähes sama, kun $L \rightarrow \infty$. Kun nyt on kvantisoitu vapaa hiukkanen laatikossa ja tiedetään, mitä ollaan tekemässä, voidaan tarpeeksi isossa laatikossa itse asiassa taas korvata n_x, n_y, n_z jatkuvalla muuttujalla $\mathbf{k}$. Näin tehdään kurssin B-osassa.

Lisää esimerkkejä mikrotiloista

Magneettinen dipoli

- Tiedetään/muistetaan, että esim. elektroneilla on magneettinen momentti μ ,
- Ulkoisessa magneettikentässä dipolin energia on $-\mu \cdot \mathbf{B}$.
- Kvanttimekaniikassa magneettisen momentin $\mathbf{B}$:n suuntainen komponentti riippuu hiukkasen *spinistä*. Se ei voi olla mikä tahansa, vaan voi saada vain kaksi arvoa $\pm\mu$.
- Nyt hiukkasella on kaksi mahdollista energiatilaa $\uparrow$ ja $\downarrow$.

$$E_{\uparrow} = -\mu B \quad (1.10)$$

$$E_{\downarrow} = \mu B \quad (1.11)$$

Kvanttimekaniikassa tilat voidaan laskea

Diskreetit makrotilat (mahdolliset kokonaisenergiat), äärellinen (≥ 1) määrä mikrotiloja vastaa yhtä makrotilaa.

Magneettisen momentin tapauksessa klassinen raja olisi siis se, että dipolimomentti on vektori, jonka pituus on kiinteä, mutta suunta voi olla mikä vaan. Tämän vektorin $\mathbf{B}$:n suuntainen komponentti voi siis saada minkä tahansa reaalisen arvon $-\mu:n$ ja $\mu:n$ väliltä, eikä vain kvanttimekaniikan sallimaa kahta diskreettiä arvoa. Taaskaan klassisesti energiatilojen lukumäärää ei voida laskea.

Kuten olemme todenneet, käytännössä ollaan kiinnostuneita tilanteista, joissa hiukkasia on paljon. Yleensä 10^n :n vuorovaikuttavan hiukkasen Schrödingerin yhtälöstä ei osata ratkaista ratkaista energiatiloja (jos osattaisiin, ei statistista fysiikkaa paljoa tarvittaisi...). Helposti ratkaistavissa ovat vain tilanteet, joissa hiukaset eivät vuorovaikuta kovin voimakkaasti. Tällöin voidaan ajatella energiatilojen olevan lähellä N :n vapaan hiukkasen systeemin tiloja. Vuorovaikutusten seurauksena järjestelmän sitten ajatellaan siirtyvän näiden vapaiden tilojen välillä siten, että saavutetaan termodynaaminen tasapaino.

Monen hiukkasen tilat

Oletetaan nyt N hiukkasta / värähtelijää / spiniä.

- Mikrotila voidaan kuvata antamalla kaikkien hiukkasten / värähtelijöiden / spinien tilat.
- Jos nämä eivät vuorovaikuta keskenään on tämä N hiukkasen systeemin energian ominaistila

Esim. 8 spinin systeemi, mahdollisia mikrotiloja

$$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \quad E = -8\mu B \quad (1.12)$$

$$\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow \quad E = -2\mu B \quad (1.13)$$

$$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow \quad E = -2\mu B \quad (1.14)$$

Yhteensä 2^6 tilaa, vain 9 mahdollista kokonaisenergian arvoa.

Nyt on siis huomattava, että n spinin järjestelmässä on aina 2^n mahdollista tilaa, ja ne voidaan hyvin laskea ja luetteloida kertomalla kaikkien spinien arvot. Sen sijaan se, mitkä ovat energian ominaistilat, riippuu spinien vuorovaikutuksista. Yllä tehty lasku, jossa saadaan $2n + 1$ energian ominaistilaa, pätee vain, jos spinit eivät vuorovaikuta keskenään, vaan ainoastaan ulkoisen magneettikentän kanssa.

1.3 Todennäköisyyslaskentaa

Statistiikka eli tilastotiede on olennaisesti sama asia kuin todennäköisyyslaskenta. Siksi verryttelemme tässä hieman palauttamalla mieliin muutaman perusasian varsinkin, kun aihetta ei välttämättä ole matemaattisten menetelmien kursseilla käsitelty.

Todennäköisyys

Määritelmiä

- Klassinen: satunnaiskoe, N mahdollista tulosta, kaikki yhtä todennäköisiä

$$\text{Todennäköisyys } p_i = \frac{1}{N}, \quad i = 1, \dots, N \quad (1.15)$$

- Tilastollinen: satunnaiskoe, N mahdollista tulosta $i = 1 \dots N$. Toistetaan koe $M \gg N$ kertaa, saadaan tulos i n_i kertaa:

$$\text{Todennäköisyys } p_i = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{n_i}{M}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (1.16)$$

missä

$$\sum_{i=1}^N n_i = M. \quad (1.17)$$

Ominaisuuksia

- Normitusehto $\sum_i p_i = 1$
- $0 \leq p_i \leq 1$ kaikille tuloksille i
- Poissulkevat tapatumat i ja j : $P(i \text{ tai } j) = p_i + p_j$
- 2 riippumatonta satunnaiskoea:
 $P(i \text{ kokeessa 1 ja } j \text{ kokeessa 2}) = p_i p_j$

Tällä kurssilla emme jää halkomaan hiuksia erilaisten todennäköisyyden määritelmien suhteen, vaan oletamme todennäköisyyden käsitteen tunnetuksi ja hyvin määritellyksi. Ehkä keskeisin näistä on muistaa, että käytännössä *riippumattomuuden määritelmä* on, että jos tapahtumien a ja b yhteistodennäköisyys on $P(a \text{ ja } b) = p_a p_b$, niin a ja b ovat riippumattomia.

Jakauma, odotusarvo ja keskihajonta

Jakauma

Kaikkien tulosten todennäköisyydet p_i , $i = 1 \dots N$ ovat todennäköisyysjakauma.

Satunnaismuuttuja, jakauman tunnuslukuja

Jos jokaiseen satunnaiskokeen lopputulokseen i liittyy joku mitattava suure x_i eli *satunnaismuuttuja*, voidaan laskea jakauman tunnuslukuja, esim.

Odotusarvo $\langle x \rangle = \sum_i p_i x_i$ (Usein merkitään $\bar{x} \equiv \langle x \rangle$)

Varianssi $(\Delta x)^2 \equiv \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \sum_i p_i (x_i - \langle x \rangle)^2$

- Sama kuin "neliöllinen keskipoikkeama"
- Eri merkintöjä, esim. $(\Delta x)^2 \equiv \sigma^2(x)$
- Varianssin neliöjuuri on *keskihajonta*
 $\Delta x \equiv \sigma(x)$
- Huom $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$

Osoitetaan harjoituksen vuoksi viimeisin identiteetti:

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2\langle x \rangle x + \langle x \rangle^2 \rangle \quad (1.18)$$

$$= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \quad (1.19)$$

$$= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (1.20)$$

Analyttisesti $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ on usein helpoin tapa laskea varianssi. Numeerisesti sen sijaan on laskettava mielummin nimenumaan $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$, jos ollaan laskemassa tunnuslukuja vähänkään isommasta joukosta.

Tarkastellaan mahdollisimman yksinkertaisena esimerkkinä kolikon heittoa.

Kolikon heitto

Yksi heitto

- Kaksi lopputulosta,
 $p(\text{klaava} \equiv +) = p(\text{kruuna} \equiv -) = \frac{1}{2}$
- Määritellään *satunnaismuuttuja* $x \equiv$ klaavojen lukumäärä $\Rightarrow x_- = 0, x_+ = 1$
- Odotusarvo $\langle x \rangle = \frac{1}{2}$, varianssi $\sigma^2(x) = \frac{1}{4}$
- Suhteellinen keskihajonta $\sigma(x)/\langle x \rangle = 1$

Kaksi heittoa

- Neljä lopputulosta: ++, +-, -+, --, kaikkien $p = \frac{1}{4}$
- Klaavojen lukumäärät
 $x_{++} = 2, \quad x_{+-} = x_{-+} = 1, \quad x_{--} = 0.$
- Odotusarvo $\langle x \rangle = 1$, varianssi $\sigma^2(x) = \frac{1}{2}$,
- Suhteellinen keskihajonta $\sigma(x)/\langle x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Suhteellisesta keskihajonnasta nähdään, että suuremmalla heittojen määrällä tulos "heilahtelee vähemmän" keskiarvon ympärillä.

Tunnusluvut laskettiin seuraavasti: Yhdelle heitolle:

- Odotusarvo $\langle x \rangle = p_- \cdot x_- + p_+ \cdot x_+ = \frac{1}{2} \cdot 0 + \frac{1}{2} \cdot 1 = \frac{1}{2}$.
- Varianssi $\sigma^2(x) = \sum_i p_i (x_i - \langle x \rangle)^2 = \frac{1}{2}(0 - \frac{1}{2})^2 + \frac{1}{2}(1 - \frac{1}{2})^2 = \frac{1}{4}$
- Suhteellinen keskihajonta $\sigma(x)/\langle x \rangle = 1$

ja kahdelle

- Odotusarvo $\langle x \rangle = p_{++} \cdot 2 + p_{+-} \cdot 1 + p_{-+} \cdot 1 + p_{--} \cdot 0 = 1$
- Varianssi $\sigma^2(x) = p_{++} \cdot (2 - 1)^2 + p_{+-} \cdot (1 - 1)^2 + p_{-+} \cdot (1 - 1)^2 + p_{--} \cdot (0 - 1)^2 = \frac{1}{4} \cdot 1 + 0 + 0 + \frac{1}{4} \cdot 1 = \frac{1}{2}$.
- Suhteellinen keskihajonta $\sigma(x)/\langle x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Kertoma

Laskettaessa todennäköisyyksiä suurilla toistojen määrillä tarvitaan lähes aina "kertoma"-notaatiota:

Kertoma $n! \equiv n \cdot (n - 1) \cdot \dots \cdot 1$

- n erilaista oliota voidaan järjestää riviin $n!$ tavalla
- N oliosta voidaan valita n :n olion *järjestetty* osajoukko $\frac{N!}{(N-n)!}$ tavalla
- N oliosta voidaan valita n :n olion *järjestämätön* osajoukko $\frac{N!}{n!(N-n)!} \equiv \binom{N}{n}$ tavalla

Statistisessa fysiikassa N on aina hyvin suuri. Käytämme jatkuvasti *Stirlingin approksimaatiota* kertomafunktiolle:

Stirling

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (1.21)$$

Matemaattisena taustatietona mainittakoon, että kertoman yleistys on Eulerin Γ -funktio. Notaaatiota $n!$ käytetään yleensä vain kokonaisluvulla n . Kertomafunktio voidaan kuitenkin jatkaa (lähes) kaikkialle kompleksitasoon esim. integraaliesityksen avulla, jolloin yleensä puhutaan Eulerin Γ -funktioista:

$$\Gamma(n + 1) \equiv n! \quad (n \in \mathbb{N}). \quad (1.22)$$

Yksinkertainen perustelu Stirlingin kaavalle saadaan ottamalla siitä logaritmi. Tällöin on laskettavana summa luonnollisten lukujen logaritmeista N :ään asti. Approksimoimalla tätä summaa integraalilla saadaan Stirlingin kaava.

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N \quad (1.23)$$

$$\approx \int_1^N dx \ln x \quad (1.24)$$

$$= \int_1^N (x \ln x - x) \quad (1.25)$$

$$= N \ln N - N + 1 \quad (1.26)$$

$$\approx N \ln N - N \quad (1.27)$$

Kertomafunktiota käyttämällä saadaan yleistettyä edelliset tulokset N :n kolikon heitolle. Lisää jakaumien tunnuslukuja harjoitellaan demoissa.

N kolikon heitto

N kolikon heittoa

- 2 lopputulosta/heitto, yhteensä 2^N lopputulosta, jokaisen $p = 1/2^N$
- Kuinka monessa näistä on n klaavaa?
 - Ensimmäinen klaava joku N :stä heitosta, toinen joku muista $N - 1$:stä $\dots$ n :s klaava joku $N - n + 1$:stä
 $\Rightarrow N \cdot \dots \cdot (N - n + 1) = N!/(N - n)!$ tapaa.
 - n klaavaa eivät oikeasti ole numeroituja
 $\Rightarrow$ laskettiin $n(n - 1) \cdot \dots \cdot 1 = n!$ kertaa sama tapaus

$$\text{Lopputulos } \frac{N!}{n!(N-n)!} \equiv \binom{N}{n} \text{ tapaa saada } n$$

$$\text{klaavaa. Tarkistus: } \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} = (1 + 1)^N = 2^N$$

- Todennäköisyys saada n klaavaa on

$$p_n = \frac{1}{2^N} \binom{N}{n} \quad \text{Yksi tulkinta:}$$

- $\frac{1}{2^N} = p^n \cdot (1 - p)^{N-n}$: todennäköisyys saada n klaavaa (klaavan tod. näk. $p = 1/2$) ja $N - n$ kruunaa (kruunan tod. näk. $1 - p = 1/2$)
- $\binom{N}{n}$ tapaa valita, mitkä n heittoa antavat klaavan.

Luku 2

Termodynamiikan perusteet

2.1 Tasapaino, lämpötila

Termodynamiikka voidaan siis johtaa statistisesta fysiikasta. Tässä kohdassa noudatamme kuitenkin hetken historiallista järjestystä ja esittelemme termodynamiikan ensin ilman mikroskooppista taustaa. Luvussa 3 palataan sitten statistiseen mekaniikkaan. Termodynamiikka kuitenkin toimii myös systeemeille, joiden mikroskooppista rakennetta ei ymmärretä. Samoin monissa sovelluksissa käytetään vain termodynaamisia suureita.

TD ja SM

- Statistisesta fysiikasta voidaan johtaa TD
- Monissa sovelluksista mikroskooppista teoriaa ei kuitenkaan ole
- Seurataan tässä historiallista järjestystä ja aloitetaan TD:stä

Muistutus: Klassinen TD

Termodynaamisten muuttujien välillä vallitsee

- 4 pääsääntöä (teorian postulaatit)
- tilanyhtälö (systeemistä riippuva yhteys)

Termodynaamiset muuttujat

Ovat *makrotilaa* karakterisoivia suureita.

Ekstensiiviset (verrannollinen systeemin kokoon) E , V , N , M , S entropia $\Rightarrow$ tästä lisää myöhemmin

Intensiiviset (riippumaton systeemin koosta) T , ρ , P , B , μ

Myöhemmin kurssilla: Kemiallinen potentiaali

Näitä muuttujia määriteltiin jo sivulla 5. Kemiallista potentiaalia μ tarvitaan, kun hiukkasten lukumäärä N voi muuttua, eli avoimessa systeemissä. Vaikka μ esiintyy jo kurssin A-osalla, varsinaisesti käsite syvenee ja saa konkreettisemmän merkityksen vasta kurssin B-osassa.

Määrittelimme jo ”tasapainon” käsitteen: järjestelmä on tasapainossa, jos siinä ei spontaanisti (ilman ulkopuolista puutumista) tapahdu mitään makroskooppisia muutoksia. Esimerkiksi kaasulle molekyylit tietysti lentävät paikasta toiseen ja törmäilevät toisiinsa; nämä ovet kuitenkin mikroskooppisia muutoksia. Jos kaasun paine, lämpötila jne. pysyttelevät samana, on se tasapainossa. Riippuen siitä, minkälaisista ”makroskooppisista muutoksista” on kyse, voidaan määritellä erilaisia tasapainon lajeja.

Tasapainon lajit

Muistutus: määrittelimme TD tasapainon (TDTP)
TDTP:ssä systeemin makrotila ei muutu spontaanisti

Relaksaatioaika = aika, joka kuluu TDTP:n saavuttamiseen.

Tasapainon lajeja

Kemiallinen tasapaino: hiukkasten lukumäärä ja laji ei muutu (μ vakio)

Mekaaninen tasapaino: ei mekaanista työtä $\Rightarrow P$ vakio, hyvin määritelty

Terminen tasapaino: ei lämmön johtumista $\Rightarrow T$ vakio, hyvin määritelty muuttuja

Mitä on ”lämpö”?

- Järjestelmän ”kokonaislämpö” ei ole hyvin määritelty käsite — sen sijaan energian *siirto* lämpönä (ts. energian muutos lämmön johtumisena) on.
- Karvalakkiselitys: atomaarinen *epäjärjestynyt* energian *siirto* (vrt. mekaaninen työ = järjestynyttä energiaa)

Hiukkasten lukumäärien tasapainoa nimitetään ”kemialliseksi”, koska klassisen termodynamikan sovelluksissa yksi tärkeimmistä tavoista muuttaa hiukkasia toisikseen on kemiallinen reaktio. Kenties hämmäntävästi samaa nimitystä käytetään myös tilanteissa, joissa systeemi on avoin, ja hiukkasia voi poistua systeemistä ja tulla siihen vapaasti (ajatellaan taas kuutiometriä ilmaa huoneesta). Tällöinkin ollaan tasapainossa, kunhan tulevia ja lähteviä hiukkasia on keskimäärin yhtä paljon.

Mekaanisessa tasapainossa on siis kysymys nimenomaan *makroskooppisista* mekaanisista liikehdinnöistä: jos levossa oleva kaasu itsestään ryhtyy virtaamaan tai laajenemaan tai mutkalle väännetty tanko suoristumaan, ei olla tasapainossa. Sen sijaan kaasumolekyylien erillinen, satunnainen liike, jossa kaasu kokonaisuutena ei liiku, sopii kyllä tasapainoon.

Tarkimpana täytyy olla termisen tasapainon kanssa. Termodynamiikan ymmärtämisen kannalta on aivan keskeistä muistaa, että lämpö ei ole jotain, joka järjestelmällä ”on”, vaan lämpö on *energian siirtymistä* järjestelmän ja ympäristön välillä. Erona mekaaniseen työhön on se, että lämpö on yksittäisten, mikroskooppisten ainesosien ”törmäily” aiheuttamaa energian siirtoa, eikä liikkumista yhdessä mekaanisena työnä.

Termodynamiikan pääsääntöjen varsinainen ”pihvi” on

ensimmäisessä ja toisessa pääsäännössä. Nämä löydettiin pitkällisen kokeellisen ja teoreettisen työn tuloksena 1800-luvun puolessa välissä. Kun TD1 ja TD2 oli ymmärretty, haettiin jälkikäteen muotoilla klassisen termodynamiikan teoria yhteinäiseksi ”aksiomaattiseksi” järjestelmäksi. Tällöin havaittiin, että erillisenä aksiomana täytyy mukaan ottaa myös ”nollas pääsääntö”, joka takaa, että lämpötila on hyvin määritelty ja yksikäsitteinen suure. Nollas pääsääntö arkikokemuksen valossa niin itsestäänselvä, että kaikista käytännön laskutehtävistä toki selvittää ilman sitäkin.

Nollas pääsääntö, lämpötila

Muistetaan: terminen tasapaino = ei lämmön siirtoa = sama T

Nollas pääsääntö TD0: Terminen tasapaino on transitiivista.

A on tasapainossa B :n kanssa ja B tasapainossa C :n kanssa $\Rightarrow A$ on tasapainossa C :n kanssa.

Toisin sanoen: $T_A = T_B$ ja $T_B = T_C \Rightarrow T_A = T_C$.

TD:ssä lämpötila määritellään lämpömittarilla, TD0:n avulla.

1. Rakennetaan lämpömittari, esim. elohopeaa lasiputkessa
2. A :n lämpötila mitataan saamalla mittari termiseen tasapainoon sen kanssa ja lukemalla asteikolta T_A .
3. Jos mittari on yhtä aikaa TP:ssä A :n ja C :n kanssa, on sekä
 - (a) A ja C samassa lämpötilassa (sama mittarilukema, sama T)
 - (b) TD0: A ja C termisessä tasapainossa
4. Tiedetään, kokeilematta, lämpötilan avulla, että A ja C termisessä tasapainossa. $\Rightarrow T$ hyödyllinen suure

Näin uusi, Newtonin mekaniikalle tuntematon käsite ”lämpötila” on saatu yhdistettyä aiemmin tunnettuun energian käsitteeseen. Yhteys menee siis siten, että lämpötila sama — terminen tasapaino — ei lämmön siirtoa — ei energian siirtoa — energian kautta yhteys Newtonin mekaniikan suureisiin. Nollas pääsääntö käsittelee ainoastaan tilannetta, jossa järjestelmät ovat tasapainossa, eli keskenään samassa lämpötilassa. Se ei siis anna mitään kaavaa lämpötilan numeeriselle arvolle tai mittayksikköä, kertoo vain, että tällainen suure on olemassa. Tässä vaiheessa olemme siis vapaita määrittelemään lämpötilan numeerisen arvon ja yksikön kuten haluamme, rakentamalla joku ”standardilämpömittari” ja piirtämällä siihen asteikon kuten haluamme. Tunnetuimpia tällaisia asteikkoja ovat Celsius- ja Fahrenheit-asteikot. Lämpötilan määritelmä esim. elohopeamittarin avulla ei vielä anna meille viitteitä siitä, että olisi olemassa absoluuttinen nollapiste.

Statistesessa mekaniikassa tullaan etenemään eri järjestyksessä, ja silloin tulee selväksi, että lämpötila on energian dimensioinen suure, jolla on hyvin määritelty nollapiste. Nollapisteestä ja energian dimensioista saadaan viitteitä rakentamalla termodynamiikan ideaalinen ”standardilämpömittari” käyttäen klassista ideaalikaasua.

Ideaalikaasu

Valaisevampi lämpötilan käsite saadaan *klassisesta ideaalikaasusta*.

Historiallisesti kokeelliset havainnot kaasulle:

Boyle $P \sim 1/V$ (T vakio)

Gay-Lussac $P \sim T$ (V vakio)

Charles $V \sim T$ (P vakio)

Nämä voidaan yhdistää *klassisen ideaalikaasun* tilanyhtälöksi

$$PV = Nk_B T \quad (2.1)$$

Yksiköistä

- Yllä N on kaasumolekyylien lukumäärä.
- Voidaan mitata lukumäärää mooleissa (1 mooli = N_A hiukkasta), jolloin moolimäärä $n = N/N_A$ ja $PV = \left[\frac{N}{N_A} \right] [N_A k_B] T = nRT$
- Boltzmannin vakio k_B ei ole varsinainen ”luonnonvakio”, vaan mittayksiköiden muunnoskerroin Kelvinin ja Joulen välillä. $\Rightarrow$ Voitaisiin ottaa T :n yksiköksi J tai eV, jolloin asetetaan $k_B \equiv 1$. (Tilanyhtälön yksiköt ovat energian, $[PV] = J$.)

Lisätietoa: Lisää yksiköistä

Kuten tullaan huomaamaan, Boltzmannin vakio k_B esiintyy vain ja ainoastaan kahdessa paikassa:

- Yhdistelmässä $k_B T$, jolla saadaan lämpötilasta energian dimensioinen suure
- Entropian määritelmässä

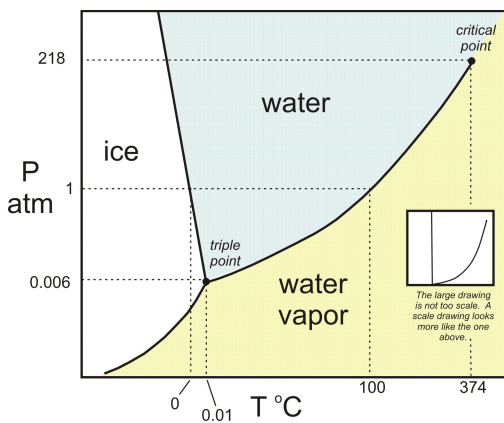
Koko luonnonvakion esiintyminen johtuu historiallisesta sattumuksesta eli siitä, että lämpötilan ja energian yhteyttä ei kunnolla ymmärretty, kun Celsius- ja Fahrenheit-asteikoiden käyttö vakiintui. Jos ennen lämpötilan keksimistä olisi tunnettu ideaalikaasun tilanyhtälö sekä tiedetty, kuinka monta molekyyliä on moolissa (tai grammassa) jotain kaasua, olisi voitu valita lämpötilan yksiköksi paineen ja tilavuuden yksiköiden tulo. SI-järjestelmässä tämä on Joule. Näin ei kuitenkaan käynyt, vaan lämpötilaa mitataan Celsius-asteissa tai Kelvineissä, jotka täytyy tarvittaessa muuttaa Jouleiksi muunnoskerroinella k_B . Luonnollisissa yksiköissä lämpötilan ja energian yksikkö on sama, k_B :tä ei tarvita ja entropia on dimensiota suure (tästä lisää myöhemmin).

Tämä on fysiikan kurssi, joten asiat esitetään hiukkasten lukumäärän N , eikä ainemäärän (moolimäärän), avulla. Tämä johtuu siitä, että haluamme kirjoittaa lukumäärät mielummin binääri- tai kymmenjärjestelmässä kuin $N_A = 6.02214179(30) \cdot 10^{23}$ -järjestelmässä. Tämä lainkaan väheksymättä kemistien linjakasta empiiristä asennetta heidän käyttäessään suurejärjestelmää, jossa ei ihan tarkkaan tiedetä, kuinka paljon on yhden atomin ainemäärä. Luonnontieteelliseen yleisivistykseen kuuluu kuitenkin tietää, että mooli tarkoittaa samaa kuin N_A hiukkasta. Samoin tarvittaessa on tietysti osattava laskea tehtäviä, joissa annetaan ainemäärä mooleissa tai grammoissa.

SI-yksikköjärjestelmää ollaan pikku hiljaa uudistamassa kohti vastaamaan yksiköiden määritelmiä luonnonvakioiden avulla, ks. *Arkhimedes-lehden juttu SI-yksiköistä*, http://www.arkhimedes.fi/pdf/Manninen_2_2012.pdf.

Ideaalikaasu lämpömittarina

$$PV = Nk_B T \quad (2.2)$$

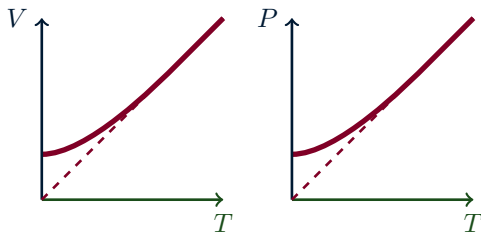


Kuva 2.1: Veden faasidiagramma

Ideaalikaasu lämpömittarina, absoluuttinen nollapiste

- Ideaalikaasun laajenemista voidaan käyttää hyväksi ja rakentaa kaasulämpömittari.
- Olennainen ero elohopea- tms. mittariin: asteikon nollakohta ei ole enää mielivaltainen, vaan kiinnitetty: $P \rightarrow 0$; V vakio tai $V \rightarrow 0$; P vakio. $\Rightarrow$ Olemassa *absoluuttinen nollapiste*
- Celsius- ja Fahrenheit-asteikot vaativat lämpömittarin kalibroimista kahdessa pisteessä. Esim Celsius: veden sulaminen 0°C ja höyrystyminen 100°C normaalipaineessa.
- Ideaalikaasu: $\exists$ absoluuttinen nolla $\Rightarrow$ Tarvitsee valita vain yksi kalibraatiopiste

Oikeasti fysikaalinen kaasu ei käyttäydy klassisen ideaalikaasun tavoin, kun $T \rightarrow 0$, vaan kvantti-ilmiöt tulevat tärkeiksi. Käytännössä täytyy siis tehdä mittauksia suuremmilla lämpötiloilla ja määrittellä nollapiste ekstrapolaationa.



Myöhemmin kurssilla: Kaasu matalilla lämpötiloilla

Ideaalikaasun mahdottomuuteen pienellä lämpötilalla palataan myöhemmin (ks. s. 21), ja varsinaisia kvanttikaasuja pienellä T :llä käsitellään kurssin B-osassa.

SI-järjestelmässä lämpötilan yksikkö on tunnetusti *Kelvin* (lyhenne K, huom merkintä $x^\circ\text{C}$, mutta $y\text{K}$). Nykyisin se määritellään vielä veden kolmoispuheen avulla, jonka lämpötila on tasan 273,16K. Kelvinin yhteys luonnollisempiin energian yksiköihin saadaan Boltzmannin vakion k_B arvosta

- $k_B = 1.380 \times 10^{-23} \text{J/K} \Rightarrow 1\text{K} = 1.380 \times 10^{-23} \text{J}$
- $k_B = 8.617 \times 10^{-5} \text{eV/K} \Rightarrow 1\text{K} = 8.617 \times 10^{-5} \text{eV}$

Ennen kuin päästään termodynamiikan ensimmäiseen pääsääntöön, esitellään vielä hiukan lisää terminologiaa.

Tilamuuttujat, funktiot, yhtälöt

Tilamuuttujat *Valitut* riippumattomat TD muuttujat, määräävät makrotilan.

Tilanfunktio TD suureet, jotka riippuvat vain makrotilasta (eli tilamuuttujista)

Tilanyhtälö Tilanmuuttujien keskinäinen riippuvuus, esim. ideaalikaasu $PV = Nk_B T$

Muuttujien valinta

- Tarkastelemme alkuvaiheessa (E, V, N) -systeemiä, eli tilamuuttujat ovat energia, tilavuus ja hiukkasten määrä.
- Muut, kuten P, T voidaan sitten ratkaista tilanyhtälöistä. Esim 1-atomiselle ideaalikaasulle

$$- E = \frac{3}{2} Nk_B T \Rightarrow T = E / (\frac{3}{2} Nk_B) \text{ (Joulen laki)}$$

$$- P = Nk_B T / V$$

Systeemiä kuvaa siis paljon erilaisia makroskooppisia eli termodynaamisia muuttujia. Kaikki näistä eivät suinkaan ole riippumattomia, vaan niiden välillä vallitsee *tilanyhtälöitä*, jotka voidaan joko laskea mikroskooppisesta kuvauksesta tai määrittää kokeellisesti. Muutamia esimerkkejä ideaalikaasun lisäksi ovat:

- Van der Waals-kaasu $(P + a \frac{N^2}{V^2})(V - bN) = Nk_B T$
- Kiinteä kappale $V = V_0(1 + \alpha T - \kappa P)$
- Viriaalikehitelmä: tilanyhtälö tiheyden potenssisarjana:
 $P = k_B T(\rho + a_2(T)\rho^2 + \dots)$

Voidaan valita, mitkä otetaan riippumattomiksi muuttujiksi (tässä vaiheessa kaasulle energia, tilavuus ja hiukkasten lukumäärä). Muut voidaan sitten ratkaista tilanyhtälöstä. Yksimolekyylliselle kaasulle (eli siis ei sekoitukselle) kolme muuttujaa riittää kuvaamaan tilan täydellisesti. Kaasun tapaukselle (V, N) on luonteva valinta, koska vastaava vastaava mikroskooppinen teoria (kvanttimekaaninen hiukkanen laatikossa) ratkaistaan nimenomaan niin, että kiinnitetään V ja N . Halutaan aloittaa yksinkertaisimasta tapauksesta eli järjestelmästä, joka ei vuorovaikuta ympäristön kanssa mitenkään. Tällöin energian tiedetään säilyvän, joten se kannattaa valita tunnetuksi muuttujaksi ja lähteä sitten laskemaan painetta, lämpötilaa jne., jotka eivät suoraan esiinny parametreina "hiukkanen laatikossa"-probleemassa.

Lisätietoa: Hysteresis

Yksi keskeinen piirre tilanmuuttujassa on, että sen arvo riippuu vain järjestelmän hetkellisestä (ulkoa asetettujen olosuhteiden määräämästä) tilasta, ei historiasta (eli siitä, kuinka tähän tilaan on päädytty). Joskus tilanyhtälö ei riitä, vaan esiintyy *hysteresis-ilmiö* (riippuvuus historiasta). Tuttu esimerkki on esimerkiksi kestopagneetti. Idealisella paramagneetilla (näille rakennetaan yksinkertainen mikroskooppinen malli hieman myöhemmin luvussa 3.3) esimerkiksi magnetoituma on tilamuuttuja, ja riippuu vain ulkoisesta magneettikentästä ja lämpötilasta. Kestomagneetilla sen sijaan esiintyy hysteresistä; itse asiassa sitä enemmän, mitä parempi kestopagneetti aine on. Eli jos magneetti on ensin lämmitetty ja sitten jäädytetty ulkoisessa magneettikentässä, se jää magnetisoituneeksi, kun ulkoinen kenttä sammutetaan. Jos taas ulkoinen kenttä on poissa päältä jäädytyksen aikana,

ei kestopagnetismia jää. Loopputilassa (kylmä, ei ulkoista magneettikenttää) magnetoituma siis riippuu historiasta (oliko ulkoinen kenttä voimassa jäädytyksen aikana).

Toinen esimerkki hysteresiksestä on metallilangan venyminen. Tässä relevantit ulkoiset muuttujat ova lämpötila ja ulkoinen venyttävä voima. Pienillä venyttävillä voimilla venymä on verrannollinen voimaan (kuten harmonisella oskillaattorilla). Jos venytetään tarpeeksi, voi lanka ”venähtää”, eikä enää palaa alkuperäiseen pituuteensa, vaikka venyttävä voima poistetaan. Langan pituus ei siis riipu pelkästään venyttävästä voimasta vaan historiasta; siitä, miten sitä on aikaisemmin venytetty ja vanuteltu.

Seuraavaksi tarkastellaan sitä, kuinka järjestelmä muuttuu. Termodynamiikka käsittelee mieluiten vain tasapainotiloja, mikä rajoittaa järjestelmän muutoksen käsittelyä. Helpointa on käsitellä prosesseja, jotka ovat tarpeeksi hitaita, niin että pystytään termodynaamisessa tasapainossa.

Prosessit

Reversiibeli prosessi: järjestelmä koko prosessin ajan TDTP:ssä.

- Oltava hidas relaksaatioaikaan verrattuna
- Tilanyhtälö voimassa koko ajan

Irreversiibeli ei reversiibeli (Esim. liian nopeasti, hystereesiä jne.)

Spontaani ilman ulkoisten olosuhteiden muutosta (kohti tasapainoa; tasapainossa ei spontaaneja prosesseja.)

Mikä pidetään vakiona: terminologiaa

Isotermien vakiolämpötilassa

Isobaarin vakiopaineessa

Isokoorinen vakiotilavuudessa

Adiabaattinen eli isentrooppinen: lämpöä ei siirry eli entropia vakio

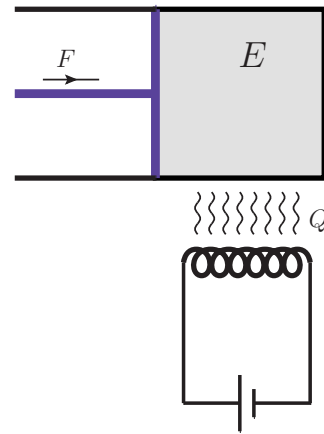
Myöhemmin kursilla: Entropia ja lämpö

Tässä hieman ennakoidaan entropian määritelmää, luku 2.5. Tässä yhteydessä entropian muutos kannattaa ajatella lämmön johtumisena.

2.2 I pääsääntö

Energian säilyminen

Systeemiin voidaan siirtää energiaa tekemällä työtä tai lämmittämällä. Energian on säilyttävä.



TD1, I pääsääntö: energian säilyminen

Systeemin energian infinitesimaalinen muutos on summa systeemiin tehdystä työstä δW ja siihen johdetusta lämmöstä δQ

$$dE = \delta W + \delta Q \quad (2.3)$$

Huom etumerkit:

- $\delta W > 0$: ympäristö tekee työtä eli luovuttaa energiaa järjestelmälle
- $\delta W < 0$: järjestelmä luovuttaa energiaa eli tekee työtä

Tässä d :llä merkitään tilanmuuttujan differentiaalia, kun taas merkintä δ viittaa sellaiseen suureen infinitesimaaliseen muutokseen, joka ei ole tilanmuuttuja. Seuraavassa yritetään tarkentaa tätä eroa hieman.

Epätavallista tässä ei siis ole se, että energia säilyy, vaan se, että myös *lämpö on energian siirtoa*. Toisin sanoen lämpöä voidaan mitata jouleina, ja esimerkiksi kitkavoimia vastaan tehty mekaaninen työ lämmittää kappaleita, jotka kitkan kokevat. Nimenomaan lämmön siirtoa kvantifioivat kokeet ja lämmön ja mekaniikan energian yhdistäminen olivat James Prescott Joulen merkittävät saavutukset (1840-luvulla) ja johtivat sittemmin energian yksikön nimeämiseen hänen mukaansa. Joule mittasi eri keinoilla, minkä suuruinen mekaaninen työ (Newton-metriä) tarvitaan nostamaan annetun vesimäärän lämpötilaa (lämpökapasiteetti kertaa lämpötilan muutos). Jos TD1 hyväksytään tunnetuksi, vastaavaa koetta nykyään pidettäisiin veden lämpökapasiteetin mittaussena. Joulen aikaan sen sijaan voitiin ajatella, että on kaksi a priori erillistä suuretta: mekaaninen energia (yksikkö newtonmetri tai vastaava) ja veden lämpötilan muutosta vastaava lämpö (yksikkö kalori). Joulen tulokset osoittavat, että newtonmetrin ja kalorin suhde on vakio eikä riipu mistään muista olosuhteista; toisin sanoen kyseessä on sama suure eli energia mitattuna eri yksiköissä.

Nyt on tarkennettava vielä lämmön käsitettä; *lämpö* ei nimittäin ole tilanmuuttuja samalla tavalla kuin energia. Tämän selkeyttämiseksi tarkastellaan yksinkertaista koejärjestelyä, jossa sähkövastuksella (tunnettu jännite ja virta) lämmitetään nestettä (systeemi). Huomautettakoon ensin, että tässä sähkövastuksen kuluttama teho voitaisiin muuttaa myös mekaaniseksi tehoksi sähkömoottorilla, joten voidaan pitää sähkötehoa ja mekaanista tehoa ekvivalentteina. Verrataan kahta hieman erilaista koejärjestelyä:

1. Sekä vastus että lämmitettävä neste ovat eristetyssä säiliössä, jossa niiden välissä on ilmaa tarpeeksi lämmön

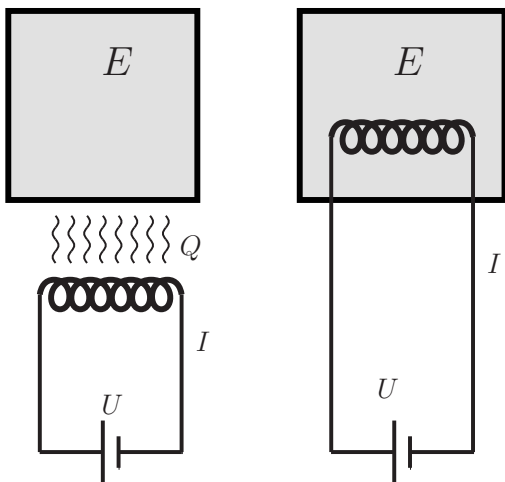
johtumiseen, mutta kuitenkin niin, että tämän ilman lämpökapasiteetti on mitättömän pieni. Nyt siis tarkasteltavana systeeminä pidetään nestettä, ja se lämpiää ilman välityksellä siihen johtuvasta *lämmöstä*.

2. Vastus on lämmitettävän nesteen sisällä. Nyt siis pidämme sähkövastusta osana tarkasteltavaa järjestelmää, johon siis ei johdu mistään lämpöä. Sen sijaan järjestelmä on nyt sähköverkossa toimiva kone, joka vie sähkötehoa, eli *työtä*.

Energia on tilamuuttuja

$$dE = \delta W + \delta Q$$

- Järjestelmän *sisäenergia* E on tilamuuttuja, notaatio dE
- W ja Q ovat erillisiä suureita energian *siirrossa*, mutta eivät erillisiä tilamuuttujia $\Rightarrow$ notaatio δW



$$\Delta E = \Delta Q = UI \Delta t$$

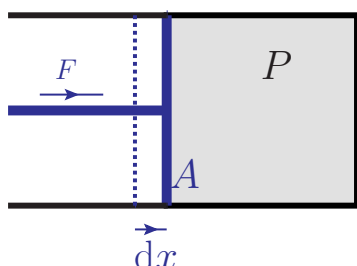
(Myös sähkötyö on työtä $\Rightarrow$ sama energia voitaisiin sähkömoottorilla muuttaa mekaaniseksi työksi.)

Prosessin jälkeen järjestelmä ei "muista" kumpaa sai: työtä vai lämpöä.

On suhteellisen selvää, että tämän prosessin jälkeen järjestelmä on samassa tilassa; nesteen energia on kasvanut määrällä ΔE , mikä näkyy sen lämpötilan nousuna. Sen sijaan ei ole olemassa tilanmuuttujia "lämpö" tai "työ", jotka olisivat erikseen varastoituneet järjestelmään. On vain tilanmuuttuja energia, joka voi muuttua lämmön tai työn kautta.

Seuraavaksi tarkastelemme työtä tyypillisessä termodynamiikan sovelluksessa eli kaasun puristamisessa. Tällä havainnollistamme reversiibelin ja irreversiibelin prosessin eroa.

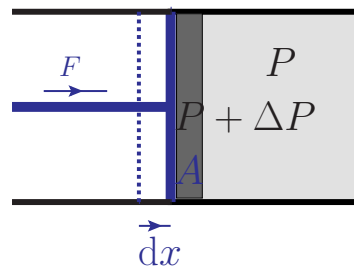
Reversiibeli työ



Työ reversiibelissä prosessissa

Työnnetään mäntää voimalla $F = PA$ matka dx
 $\Rightarrow$ työ $\delta W = F dx = P A dx = -P dV$

$$\delta W^{\text{rev.}} = -P dV \quad (2.4)$$



Työ irreversiibelissä prosessissa

Systeemi ei ehdi tasapainottua, männän takana ylipaine $P + \Delta P$

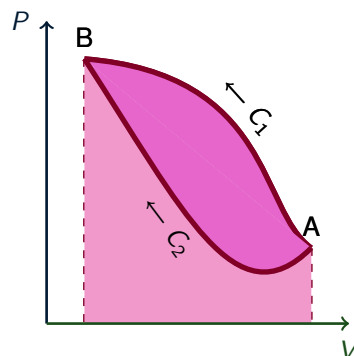
$$\delta W^{\text{irr.}} > -P dV \quad (2.5)$$

Olennaista tässä on siis se, että reversiibelissä prosessissa kaasu on termodynaamisessa tasapainossa koko puristuksen ajan. Yksi osa tasapainoa on se, että paine kaikissa kaasun osissa on sama. Irreversiibelissä tapauksessa taas samassa puristuksessa tehtävä työ on suurempi, ja kaasun energia kasvaa enemmän. Paine-eron tasaannuttua kaasun lämpötila on siis irreversiibelissä tapauksessa suurempi kuin reversiibelissä. Tämän tasapainottumisen tulkintaan palataan toisen pääsäännön yhteydessä.

2.3 Kaasu (V, P)-tasossa

Käytännön sovelluksia varten tarkastellaan hieman tarkemmin kaasujen (reversiibeliin) puristumiseen ja laajenemiseen liittyviä laskuja.

Kaasun puristaminen, työ, lämpö, sisäenergia



Reversiibeli puristus A:sta B:hen, tehty työ

$$W = \int_A^B \delta W = - \int_A^B dV P = \int_B^A dV P \quad (2.6)$$

(= pinta-ala käyrän alla)

Työ riippuu polusta, $W_1 > W_2$.

E tilanfunktio $\Rightarrow$ muutos ei riipu polusta

$$\Delta E_1 = \Delta E_2 = E_B - E_A \quad (2.7)$$

$$\text{TD1: } \Delta E = W + Q \Rightarrow Q = \Delta E - W.$$

$W_1 > W_2 \Rightarrow Q_1 < Q_2$, siirtyvä lämpö riippuu tiestä, ei tilanfunktio.

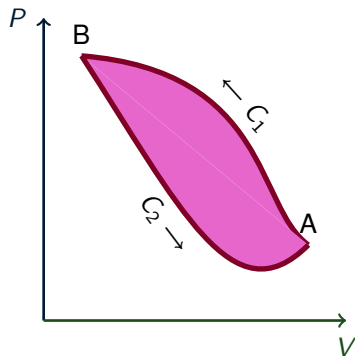
Etumerkkimuistutus

- $dV < 0 \Rightarrow W > 0$. Kaasuun tehdään työtä (puristetaan)
- Toiseen suuntaan: $dV > 0 \Rightarrow W < 0$ Kaasu tekee työtä (laajetessaan)

Nyt siis on muistettava, että kun lasketaan työtä integroimalla painetta tilavuuden suhteen, on P tilavuuden V funktio. Yksiatomisen ideaalikaasun energia riippuu vain lämpötilasta Joulen lain $E = \frac{3}{2}NT$ mukaisesti. Tehty työ on siis erilainen puristaessa esimerkiksi eristettyä kaasua (jolloin työnä kaasulle annettu energia nostaa sen lämpötilaa) ja vakio lämpötilassa (jolloin työnä annettu energia samalla poistuu kaasusta lämpönä, jotta kaasun energia ja lämpötila voisivat pysyä samana).

Tarkennettakoon vielä, että $dW = -P dV$ pätee *kaikille kaasuille*, reversiibelissä eli tarpeeksi hitaassa prosessissa. Paineen riippuvuus tilavuudesta ja lämpötilasta $P(V, T)$, eli integroitava funktio, on reaalikaasuille erilainen, riippuen tilanyhtälöstä ja siitä, siirtyykö prosessin aikana lämpöä.

Syklinen prosessi



Kiertoprosessi A:sta B:hen reittiä 1, takaisin reittiä 2. Tehty työ

$$W = \int_{C_1+C_2} dW \quad (2.8)$$

$$= - \int_{C_1} dV P - \int_{C_2} dV P \quad (2.9)$$

$$= \int_B^A dV (P_1 - P_2) \quad (2.10)$$

(= pinta-ala renkaan sisällä)

Koko kierrossa $\Delta E = 0 \Rightarrow Q = -W$.

Etumerkit

- Tässä tapauksessa $W > 0$, $Q < 0$, eli järjestelmään tehdään työtä ja se luovuttaa lämpöä: kone muuttaa työtä lämmöksi.
- Moottorissa sykli myötäpäivään, jolloin kone muuttaa lämpöä työksi.

Sykliset prosessit ovat tärkeitä sovellusten kannalta. *Konetta* vastaa aina syklinen prosessi; termodynamiikan sovelluksissa kone ei saa millään tavalla "kulua", vaan sen on jossain vaiheessa prosessia palattava alkutilaansa, eli myöskin samaan energi-

aan. Syklin eri vaiheissa kone ottaa vastaan ja luovuttaa energiaa työnä ja lämpönä, eli voi muuttaa lämpöä työksi tai päinvastoin; energiaa ei kuitenkaan synny eikä katoa.

Ideaalikaasun tilanyhtälö on sen verran yksinkertainen, että perusprosessit on mahdollista laskea täysin läpi. Tarkastellaan tärkeimpiä ideaalikaasun prosesseja. Muistetaan siis termi *adiabaattinen*= eristyksissä tapahtuva, eli ei lämmön johtumista.

Esimerkki: ideaalikaasun isoterminen laajeneminen

Tyypillisiä ideaalikaasun

laajenemis/kokoonpuristumisprosesseja:

- Isoterminen ($dT = 0$) laajeneminen / kokoonpuristuminen
- Adiabaattinen ($dQ = 0$) laajeneminen / kokoonpuristuminen
- Käytännössä usein lämmön johtuminen on hidasta, "nopeat" prosessit ovat $\approx$ adiabaattisia. Esim. ääniaalto: värähtelyliike, jossa ilma puristuu ja laajenee $\sim$ adiabaattisesti.

Isoterminen laajeneminen

$$PV = Nk_B T = \text{vakio} \Rightarrow P = \frac{Nk_B T}{V} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} W_{0 \rightarrow 1} &= - \int_{V_0}^{V_1} dV P(V) \\ &= -Nk_B T \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = Nk_B T \ln \frac{V_0}{V_1} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Ideaalikaasulle energia riippuu vain hiukasmäärästä ja lämpötilasta (ei paineesta/tilavuudesta) eli $E = E(N, T) \Rightarrow$ isotermissä prosessissa $dE = 0$ ja $dQ = -dW$

Esimerkki: ideaalikaasun adiabaattinen laajeneminen

Adiabaattinen laajeneminen

$$dQ = 0 \Rightarrow -P dV \stackrel{\text{TD1}}{=} dE = d\left(\frac{3}{2}PV\right) \quad (2.13)$$

$$= \frac{3}{2}(P dV + V dP) \quad (2.14)$$

$$\Rightarrow -\frac{5}{3} \frac{dV}{V} = \frac{dP}{P} \quad (2.15)$$

$$\Rightarrow -\frac{5}{3} \ln \frac{V}{V_0} = \ln \frac{P}{P_0} \quad (2.16)$$

$$\Rightarrow PV^{5/3} = P_0 V_0^{5/3} \quad (2.17)$$

Ns. *adiabaattinen tilanyhtälö* $PV^{5/3} = \text{vakio}$
Nyt

$$Nk_B T = PV = PV^{5/3}/V^{2/3} \Rightarrow T \sim \frac{1}{V^{2/3}} \quad (2.18)$$

- Puristettaessa ($V \searrow$) adiabaattisesti P nousee nopeammin kuin isotermissä prosessissa.
- Syy: nyt lämpöä ei johdu pois $\Rightarrow T$ nousee, mikä itsessään nostaa painetta.

Tässä ”adiabaattinen” tilanyhtälön johdossa siis käytettiin energian riippuvuutta lämpötilasta $E = \frac{3}{2}Nk_B T$, joka pätee yksiatomiselle ideaalikaasulle, jolle kaikki energia on varastoitunut kaasun atomien liike-energiaan. Yleisemmässä tapauksessa voidaan kirjoittaa $E = \alpha NT$, missä kaksiatomiselle kaasulle $\alpha = \frac{5}{2}$ ja monimutkaisemmille molekyyille $\alpha = 3$. Tarpeeksi alhaisissa lämpötiloissa lämpöenergia ei riitä pyörimisliikkeen energiatilojen virittämiseen, jolloin moniatomisellakin kaasulla palataan $\alpha = \frac{3}{2}$:aan. Tarpeeksi suurilla lämpötiloilla taas molekyylien värähtelyliikkeen energiatilat alkavat virittyä, ja α on suurempi. Paineen ja tilavuuden välisen yhteyden johtaminen yleisellä α :lla on tämän perusteella helppo harjoitustehtävä.

2.4 Responssifunktiot

Termodynamiikan yleisten lakien lisäksi tietenkin eri tutkittavilla aineilla on erilaiset ominaisuutensa. Näitä kuvataan tilanyhtälöllä, jotka sitovat ainetta kuvaavat termodynaamiset muuttujat toisiinsa. Käytännössä ei kuitenkaan voida yhdellä ainoalla koejärjestelyllä ”mitata tilanyhtälöä”, vaan tutkitaan kerrallaan aineen ominaisuuksien muutosta, kun ulkoisissa olosuhteissa muutetaan yhtä muuttujaa kerrallaan. Tällöin ollaan mittaamassa systeemin vastefunktiota.

Responssifunktiot

Vastefunktio eli responssifunktio

- Kuvaa järjestelmän vastetta ulkoisten parametrien muutoksiin.
- Määritellään käytännössä tilanfunktion osittaisderivaattana
- Riippumattomia tilanmuuttujia on monta (tällä kursilla tyypillisesti 3) $\Rightarrow$ määriteltävä, mitkä tilanmuuttujat/funktiot pidetään vakiona.

(Oletetaan koko ajan reversiibeliys ja N =vakio)

Esimerkkejä: Huom! notaatio $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$ alaindeksisuure vakiona derivoitaessa.

Lämpökapasiteetti vakiotilavuudessa $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}$
tai vakioaineessa $C_P = \left(\frac{\partial(E+PV)}{\partial T}\right)_{P,N}$

Kokoonpuristuvuus isoterminen $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$
tai adiabaattinen $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S,N}$ (S = entropia vakio $\Rightarrow$ adiabaattinen, palataan tähän)

Lämpölaajenemiskerroin vakioaineessa
 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$

Tarkastellaan näitä muutamaa esimerkkiä hieman tarkemmin. Lämpökapasiteetin käsite on tuttu jo aiemmilta kursseilta. Halutaan kuitenkin määritellä lämpökapasiteetti tilanmuuttujien avulla (koska se selvästikin riippuu vain järjestelmän senhetkisestä tilasta), ja lämpö ei sellainen ole. Joudumme myös olemaan hieman tarkempia ja spesifioimaan, millä tavalla järjestelmää lämmitetään. Yksinkertaisin tapaus on lämmittäminen vakiotilavuudessa, koska tällöin energia muuttuu vain lämmön siirrolla.

Lämpökapasiteetti

- Totuttu: lämpökapasiteetti on ”lämmitysenergia/lämpötilan muutos”.
- Lämpö Q ei ole tilanmuuttujaa, joten tämä ei riitä hyväksi termodynaamiseksi määritelmäksi (Q ei ole hyvin määritelty järjestelmän ominaisuus).
- Sen sijaan vakiotilavuudessa $dQ \stackrel{dV=0}{=} dE$, joten määritellään

Lämpökapasiteetti vakiotilavuudessa

on sisäenergian muutos (vaste) lämpötilan (ulkoinen parametri) muuttuessa, olettaen että järjestelmä pidetään vakiotilavuudessa.

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \quad \text{eli} \quad \overbrace{dQ}^{\text{syst. vaste}} \stackrel{dV=0}{=} dE = C_V \overbrace{dT}^{\text{ulk. muutos}} \quad (2.19)$$

Lämpökapasiteetti vakioaineessa

Jos nyt sähkövastuksella lämmitetään huoneilmaa, voidaananko käyttää C_V :tä lämpötilan laskemiseen? Ei, huoneilmassa P vakio, ja kaasua laajenee lämmitessään. (Myös kiinteät, nesteet, mutta paljon vähemmän.)

Lämpökapasiteetti vakioaineessa

Laajeneminen vaatii energiaa ($P dV$) $\Rightarrow$ vakioaineessa lämpötilan nostoon vaaditaan enemmän energiaa kuin vakiotilavuudessa. Isobaariselle prosessille määritellään lämpökapasiteetti vakioaineessa C_P :

$$C_P dT = dQ \stackrel{dP=0}{=} dE + P dV \\ \Rightarrow C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,N} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}, \quad (2.20)$$

joka kertoo tarvittavan lämmön määrän lämpötilan nostamiseksi vakioaineessa.

Lasketaan havainnollistamisen vuoksi nämä lämpökapasiteetit ideaalikaasulle. Tässä siis tarvitaan kaksi tilanyhtälöä, yleisesti ”tilanyhtälöksi” kutsuttu $PV = Nk_B T$ ja energia $E = \alpha Nk_B T$, missä yksiatomiselle kaasulle $\alpha = 3/2$. Jos pidetään N vakiona, on meillä siis 4 termodynaamista muuttujaa: E, T, P, V ja kaksi tilanyhtälöä, joten vain kaksi muuttujaa on riippumattomia. Täten siis voidaan ajatella energiaa kahden muuttujan funktioksi $E(T, V)$ tai $E(T, P)$ derivoidessa lämpötilan suhteen. Ideaalikaasulle siis derivaatat $(\partial E/\partial T)_{N,P}$ ja $(\partial E/\partial T)_{N,V}$ ovat samoja, reaali-kaasulle ei välttämättä.

Ideaali-kaasun lämpökapasiteetti

Sisäenergia riippuu vain T :stä (ei V :stä eikä P :stä).

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,N} = \frac{3}{2} N k_B \quad (2.21)$$

$$V(P, T, N) = \frac{N k_B T}{P}$$

$$\Rightarrow P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} = N k_B \quad (2.22)$$

Sijoittamalla nämä määritelmiin saadaan

Ideaalikaasun lämpökapasiteetit

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \quad C_P = \left(\frac{3}{2} + 1 \right) N k_B = \frac{5}{2} N k_B \quad (2.23)$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} \quad (2.24)$$

Tämä on "adiabaattisessa tilanyhtälössä" $PV^\gamma = \text{vakio}$ esiintyvä eksponentti.

Tämä siis yksiatomiselle kaasulle, moniatomiselle $\frac{3}{2}$:n tilalla voi olla muu luku.

Monesti termodynamiikan kursseilla hukutaan täydellisesti osittaisderivaattojen suohon. Yritämme tällä kurssilla välttää tätä, mutta jonkinlaista tottumista notaatiohin kuitenkin vaaditaan. Ehkä vaikeinta hahmottaa on se, että samat termodynaamiset muuttujat ovat välillä muuttujia, joiden suhteen derivoidaan, välillä taas funktiota, joita derivoidaan.

Jos tarkastellaan yksikomponenttista kaasua (eli ei sekoitusta), ja pidetään hiukkasten lukumäärä vakiona, on vapaita, riippumattomia muuttujia kaksi (kuten yllä havaittiin). Näihin tapauksiin voidaan soveltaa seuraavia relaatioita, joissa siis voisi olla esim. $x \rightarrow V, y \rightarrow P, T \rightarrow z$ ja $w \rightarrow E$.

Osittaisderivaattaharjoituksia

Osittaisderivaattapyöritystä

Johdetaan relaatiota esim. responssifunktioiden välille.

Esimerkkejä: oletetaan riippumattomat muuttujat x ja y , sekä $z(x, y), w(x, y)$.

$$\bullet \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right]^{-1} \quad (2.25)$$

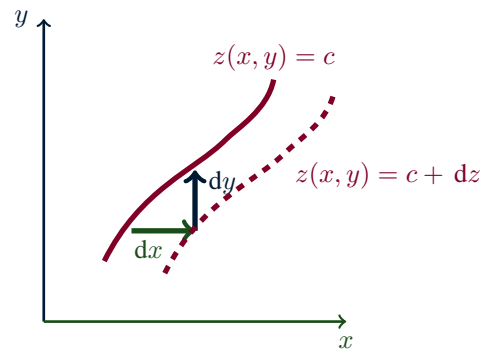
Perustelu: ehto $z = \text{vakio}$ kiinnittää käyrän x, y -tasossa, jolloin yhden muuttujan funktio $y(x)$ tai $x(y)$. Samoin $x(w(y))$:

$$\bullet \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z \quad (2.26)$$

$$\bullet \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \quad (2.27)$$

Lasketaan $dz(x, y)$ dx :n ja dy :n avulla.

Viimeisimmän relaation fyysikkoperustelu pohjautuu seuraavaan kuvaan:



Tarkastellaan käyrää $z(x, y) = c$ (vakio), joka siis on yksiulotteinen käyrä x, y -tasossa. Siirrytään tältä käyrältä dx verran oikealle, jolloin, samalla y :llä, z :n uusi arvo (katkoviivalla) on

$$c + dz = c + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx \quad (2.28)$$

Siirrytään nyt dy :n verran ylöspäin, ja *valitaan* dy siten, että palataan alkuperäiselle käyrälle, eli z :n muutos on $-dz$. Ollaan siis taas alkuperäiselle käyrällä, jolla z :n arvo on

$$c = c + dz - dz = c + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (2.29)$$

Mutta koska nyt palattiin alkuperäiselle käyrälle $z = c$, on koordinaattimuutosten dy ja dx suhde yhtälön $z(x, y) = c$ määrittämän käyrän $y(x)$ derivaatta eli

$$\frac{dy}{dx} = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z. \quad (2.30)$$

Yhdistämällä (2.30) ja (2.29) saadaan haluttu kaava (2.27).

Näitä relaatioita harjoitellaan lisää luvussa 4 (TD potentiaalit).

2.5 II pääsääntö

Termodynamiikan toisen pääsäännön voi esittää monessa ekvivalentissa muodossa, joita luettelemme hetken päästä. Nykyään se esitetään yleensä "entropian kasvun" lakina. Yksi, historiallista hieman formaalimpi, tapa lähestyä toista pääsääntöä on lähteä liikkeelle entropian käsitteestä. Miksi tarvitsemme uuden termodynaamisen suureen?

Uusi tilanmuuttuja

- TD1:ssä esiintyvistä differentiaaleista δQ ja δW esitimme *reversiibeille* prosesseille työn tilanmuuttujien avulla: $-P dV$.
- Miten voisi tehdä saman lämmölle? Tarvitaan uusi TD suure S , joka
 - Kuvaa atomaarisen tason "epäjärjestystä" eli lämpöliikettä
 - On ekstensiivinen (kuten V)
 - On tilanfunktio, eli $S(E, V, N)$

Tämä epäjärjestyksen mitta S on nimeltään "entropia".

- S kasvaa, kun järjestelmään johdetaan lämpöä: $\delta Q \sim dS$. Mikä on verrannollisuuskerroin? Yritetään arvailla.

- Liittyy lämpöön $\Rightarrow$ mukana T . Kvanttimikrotilat:
- T pieni $\Rightarrow$ melkein kaikki hiukkaset perustilalla. Pieni lämpö saa aikaan suuren epäjärjestyksen lisäyksen.
- T iso $\Rightarrow$ epäjärjestys on valmiiksi suuri. Lisätty lämpö ei muuta paljoa.

Yksinkertaisin yritys on itse asiassa oikea:

$$dS \stackrel{\text{rev.}}{=} \frac{\delta Q}{T} \quad (2.31)$$

Tämä ei ollut johto

- TD:ssä entropian käsite pitkällisen prosessin tulos
- SM:ssä määritellään ensin S , vasta sen avulla T

Kirjallisuudessa esiintyy tässä yhteydessä termi ”integraiva tekijä”. Matemaattisten menetelmien kurssilta muistetaan (?), että integraiva tekijä on funktio, jolla kerrottuna differentiaaliyhtälö saadaan kirjoitettua eksaktiksi differentiaaliksi. Tässä yhteydessä $1/T$ on integraiva tekijä: sillä kertominen tekee δQ :sta tilanmuuttujan differentiaaliksi dS .

Entropia ensimmäisessä pääsäännössä

TD1 reversiibelille prosessille

Yleisessä tapauksessa myös hiukkasluku muuttuu, ja ensimmäinen pääsääntö esitetään yleensä muodossa:

$$dE = T dS - P dV + \mu dN \quad (2.32)$$

Irreversiibeli muutos

(Palataan taas tilanteeseen $dN = 0$)

$$dE = \delta W + \delta Q \quad \text{aina, energia säilyy} \quad (2.33)$$

$$dE = T dS - P dV \quad \text{aina, tilanmuuttujien välinen relaatio ei riipu tiestä} \quad (2.34)$$

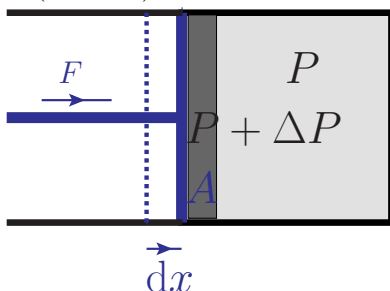
$$\delta W > -P dV \quad \text{irreversiibeli} \quad (2.35)$$

Näistä seuraa, että irreversiibelissä prosessissa

$$\delta Q < T dS \quad (2.36)$$

Kannattaa ajatella näin: reversiibelissä prosessissa entropia muuttuu *vähiten*

Palataan hetkeksi kaasun irreversiibeliin puristukseen, jossa siis syntyy männän taakse ylipaine, joka johtaa siihen, että $dE = \delta W = -(P + \Delta P) dV > -P dV$:



Samaan lopputulokseen päästäisiin reversiibelillä puristuksella siten, että ensin puristetaan: $\delta W = -P dV$ ja siten

lämmitetään määrä $\delta Q = -\Delta P dV$, eli yhteensä taas $dE = -(P + \Delta P) dV$. Irreversiibelissä puristuksessa tehty ylimääräinen työ saa siis aikaan saman lopputuloksen kuin järjestelmän lämmittäminen. Voidaan siis tulkita niin, että irreversiibelissä puristuksessa puristusvaiheen jälkeinen ylipaineen tasapainottuminen lämmittää järjestelmää, eli kasvattaa sen entropiaa. Tämä yleistyy luontevasti: siirtyminen kohti epätasapainotilasta kohti tasapainoa kasvattaa entropiaa. Samoin käy lämpötilaerojen tasapainottumisessa, jota tarkastelemme seuraavaksi.

Lämmön siirtyminen, johdatusta toiseen pääsääntöön

Tarkastellaan järjestelmiä: kuuma T_h ja kylmä T_c , välillä johtuu lämpöä.

- Arkikokemus: Kuuma kappale jäähtyy, kylmä lämpenee.
 - Kaavana $\delta Q_h = -\delta Q$; $\delta Q_c = \delta Q > 0$
 - Entropian avulla $T_h dS_h = -\delta Q$; $T_c dS_c = \delta Q$
 - Yhteenlaskettu entropia
- $$dS = dS_h + dS_c = \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) \delta Q > 0$$
- Vaihdetaan kuuma $\Leftrightarrow$ kylmä: edelleen $dS > 0$.
 - Terminen tasapaino: $T_c = T_h \Rightarrow dS = 0$

Havaitaan: kokonaisentropia kasvaa, paitsi tasapainossa se ei muutu.

Muistetaan myös

Reversiibeli prosessi järjestelmä koko ajan tasapainossa

Irreversiibeli prosessi entropia kasvaa enemmän kuin reversiibelissä

Taas päädyttiin samaa lopputulokseen: siirtyminen kohti tasapainotilaa (ja spontaanisti tapahtuva muutos kulkee aina kohti tasapainoa) kasvattaa entropiaa. Olemme nyt valmiit yleistämään nämä havainnot toiseksi pääsäännöksi.

TD2

Termodynamiikan toinen pääsääntö

- Järjestelmän ja ympäristön kokonaisentropia ei voi pienentyä $\frac{dS_{\text{tot}}}{dt} \geq 0$
- Yhtäsuuruus toteutuu vain reversiibelissä prosessissa

$\Rightarrow$ Tasapainotila on suurimman entropian tila
Huom! *Kokonaisentropia*, järjestelmä + ympäristö.

Filosofointia

- Newtonin mekaniikan maailmankuvalle outo tulos: mikroskooppiset lait eivät anna ajalle suuntaa. (Newtonin mekaniikka determinististä, voidaan kääntää maailmankaikkeus menemään taaksepäin.)

- Myöskin kvanttimekaniikassa dynamiikka on determinististä — mutta epätarkkuusperiaatteesta saadaan vihje: aaltofunktiota ei voida mitata.
- Kysymys ei olekaan liikelaista vaan *tiedosta*. Entropia mittaa ”epätietoisuutta” mikrotilasta. Alussa mikrotilaa ei tunneta tarkasti; ajan kuluessa epätietoisuus lisääntyy.

2.6 Entropia, sovelluksia

Toisen pääsäännön merkitys käytännön elämässä on suuri, se tulee vastaan tavalla tai toisella lähes kaikessa ”energian tuotannossa”. Energia tietysti säilyy, joten sitä ei voida ”tuottaa,” vain muuttaa muodosta toiseen.

Työtä lämmöksi, lämpöä työksi

- On helppoa rakentaa kone, joka muuttaa työtä lämmöksi, esim. kitkan, resistanssin tms. välityksellä
 - Entropian muutos $dS = \frac{dQ}{T} > 0$
-
- Voidaanko muuttaa lämpöä suoraan työksi?
 - $dQ < 0 \quad dW > 0 \Rightarrow$ ei, entropia pieneneisi.
 - Jossain täytyy entropian kasvaa. $\Rightarrow$ On oltava kylmä lämpövarasto, jota lämmitetään.

Syklisyys

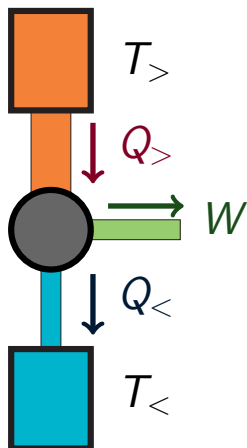
Huom! Tässä puhutaan koko ajan koneesta, joka palaa prosessin jälkeen alkutilaan (syklinen prosessi); eli työtä ei tehdä konetta kuluttamalla.

(Ajatuskoe entropiaa pienentävästä koneesta on ns. Maxwellin demoni.)

(Kysymys: mieti esimerkki epäsyklisestä koneesta)

Carnot’n kone

Ideaalinen eli tehokkain mahdollinen *lämpövoimakone*.



Kaksi lämpövarastoa

- Otetaan kuumasta ($T_>$) lämpö $Q_> = T_>\Delta S_>$
- Luovutetaan kylmään ($T_<$) lämpö $Q_< = T_<\Delta S_<$

- Kone tekee työn $W = Q_> - Q_<$

Entropia kasvaa: $\frac{Q_<}{T_<} - \frac{Q_>}{T_>} \geq 0$.

(Sijoitetaan $Q_< = Q_> - W$, pieni manipulaatio).

Saadaan *hyötysuhde* $\eta \equiv \frac{W}{Q_>} \leq \frac{T_> - T_<}{T_>}$

Carnot’n ideaalikoneen hyötysuhde

Ideaalikoneessa entropia säilyy, η suurin. Tämä tunnetaan *Carnot’n koneena*, hyötysuhde

$$\eta_C = \frac{W}{Q_>} = \frac{T_> - T_<}{T_>} \quad (2.37)$$

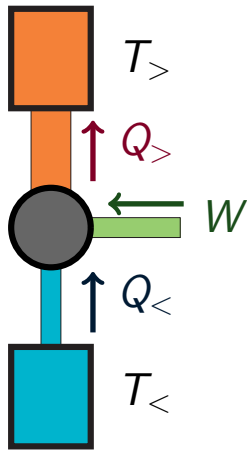
Historiatietona mainittakoon että Carnot ”johti” tämän jo ennen TD2:n ymmärtämistä, ajatellen lämpöä jonkinlaisena ”nesteinä”. Argumentti oli huono, mutta kaava osoittautui oikeaksi. Nyt tätä voidaan pitää ensimmäisenä kvantitatiivisesti oikeana esityksenä TD2:sta, joskin Carnot’n työn jälkeen kesti pitkään, ennen kuin kaavan merkitys alettiin ymmärtää.

Toinen pääsääntö voidaan itse asiassa esittää monessa ekvivalentissa muodossa:

1. ”Kokonaisentropia kasvaa.” Tämä on nykyinen muotoilu, joka tietysti edellyttää, että entropian käsite on hyvin ymmärretty. Nykyisin statistisen fysiikan avulla entropia ymmärretäänkin, mutta historiallisesti asia ei ollut näin
2. ”Järjestelmää voi viedä pois päin termodynaamisesta tasapainosta (TDTP) vain muuttamalla työtä lämmöksi.” Muistetaan, että spontaanisti tapahtuu ainoastaan entropiaa kasvattavia muutoksia kohti TDTP:tä, ja TDTP on järjestelmän suurimman entropian tila. Jotta *järjestelmän* entropia voisi pienentyä, on entropian lisääntyttävä, eli työtä muutettava lämmöksi, jossain muualla.
3. ”Lämpö ei siirry kylmästä lämpövarastosta lämpimään ilman ulkoista työtä.” Tätä Clausiuksen muotoilua tarkastelemme johdatteluna TD2:seen.
4. ”Ei voida rakentaa konetta, joka ottaa lämpöä kuumasta lämpövarastosta ja muuttaa sen työksi ilman, että osa lämmöstä lämmittää kylmää lämpövarastoa.” Tämä Kelvinin muotoilu on hyvin samankaltainen kuin edellinen, ja osoittaa käytännön insinööritieteellisten ongelmien tärkeyden termodynamiikan yleisen teorian kehitykselle. Kelvinin muotoilu esimerkiksi kertoo suoraan, että mahdollisimman tehokkaan höyrykoneen suunnittelemiseksi ei riitä kiinnittää huomiota siihen, miten höyry saadaan mahdollisimman kuumaksi, vaan myös kylmän lämpövaraston lämpötilaan.
5. ”Kaikista kahden kiinteän lämpötilan välillä työskentelevistä lämpökoneista on Carnot’n ideaalikoneella korkein mahdollinen hyötysuhde.” Ylläolevat yksinkertaiset algebralliset manipulaatiot voidaan tehdä myös vastakkaisessa suunnassa, eli lähteä oletuksesta, että Carnot’n lauseke antaa suurimman mahdollisen hyötysuhteen lämpövoimakoneelle, ja johtaa ylläolevat TD2:n muodot.

Jääkaappi, lämpöpumppu

Vastaava lasku johtaa hyötysuhteisiin jääkaapille ja lämpöpumpulle



- Kylmästä ($T_<$) lämpö $Q_< = T_< \Delta S_<$
- Kuumalle ($T_>$) lämpö $Q_> = T_> \Delta S_>$
- Koneeseen tehtävä työ $W = Q_> - Q_<$

Säiliöiden entropia: $\frac{Q_>}{T_>} - \frac{Q_<}{T_<} \geq 0$

Jääkaappi

Tarkoituksena jäähdytys, hyötysuhde

$$\frac{Q_<}{W} \leq \frac{T_<}{T_> - T_<} \quad (2.38)$$

Lämpöpumppu

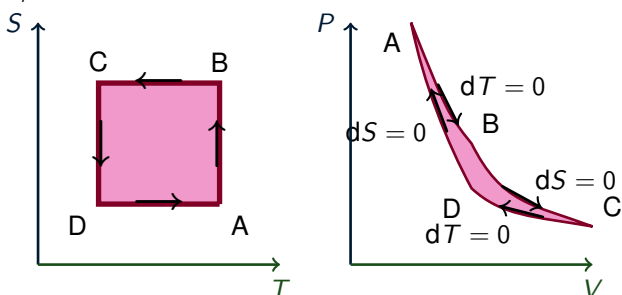
Tarkoituksena lämmitys, hyötysuhde

$$\frac{Q_>}{W} \leq \frac{T_>}{T_> - T_<} \quad (2.39)$$

Tässä on huomattava siis, että ideaalikoneessa siirtyvät työt, lämpömäärät ja lämpötilat ovat aivan samoja, kuin Carnot'n koneelle, suunta on vain eri. Jääkaapin ja lämpöpumpun hyötysuhteiden lausekkeissa on ero vain sen mukaan, mikä on koneen käyttötarkoitus (jäähdytys vai lämmitys).

Jotta päästäisiin edes jonkinlaiseen käsitykseen siitä, miltä lämpövoimakone käytännön laitteena voisi näyttää, piirretään ideaalikaasulla toimivan Carnot'n syklin kuvaajat T, S - ja P, V -tasossa. Lähtökohtana on siis se, että käytössä on kaksi lämpövarastoa, ja koneen täytyy liikkua näiden välillä. Kuumassa otetaan vastaan lämpöä ja kylmässä luovutetaan sitä. Jotta päästäisiin ideaaliseen tapaukseen, on lämpötilasta toiseen siirryttävä adiabaattisesti. Syklin kuvaaja T, S -tasossa on siis suorakulmio.

Carnot'n kone T, S -tasossa, ideaalikaasun P, V -tasossa



$A \rightarrow B$ Tuodaan energiaa isotermissesti $\delta Q = T_{AB} \Delta S$

$B \rightarrow C$ Jäähdytetään (laajennetaan) adiabaattisesti $\delta Q = 0$

$C \rightarrow D$ Luovutetaan energiaa isotermissesti: $\delta Q = T_{CD} \Delta S$

$D \rightarrow A$ Lämmitetään (puristetaan) adiabaattisesti $\delta Q = 0$

Pohdittavaa: Mikä on T, S -kuvaajassa $Q_>, Q_<$ ja hyötysuhde? Miltä näyttää epäideaalinen kone? Miksi sen hyötysuhde on pienempi?

Tarkastellaan vaiheita hieman tarkemmin:

$A \rightarrow B$ Tämä on vaihe, jossa kone ottaa vastaan energiaa kuumasta lämpövarastosta. Koko tarkastelun lähtökohtana oli, että meillä on vain kaksi lämpövarastoa, joista lämpöä voidaan saada tai sitä luovuttaa, joten lämmön luovutuksen on tapahduttava vakio­lämpötilassa. Ideaalikaasulle energia säilyy vakio­lämpötilassa, joten lämpönä vastaanotettu energia luovutetaan saman tien työnä ja kaasu laajenee.

$B \rightarrow C$ Halutaan päästä luovuttamaan lämpöä kylmään lämpövarastoon, joten järjestelmän on jäähdyttävä. Ideaaliselle prosessille ja ilman muita lämpövarastoja tämä vaihe on adiabaattinen eli isentrooppinen. Kaasulle adiabaattinen jäähtyminen on samalla laajenemista, eli edelleen kone tekee työtä.

$C \rightarrow D$ Tässä energian luovutusvaiheessa lämpö menee ”hukkaan” eli lämmittää kylmää lämpövarastoa. Tämä on kuitenkin välttämätöntä toisen pääsäännön toteuttamiseksi: jossain entropian on lisäännyttävä, ja tässä se tapahtuu kylmässä lämpövarastossa. Samalla kaasu supistuu, eli tässä vaiheessa *ympäristön* eli esimerkiksi ulkoisen ilmanpaineen, on tehtävä työtä koneen pyörittämiseksi. Ideaalikaasulle energia taas säilyy tässä vaiheessa, joten ympäristön tekemä työ on sama, kuin luovutettu lämpö.

$D \rightarrow A$ Lopuksi taas palataan alkupisteeseen, eli järjestelmään tehdään työtä, puristetaan ja nostetaan lämpötilaa (ei kuitenkaan ”lämmitetään”, koska tämä vaihe on adiabaattinen

Koneen vastaanottama lämpö on siis $Q = \int dST$. Kun kierretään T, S -tasossa vastapäivään, kuten kuvassa, S kasvaa suuremmalla T :llä ja pienenee pienemmällä T :llä, jolloin syklene aikana vastaanotettu kokonaislämpö on positiivinen. Toisin sanoen

$$Q = \int_{A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A} dST = \int_{A \rightarrow B} dST + \int_{C \rightarrow D} dST \\ = \int_{A \rightarrow B} dST - \int_{D \rightarrow C} dST = T_{AB} \Delta S - T_{CD} \Delta S \quad (2.40)$$

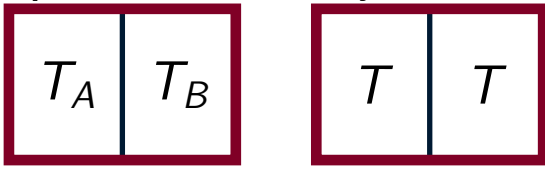
Energian säilymisen nojalla $W + Q = 0 \Rightarrow W < 0$ eli kone luovuttaa energiaa työnä.

Kuvan piirtämistä realistisessa koordinaatistossa haittaa se, että adiabaatti $PV^\gamma = \text{vakio}$ on hyvin lähellä isotermiä $PV = \text{vakio}$.

Muistetaan yksi toisen pääsäännön muotoiluista, jonka mukaan lämpö voi virrata vain kuumasta kylmään, ellei tehdä työtä. Tarkastellaan tarkemmin entropian muutosta lämmön johtumisessa. Oletetaan, että meillä on kaksi järjestelmää, jotka ovat termisessä kosketuksessa toisiinsa, mutta eristyksissä ympäristöstä. Oletetaan molempien lämpökapasiteetit samoiksi $C_A = C_B = C$ ja lämpötiloiksi alussa T_A, T_B . Annetaan järjestelmien välisen lämpötilaeron tasoittua, kunnes lopussa molemmilla on yhteinen lämpötila T . Haluamme laskea,

kuinka paljon kokonaisentropia muuttuu. Nyt järjestelmät A ja B ovat eristettyjä muusta ympäristöstä, joten ympäristön entropia ei muutu.

Entropian muutos lämmön johtumisessa



- Lämpökapasiteetit $C_A = C_B = C$
- Alussa T_A, T_B
- Lopussa T

Energia säilyy:

$$C_A(T - T_A) + C_B(T - T_B) = 0 \implies T = \frac{T_A + T_B}{2} \quad (2.41)$$

Lasketaan reversiibelinä muutoksena

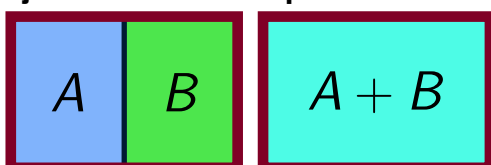
$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B = \int_A \frac{dQ}{T} + \int_B \frac{dQ}{T} \\ &= C_A \int_{T_A}^T \frac{dT}{T} + C_B \int_{T_B}^T \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T^2}{T_A T_B} \\ &= C \ln \frac{(T_A + T_B)^2}{4 T_A T_B} \geq 0, \end{aligned}$$

$$\text{koska } (T_A - T_B)^2 = (T_A + T_B)^2 - 4 T_A T_B \geq 0 \quad (2.42)$$

Nyt on tärkeää huomata, että koko järjestelmän $A + B$ kanalta prosessi ei ole reversiibeli (lähdetään epätasapainotilasta ja edetään kohti tasapainotilaa). Sen sijaan järjestelmät A ja B voivat olla erikseen koko ajan tasapainotilassa (jos vain lämmön johtuminen on tarpeeksi hidasta). Entropia on ekstensiivinen suure: $S_{A+B} = S_A + S_B$, joten voimme laskea koko järjestelmän $A + B$ entropian muutoksen laskemalla yhteen A :n ja B :n entropioiden muutokset.

Vaikka lämmön johtuminen olisikin niin nopeaa, että A :n ja B :n muutokset olisivat irreversiibeileitä, olisi entropian kokonaismuutos prosessin aikana silti sama. Tämä johtuu siitä, että entropia on tilanfunktio, jolloin entropian muutos prosessin aikana on lopputilan ja alkutilan entropioiden erotus. Täten entropian muutos irreversiibelissäkin prosessissa voidaan laskea reversiibeliiä tietä, jos löydetään reversiibeli prosessi, joka lähtee samasta alkutilasta ja päättyy samaan lopputilaan. Tämä irreversiibelin prosessin korvaaminen reversiibelillä samaan lopputulokseen johtavalla tulee vielä selvemmin esille seuraavassa seikmerkissä

Kaasujen sekoitusentropia



- Kaksi ideaalikaasua A ja B , sama T , alussa paineet P_A, P_B ja tilavuudet V_A, V_B : Poistetaan

väliseinä, annetaan sekoittua — mitä tapahtuu entropialle?

- Irreversiibeli (miksi?), lasku reversiibelisti.
- Eristetty $\implies dE = 0, dT = 0$; luonnollisesti $dE_{A,B} = 0, dT_{A,B} = 0$.
 $\implies T dS = P dV = N k_B T \frac{dV}{V}$; erikseen A :lle ja B :lle

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int dS_A + \int dS_B \\ &= N_A k_B \int_{V_A}^{V_A+V_B} \frac{dV}{V} + N_B k_B \int_{V_B}^{V_A+V_B} \frac{dV}{V} \\ &= N_A k_B \ln \left(1 + \frac{V_B}{V_A} \right) + N_B k_B \ln \left(1 + \frac{V_A}{V_B} \right) \quad (2.43) \end{aligned}$$

Tämä on ns. *sekoitusentropia*. Esim. $V_A = V_B$, $\Delta S = (N_A + N_B) k_B \ln 2$

Gibbsin paradoksi

Entä jos A ja B samaa kaasua $\implies$ mitään ei tapahdu, $\Delta S = 0$. Tulkinta? Kvanttimekaniikan ratkaisu: saman kaasun molekyylejä ei voi identifioida.

Tarkastellaan laskun kulkua vaihe vaiheelta.

1. Kaasut oletettiin ideaalisiksi, eli vuorovaikutuksettomiksi. Tällöin kaasun A paine, entropia jne. tilanmuuttujat eivät mitenkään riipu siitä, onko samassa tilavuudessa myös kaasun B molekyylejä. Kokonaisentropia on nyt siis kaasujen A ja B entropioiden summa. Tässä kannattaa muistuttaa kaasujen osapaineen käsite: astiassa vallitseva paine P on kaasujen osapaineiden summa lopussa $P = P_A + P_B$, missä osapaineet $P_{A,B}$ määräytyvät kaasujen A ja B tilanyhtälöistä T :n ja V :n funktioina. Kaasujen osapaineet laskevat niiden laajetessa erillisestä osiosta koko säiliöön. Lopputilan kokonaispaine ei sen sijaan ole välttämättä pienempi kuin alkutilojen paineet.
2. Käytettiin tietoa siitä, että kaasut ovat koko ajan samassa lämpötilassa $dT = 0$ ja että ideaalikaasulle sisäenergia riippuu ainoastaan lämpötilasta, eli $dT = 0 \implies dE = 0$. Tällöin TD1:stä voidaan ratkaista $T dS = P dV$ ja $dS = P dV/T$. Tätä halutaan nyt integroida, jotta saadaan entropian kokonaismuutos
3. Nyt on tärkeää muistaa, mikä muuttuu ja mikä pysyy vakiona. Oletamme siis kaasujen lämpötilan olevan koko ajan sama. Paine sen sijaan laskee kaasun laajetessa. Koska meillä on valmiiksi lausuttuna $dS = dV/V$:n avulla, kannattaa integroimismuuttujaksi valita V , varsinkin kun myös alku- ja lopputilavuudet eli integraalin ala- ja ylärajat tiedetään. Täytyy siis tietää P/V :n funktiona. Tämä saadaan tilanyhtälöstä $PV = N k_B T \implies P(V) = N k_B T/V$. Nyt T supistuu pois dS :n lausekkeesta: $dS = N k_B dV/V$
4. Lopuksi vain integroidaan ja sievennetään tulos, jos mahdollista. Huomattakoon, että entropian yksikkö on sama kuin Boltzmannin vakion k_B (lukumäärä N ja logaritmi ovat dimensiotomia). Luonnollisissa yksiköissä $k_B = 1$ ja entropia on dimensioton.

Kannattaa verrata tätä prosessia yhden kaasun isotermiseen, reversiibeliin laajenemiseen, vrt. s. 14. Tuolloinhan kaasu tekee työtä ympäristöönsä, eli $dW = -P dV < 0$ Energian

säilymiseksi kaasu saa ympäristöltä saman energian lämpönä, eli entropiaa $dQ = T dS = -dW$. Nyt sekoitusentropia-laskussa vuorovaikutusta ympäristön kanssa ei ole, eikä siis myöskään siltä saatua lämpöä dQ tai sen tekemää työtä dW . Sen sijaan tilanmuuttujien muutosten välinen suhde $T dS = P dV$ on ihan sama.

Myöhemmin kurssilla: Gibbsin paradoksi ja kvanttimekaniikka

Vielä tarkennus Gibbsin paradoksista ja siitä, miten tämä kertoo, että saman kaasun hiukkasia ei voida identifioida. Yksinkertaistetaan asettamalla $N_A = N_B = N$. Oletetaan klassisesti, että kaasujen A ja B molekyylit voitaisiin identifioida, eli liimata niihin pienet numerolaput $1 \dots N, N+1 \dots 2N$. Tällöin voitaisiin itse asiassa unohtaa kaasumolekyylin laji kokonaan. Eli ei olisi mitään erityistä syytä, miksi sekoittumattoman mikrotilan {molekyylit $1 \dots N$ vasemmalla, $N+1 \dots 2N$ oikealla} entropia olisi erilainen kuin vaikkapa sekoittuneen tilan {parilliset molekyylit vasemmalla, parittomat oikealla}: molemmat olisivat yhtä todennäköisiä. Entropia on kuitenkin eri: tämä kertoo, että tällainen molekyylinumerointi on väärä tapa ajatella asiaa. Molekyylien 1 ja $N+1$ vaihtaminen keskenään muuttaa järjestelmän tilaa, koska ne ovat eri lajia. Sen sijaan molekyylin 1 ja 2 vaihtaminen ei muuta mitään mikroskooppistakaan järjestelmän ominaisuutta. Siksi molekyylinumerointiin perustuva "parilliset vasemmalla, parittomat oikealla" ei ole mielekäs tapa kuvata järjestelmän mikrotilaa. Entropian yhteys mikrotilojen lukumäärään selviää seuraavassa luvussa, ja sekoitusentropiaan palataan sivulla 31. Kvanttimekaniikkaan ja identtisiin hiukkasiin palataan jossain muodossa kurssin B-osassa.

Lämmön johtuminen ja sekoitusentropia, huomioita

Pohdittavaa: lämmön johtuminen prosessissa

Mikä nyt on kokonaisuuden ja osien $dQ = 0$?

- $A+B$ kokonaisuutena eristetty järjestelmä.
- Mikä on reversiibelissä prosessissa dS :n ja dQ :n suhde?
- Entä irreversiibelissä? Miksi nyt prosessi ei ole reversiibeli.

Huomioita laskutekniikasta

- Entropian ekstensiivisyys: $S = S_A + S_B$
- Entropia tilanmuuttuja: riittää löytää joku tilanmuuttujien reversiibeli tie alkutilasta lopputilaan ja laskea sitä pitkin

Huomattakoon, että kun järjestelmä jaetaan osiin A ja B , näiden eri osajärjestelmien ei tarvitse vastata erillisiä tilavuuk-sia. Lämmönjohtoesimerkissä A ja B olivat kaksi "laatikkoa", sen sijaan sekoittumisessa kaksi osajärjestelmää olivat kaasujen A :n ja B :n molekyylit. Sekoittuneessa lopputilassa siis järjestelmät A ja B täyttivät yhtä aikaa saman tilan; koska ne ideaalikaasuina oletettiin vuorovaikutuksettomiksi, ei A :n entropia riippunut siitä, että samassa tilassa on myös kaasua B .

Klassisen termodynamiikan käytännön sovellukset perustuvat ensimmäiseen ja toiseen pääsääntöön. Nollas on arkikokemuksen valossa itsestäänselvyys, joka oletetaan tunnetuksi ilman erillistä mainitaa. Formaalisella tasolla nämä ovat vielä puutteellisia, koska olemme esitelleet uuden suureen, entropian S , mutta emme ole kertoneet mitään tapaa määrittää it-

se entropian arvo, vaan ainoastaan sen muutokset. Aksiomaattisen järjestelmän täydentämiseksi tarvitaan siis vielä kolmas pääsääntö.

TD3

- Tähän asti on laskettu vain entropian *muutoksia* dS . Mistä voidaan tietää entropian arvo? (Eli integroimisvakio integraalissa $S = \int^S dS'$?)
- Oikea vastaus löytyy vasta SM:stä, mutta klassisessa TD:ssä sitä ei voida perustella mistään tähänastisesta; entropiassa voi aina olla joku mielivaltaisen vakio.
- Kvanttisysteemillä (myös monen hiukkasen) on aina alin energiatila, perustila. Kun $T \rightarrow 0$, on järjestelmän oltava tässä tilassa. Yksi tila $\Rightarrow$ ei epäjärjestystä, entropiaa. Saadaan

TD3

Tunnetaan myös nimellä "Nernstin teoreema"

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0 \quad (2.44)$$

(Olettaen, että järjestelmällä on yksikäsitteinen eli degeneroitumaton energian alin taso, perustila.)

Nyt on siis huomattava, että klassisen termodynamiikan laskujen kannalta kolmannella pääsäännöllä ei ole mitään käytännön merkitystä. Se ainoastaan ennakoii entropian määritelmää statistisessa fysiikassa. Yksi viite kolmannen pääsäännön merkityksestä saadaan huomaamalla että klassisen termodynamiikan kanoninen järjestelmä, klassinen ideaalikaasu, on itse asiassa sen kanssa ristiriidassa.

Klassisen ideaalikaasun entropia

Pidetään N vakiona:

$$\begin{aligned} dE &= \frac{3}{2} N k_B dT = T dS - P dV \\ \Rightarrow S &= \int_{T=\text{vakio}} \frac{P dV}{T} + \frac{3}{2} \int_{V=\text{vakio}} \frac{N k_B dT}{T} \\ &= N k_B \left[\int \frac{dV}{V} + \frac{3}{2} \int \frac{dT}{T} \right] \\ &= N k_B \left[\ln \frac{V}{V_0} + \frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_0} \right] + S_0 \quad (2.45) \end{aligned}$$

Huomioita

- Integroimisvakiot jäävät määräämättä T_0, V_0, S_0
- Pitäisi ottaa TD3:sta ($S(T=0)=0$), mutta ei voida logaritmin takia! $\Rightarrow$ Klassinen ideaalikaasu ristiriitainen $T \rightarrow 0$! Tarvitaan kvanttimekaaninen mikroskooppinen kuvaus. Tähän palataan kurssin B-osassa
- Klassisen TD:n laskuissa esiintyy vain entropian muutoksia, ongelma TD3:n kanssa tulee vasta mikroskooppisessa kuvauksessa

Vaikka klassisen termodynamiikan puitteissa kolmas

pääsääntö on tavallaan ”turha”, tämä ei tee siitä merkityksetöntä empiirisen todellisuuden kannalta. Kolmannen pääsäännön juuret ovat mikroskooppisessa, statistisessa, ymmärryksessä entropian luonteesta, ja mikroskooppinen kuva tekee konkreettisia ennusteita, joita puhtaasti makroskooppisesta termodynamiikasta ei voida mistään johtaa. Yhtenä esimerkkinä on seuraava yleinen, kaikkia (vakiotilavuuden) lämpökapasiteetteja koskeva tulos:

Kolmas pääsääntö ja lämpökapasiteetti

Tarkastellaan entropian muutosta lämmityksessä (vakiotilavuudessa):

$$\begin{aligned} S(T_1) - S(T_0) &= \int_{T_0}^{T_1} dS = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ}{T} \\ &= \int_{T_0}^{T_1} dT \frac{C_V(T)}{T} \rightarrow S(T_1) < \infty, \text{ kun } T_0 \rightarrow 0 \quad (2.46) \end{aligned}$$

Miettimällä integraalin konvergenssia päätellään, että

$$C_V(T) \rightarrow 0, \text{ kun } T \rightarrow 0 \quad (2.47)$$

Klassiselle ideaalikaasulle

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \quad (2.48)$$

Taas nähdään, että klassinen ideaalikaasu on ristiriidassa TD3:n kanssa.

Esitellyämme hieman statistisen fysiikan koneistoa pääsemme pian laskemaan lämpökapasiteetteja yksinkertaisille spinjärjestelmille. Kvanttikaasuihin palataan kurssin B-osassa.

Luku 3

Statistista mekaniikkaa

3.1 Mikrokanoninen ensemble

Nyt haluamme ryhtyä johtamaan termodynamiikkaa vastaavaa kuvausta lähtien mikroskopiasta. Alku kuulostaa valitettavasti väistämättä hieman abstraktilta, koska haluamme mahdollisimman yleisen teorian, joka pätee mihin tahansa monen vapausasteen järjestelmän kvanttimekaaniseen mikroskooppiseen kuvaukseen. Jos termit ”mikrotila” ja ”makrotila” eivät sano mitään, kannattaa kerrata ne sivulta 5.

Kurssin johdanto-osassa palautimme mieleen muutaman keskeisen kvanttimekaanisen tilan: hiukkanen laatikossa, harmoninen oskillaattori, dipoli magneettikentässä. Muistetaan, että tärkeää näissä oli se, että eri energiatilojen lukumäärä on *diskreetti* suure, energiatilat voidaan aina *laskea*. Tätä ominaisuutta tarvitsemme nyt.

Mikrotilojen laskenta

- Kvanttimekaniikka: diskreetit tilat $\Rightarrow$ voidaan laskea, numeroida

Makrotilan statistinen paino Ω

on sitä vastaavien *mikrotilojen lukumäärä*.

Kiinnitetään nyt E, V, N

Statistisen fysiikan peruspostulaatit

1. Saman E, V, N tuottavat mikrotilat (Ω kpl) yhtä todennäköisiä (SM1)
2. TDTP on se makrotila, joka maksimoi Ω :n (SM2)
 - Karakterisoidaan järjestelmää muuttujilla $E, V, N, \alpha_1, \dots, \alpha_n$
 - Tässä α_i =muut järjestelmää kuvaavat *makroskooppiset* muuttujat
 - Postulaatti: α_i saa arvon, joka maksimoi Ω :n.

Mikrokanoninen ensemble (joukko)

Tällaista eristettyä systeemiä kutsutaan *mikrokanoniseksi ensembleksi* Ransk. ”ensemble” = yhdessä, joukko. Myös engl. ”ensemble” = joukko, orkesteri.

Nyt siis tehdään ero kolmen erilaisen muuttujan välillä:

- Kiinteänä pidettävät (säilyvät) makroskooppiset muuttujat E, V, N .
- Mikroskooppista tilaa kuvaavat muuttujat (kvanttiluvut): jokainen Ω mikrotilasta oletetaan yhtä todennäköiseksi (SM1).

- Muut makroskooppiset muuttujat $\alpha_1, \dots, \alpha_n$. Nämä eivät ole kiinteitä, vaan voivat fluktuoida ja saada eri arvoja sen mukaan, missä mikrotilassa järjestelmä sattuu olemaan. Näiden muiden makroskooppisten muuttujien todennäköisimmät arvot määräytyvät tasapainoehdosta (SM2). Kun järjestelmä on tarpeeksi suuri, fluktuaatiot tämän todennäköisimmän arvon ympärillä ovat suhteessa pieniä, joten monissa tilanteissa näitä fluktuaatioita ei tarvitse käytännössä huomioida mitenkään.

Käytännön fyysikkokielessä termi ”ensemble” tarkoittaa lähinnä samaa kuin ”laskutapa”. Voidaan sanoa: ”ratkaistaan järjestelmä X mikrokanonisessa ensemblessä”, eli lasketaan olettaen, että X:n energia on täsmälleen vakio. Vastakohtana esim. laskettaessa kanonisessa ensemblessä X:n energia voi hieman fluktuoida tämän arvon ympärillä. Käytännössä *useimmissa* tapauksissa nämä fluktuaatiot eivät ole havaittavia (palaamme tähän luvussa 3.4) ja lopputulos on sama.

Kun osataan laskea mikrotilat, määritellään entropia nyt Boltzmannin käyttöön ottamalla tavalla mikrotilojen lukumäärän logaritmina. Tämän kaavan tärkeyttä ei voi liikaa korostaa. Nyt termodynamiikassa väkisinkin hieman mystiseksi jäänyt entropia määritellään mekaniikan käsitteiden avulla; toisin sanoen siten, että se voidaan määritelmistä käsin laskea järjestelmälle, jonka mikroskooppiset vapausasteet tunnetaan. On huomattava, että Boltzmann kirjoitti lausekkeen ennen kvanttimekaniikan löytämistä. Boltzmannin tilojen lukumäärä oli klassisen kaasun faasiavaruuden mitta, jossa kyllä esiintyy Planckin vakio h , vaikka sitä ei tuohon aikaan ymmärretty; tästä mahdollisesti lisää kurssin B-osassa. Entropian määritelmä on kaiverrettuna [Ludwig Boltzmannin hautakiveen](#) Wienin keskustausmaalla.

Boltzmannin entropia

Boltzmannin entropia

$$S \equiv k_B \ln \Omega \quad (3.1)$$

Nyt TD2 (S max) $\iff$ SM 2. postulaatti (Ω max)

Ominaisuuksia:

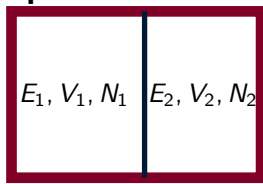
- Ekstensiivinen: kahden riippumattoman järjestelmän $\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \Rightarrow S = S_1 + S_2$
- Entropia=informaation puute. Jos tunnetaan tila tarkkaan, on $\Omega = 1 \Rightarrow S = 0 \Rightarrow$ Ymmärretään TD3
- TD:ssä määriteltiin ensin T , sitten S . Nyt määritellään ensin S , sen avulla T . Lopputuloksena ovat samat suureet.

- Yksiköt: $\ln \Omega$ dimensioton $\Rightarrow$ entropian yksikkö sama kuin k_B :n. Luonnollisissa yksiköissä $k_B = 1$, jolloin S on dimensioton. (SI-yksiköissä $[S] = \text{J/K}$, koska halutaan mitata T ja E eri yksiköissä.)

Sinänsä triviaalia on tietysti se, että kun tasapainotila on se, jossa Ω saa maksimiarvonsa (SM2), Ω :n logaritmi kasvaa mentäessä kohti tasapainoa. Olennainen seikka on sen sijaan se, että termodynamiikan entropia on todellakin täsmälleen sama suure kuin Ω :n logaritmi eikä joku muu funktio.

Tarkastellaan seuraavaksi aineen tasapainoehtoja, eli mitä SM2:sta itse asiassa seuraa. Tässä konkretisoituu myös se, mitä esimerkiksi voivat olla edellä keskustellut ”muut makroskooppiset muuttujat” α_i : tässä tapauksessa ne ovat järjestelmän osan tilanmuuttujia.

Terminen tasapaino



Jaetaan eristetty järjestelmä lämpöä johtavalla väliseinällä kahteen osaan.

- $E = E_1 + E_2$ kiinteä, E_1, E_2 voivat muuttua
- $V_1, V_2, V = V_1 + V_2$ kaikki kiinteitä
- $N_1, N_2, N = N_1 + N_2$ kiinteitä
- $S = S_1 + S_2$

E_1, V_1, N_1 muita makroskooppisia muuttujia (edellä α)
Näiden arvon määrää tasapainoehto: $S = \text{maksimi}$.

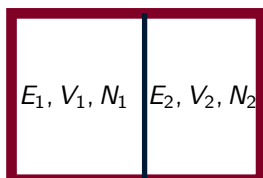
$$0 = \left(\frac{\partial S(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} \right) = - \left(\frac{\partial S_2(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial E_2} \right) \\ = \left(\frac{\partial S_1(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} \right) + \left(\frac{\partial S_2(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} \right) \quad (3.2)$$

Tasapainoehto

$$\left(\frac{\partial S_1(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} \right) = \left(\frac{\partial S_2(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial E_2} \right) \quad (3.3)$$

Tässä siis käytettiin kokonaisenergian vakioisuutta $E = E_1 + E_2 = \text{vakio}$ vaihtamaan derivaatta $\partial_{E_1} = -\partial_{E_2}$. Nyt saatiin siis yhtälö (SM2:n mukaan määritellylle) termiselle tasapainolle, jossa esiintyy systeemin osien 1 ja 2 tilanmuuttujia $\partial S / \partial E$. Tätä on nyt luonnollista verrata TD:n termiseen tasapainoehtoon.

Lämpötilan määritelmä



Terminen tasapainoehto

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2} \quad (3.4)$$

TD: 1 ja 2 tasapainossa kun $T_1 = T_2$

Lämpötilan määritelmä statistisessa fysiikassa

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (3.5)$$

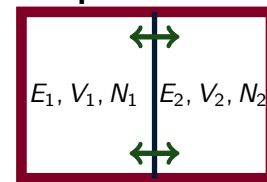
Tasapainon tilastollinen luonne

- Kaikki kokonais- E, V, N -mikrotilat yhtä todennäköisiä (postulaatti 1), siis myös esim $E_1 = E, E_2 = 0$. Tällaisia tiloja on kuitenkin todella vähän.
- Eniten on mikrotiloja, jotka toteuttavat tasapainoehtoon $S = \text{max} \Rightarrow$ ehto on tulkittava *statistisesti*, se koskee *tyypillistä* mikrotilaa.

Tasapainoehto kertoo siis varsinaisesti, että jos kahden järjestelmän $(\partial S / \partial E)_{V, N}$ on sama, myös niiden lämpötila on sama. Tämä ei tietysti suoraan kerro, että $(\partial S / \partial E)_{V, N}$ on juuri $1/T$ eikä joku muu T :n funktio. Esim. dimensioanalyysi, tai tietenkin TD1:n $dE = T dS + \dots$ tuntemus kuitenkin paljastaa, että tämä derivaatta antaa juuri $1/T$:n.

Täysin analogisella tavalla voidaan johtaa tasapainoehdot mekaaniselle ja kemialliselle tasapainolle.

Mekaaninen tasapaino



Nyt lämpöä johtava, liikkuva väliseinä

- $E = E_1 + E_2$ kiinteä, E_1, E_2 voivat muuttua
- $V = V_1 + V_2$ kiinteä, V_1, V_2 voivat muuttua
- $N_1, N_2, N = N_1 + N_2$ kiinteitä
- $S = S_1 + S_2$

Tasapainoehdot:

$$\left(\frac{\partial S(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} \right) = 0 \Rightarrow \text{lämpötila} \\ \left(\frac{\partial S(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial V_1} \right) = 0 \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E_2, N_2} \quad (3.6)$$

Mekaaninen tasapaino

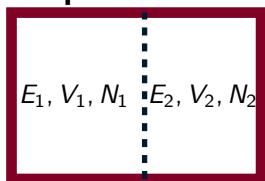
$$\text{Määritellään paine} \quad P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} \quad (3.7)$$

$\Rightarrow$ Mekaaninen tasapainoehto $P_1 = P_2$.

Mekaaninen tasapainoehto vastaa luontevaa mekaanista tasapainoa; kun paineet eri puolilla ovat samat, seinään ei kohdistu

voimaa ja se pysyy paikallaan.

Kemiallinen tasapaino



Kuvitteellinen, hiukkaset läpäisevä väliseinä

- $E = E_1 + E_2$ kiinteä, E_1, E_2 voivat muuttua
- $V = V_1 + V_2$ kiinteä, V_1, V_2 voivat muuttua
- $N = N_1 + N_2$ kiinteä, N_1, N_2 voivat muuttua
- $S = S_1 + S_2$

Vielä tasapainoehto

$$\left(\frac{\partial S(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial N_1} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} \quad (3.8)$$

Kemiallinen tasapaino

Määritellään kemiallinen potentiaali $\mu \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} \quad (3.9)$

$\Rightarrow$ Kemiallinen tasapainoehto $\mu_1 = \mu_2$.

Kemiallinen potentiaali μ on vaikeampi hahmottaa intuitiivisesti kuin P . Esitämme tässä kemiallisen tasapainoehdon täydellisyyden vuoksi, vaikka emme sitä aivan heti tarvitsekaan. Kurssin A-osan lopulla kemialliseen potentiaaliin palataan faasitransitioiden yhteydessä ja B-osassa se esiintyy muuttuvan hiukkasluvun yhteydessä; pikku hiljaa tästä suureesta muodostuu monipuolisempi kuva.

Yhteys TD1:n yleiseen muotoon

Kertaus, yhteenveto

- Määriteltiin eristetyn E, V, N -systeemin entropia $S = k_B \ln \Omega$
- SM peruspostulaatti: TDTP on tila, joka maksimoi $S:n$
- TDTP järjestelmän eri osien välillä
 $\Rightarrow$ tasapainoehdot $T_1 = T_2, P_1 = P_2, \mu_1 = \mu_2$, missä T, P, μ on määritelty:

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} \quad \mu \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} \quad (3.10)$$

Yhteys TD1:n yleiseen muotoon

SM:n suuret ovat samat kuin TD:n. Samat osittaisderivaatat TD1:stä

$$dE = T dS - P dV + \mu dN$$

$$\Leftrightarrow T dS = dE + P dV - \mu dN \quad (3.11)$$

Huomattakoon, että koska päätimme pitää suuret E, V, N kiinteinä koko järjestelmälle, saatiin muiden suureiden määritelmät derivaattoina nimenomaan yhden näistä kolmesta muuttujista suhteen siten, että kaksi muuta pidetään vakiona. Voi vaikuttaa paradoksaaliselta, että "vakiona" pidettävän muuttujan suhteen derivoidaan: tässä tämä siis johtui siitä, että itse asiassa tarkasteltiin järjestelmän osaa, jolla on vaihteleva osuus koko järjestelmän säilyvistä suureista. Yleisemminkin termodynaamisen systeemin "luonnolliset" muuttujat ovat ne, jotka ulkoisia olosuhteita säätelämällä pidetään vakiona, ja yleensä nimenomaan nämä kannattaa valita riippumattomiksi tilamuuttujiksi laskujen helpottamiseksi.

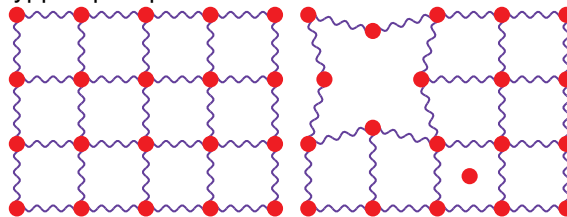
Myöhemmin kurssilla: Konjugoidut muuttujat

Parit $\{S, T\}, \{V, P\}$ ja $\{N, \mu\}$ ovat ns. "konjugoitujen muuttujien" pareja. Vaihdoiset parin sisällä muuttujasta toiseen hyvin samanlaisia. Palaamme tähän termodynaamisten potentiaalien yhteydessä luvussa 4.

Mikrokanoninen ensemble ei useinkaan ole helpoin tapa laskea fysikaalisten systeemien ominaisuuksia. Tarkastellaan kuitenkin statistisen fysiikan ajattelutavan hahmottamiseksi yhtä esimerkkiä.

Esimerkki mikrotilojen laskennasta: kidevirheet

Frenkelin kidevirhe kiinteässä aineessa: yksi atomi hyppää pois paikaltaan.



- Oletetaan kidehila, jossa N atomia ja $\tilde{N} = qN$ välisijapaikkaa.
- Oletetaan: lisäenergia ε välisija-atomia kohti.

Kysymys: kuinka monta kidevirhettä lämpötilassa T ? Laskun eteneminen mikrokanonisessa ensemblessä on nurinkurista

- Oletetaan, että käytössä energia $E \Rightarrow$ kiinteä määrä n kidevirhettä
- Lasketaan tilan statistinen paino $\Omega(n) = \Omega(E/\varepsilon) \Rightarrow$ entropia
- Lasketaan lämpötila $1/T(n) = \partial S(E)/\partial E$
- Käännetään tulos: saadaan $n(T)$
- Paljon vastaavia. "Schottkyn virheet" BS, Mandl atomi pois hilasta

Fysiikan näppituntuma sanoo, että lämpötilan ollessa korkeampi lämpöliike sysää helpommin atomin pois hilapaikaltaan. Oletuksena on siis, että kidevirheiden määrä kasvaa lämpötilan kasvaessa. Mikrokanonisen ensemblen lasku etenee nurinkurisesti, ja vastaavaan ennako-odotukseen pääseminen ilman laskua ei ole aivan yksinkertaista. Lasku sen sijaan on suoraviivainen.

Kidevirheet: lasku

- Energia oikealla paikalla 0, välisijalla ε (valittiin energian nollakohta $E_0 = 0$.)
- Valitaan N atomista n hyppäämään, $\tilde{N} = qN$ paikasta $n \Rightarrow$ statistinen paino

$$\Omega(n) = \binom{N}{n} \binom{\tilde{N}}{n} \quad (3.12)$$

- Entropia $S(E) = k_B \ln \Omega$; yleensä $1 \ll n \ll N \sim \tilde{N} \Rightarrow$ Stirling.

$$\begin{aligned} S(E) &= k_B \ln \Omega(n = E/\varepsilon) \\ &\approx k_B \{ [N \ln N - N] - [(N-n) \ln(N-n) - (N-n)] \\ &\quad + [\tilde{N} \ln \tilde{N} - \tilde{N}] - [(\tilde{N}-n) \ln(\tilde{N}-n) - (\tilde{N}-n)] \\ &\quad - 2[n \ln n - n] \} \quad (3.13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial S(E = n\varepsilon)}{\partial n} \\ &= \dots = \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \frac{(\tilde{N}-n)(N-n)}{n^2} \approx \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \frac{\tilde{N}N}{n^2} \quad (3.14) \end{aligned}$$

$$\text{Lopputuloks: } \frac{n}{N} = \sqrt{q} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{2k_B T} \right\} \quad (3.15)$$

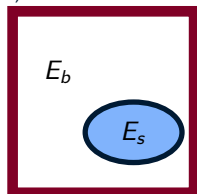
Lämpötilariippuvuuden funktionaalinen muoto kannattaa painaa mieleen, tähän palaamme myöhemmin.

3.2 Lämpökylpy

Eristetty järjestelmä on arkielämässä harvinainen, yleisemmin se on termisessä tasapainossa ympäristön kanssa. Toisin sanoen, yleensä tunnemme lämpötilan ja olemme kiinnostuneita laskemaan järjestelmän muita ominaisuuksia. Tällöin mikrokanoninen ensemble on epäkäytännöllinen ja tarvitaan koneisto tietystä lämpötilassa olevan, ei eristetyn, järjestelmän käsittelyyn.

Lämpökylpy

Useimmiten ei eristetty, vaan T tunnetaan: ympäristö *lämpökylpy* (heat bath).



- Järjestelmällä energia E_s , kylvyllä E_b
- $E = E_s + E_b$ vakio
- Statistiset painot $\Omega_s(E_s)$ ja $\Omega_b(E_b)$

$\Rightarrow$ Statistinen paino maailmankaikkeudelle (MK = järjestelmä + ympäristö)

$$\Omega(E, E_s) = \Omega_s(E_s) \Omega_b(E - E_s) = \Omega_s(E_s) e^{S_b(E - E_s)/k_B} \quad (3.16)$$

Järjestelmä on paljon pienempi kuin ympäristö: $E_s \ll E$, ja

$$S_b(E - E_s) \approx S_b(E) - \frac{\partial S_b(E)}{\partial E} E_s + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_b(E)}{\partial E^2} E_s^2 + \dots \quad (3.17)$$

Teknisiä huomioita:

- Tässä oletettiin, että järjestelmä on vain heikosti kytkeytynyt ympäristöön, ja järjestelmän mikrotila riippuu ympäristöstä vain TD suureiden kautta. Tämä näkyy siinä että MK:n statistinen paino oletettiin järjestelmän ja ympäristön painojen tuloksi, joka kertoo järjestelmän ja ympäristön olevan riippumattomia (todennäköisyyyslaskennan mielessä). Ainoa vuorovaikutus tulee energian säilymisestä: kokonaisenergian jakautuminen järjestelmän ja ympäristön välillä vaihtelee, ja molempien statistiset painot riippuvat E_s :stä.
- Askel $\Omega_b(E - E_s) = e^{S_b(E - E_s)/k_B}$ saadaan kääntämällä ympäristön Boltzmannin entropian lauseke (3.1).
- Taylorin kehittämän toinen termi on pieni ensimmäiseen verrattuna. Tämä seuraa siitä, että S_b ja $E \approx E_b$ ovat verrannollisia ympäristön kokoon, jolloin $\frac{\partial^2 S_b(E)}{\partial E^2}$ on kääntäen verrannollinen ympäristön kokoon. Loput suuruusluokka-arviosta $\mathcal{O}(E_s^2/(Ek_B T))$ seuraa dimensioanalyysistä.
- T on kylvyn lämpötila; kylvyn oletetaan koko ajan olevan tasapainossa ja niin suuri, että järjestelmän muutokset eivät muuta sen lämpötilaa. Järjestelmän mikrokanonisesti määritetty lämpötila ei tässä kohdassa esiinny.

Lämpökylpy jatkoa

Saatiin statistinen paino MK:lle (=järjestelmä + ympäristö)

$$\Omega(E, E_s) = \Omega_s(E_s) \cdot \exp \left\{ -\frac{E_s}{k_B T} \left[1 + \mathcal{O}\left(\frac{E_s}{E}\right) \right] \right\} \cdot \Omega_b(E) \quad (3.18)$$

- Tämä antaa todennäköisyyden, jolla järjestelmän energia on E_s ,

$$p(E_s) \sim \Omega(E, E_s) \sim \Omega_s(E_s) \cdot \exp \left\{ -\frac{E_s}{k_B T} \right\} \quad (3.19)$$

- Järjestelmän energian E_s todennäköisyys kahden termin tulo, tulkinnat
 - $\Omega_s(E_s)$, energiaa E_s vastaavien tilojen lukumäärä. Merkitään $\Omega_s(E_s) = g(E_s) =$ degeneraatio, tilatiheys. Kasvaa, kun E_s kasvaa.
 - $\exp \left\{ -\frac{E_s}{k_B T} \right\}$, riippuu ympäristön käytössä olevien tilojen lukumäärästä. Kun E_s kasvaa, $E_b = E - E_s$ pienenee $\Rightarrow$ iso E_s harvinainen.
- Ympäristön tilasummaa $\Omega_b(E)$ ei tarvitse osata laskea, koska voidaan käyttää todennäköisyyden normitusta. Tällöin saadaan Boltzmann-jakauma energiatilojen todennäköisyyksille.

Lämpökylvyn kanssa termisessä tasapainossa olevan järjestelmän energia ei siis ole vakio, vaan vaihtelee. Kovin pieniä E_s :n arvoja esiintyy harvoin, koska järjestelmällä on (yleensä) vähän tällaisia mikrotiloja, eli degeneraatio on kasvava energian funktio. Kovin suuria E_s :n arvoja taas rajoittaa eksponenttitekijä, joka johtuu siitä, että järjestelmän viedessä liikaa energiaa jää ympäristölle vähemmän, mikä rajoittaa ympäristön käytettävissä olevien mikrotilojen määrää.

Saatiin siis todennäköisyys, että järjestelmän energia on E . Normittamalla tämä todennäköisyysjakauma saadaan Boltzmann-jakauma järjestelmän energiatilojen todennäköisyyksille.

Boltzmann-jakauma

Boltzmann-jakauma energian todennäköisyydelle

$$p(E) = \frac{1}{Z} g(E) \exp \left\{ -\frac{E}{k_B T} \right\} \quad (3.20)$$

$$Z = \sum_E g(E) \exp \left\{ -\frac{E}{k_B T} \right\} \quad (3.21)$$

Voidaan kirjoittaa myös *tilojen*, ei energian arvojen avulla. Olkoon ν mikrotila, jota vastaa energia E_ν . Degeneraatio on

$$g(E) \equiv \sum_\nu \delta_{E, E_\nu} \implies \sum_E g(E) = \sum_\nu \quad (3.22)$$

Boltzmann-jakauma mikrotilojen ν todennäköisyydelle

$$p(\nu) = \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{E_\nu}{k_B T} \right\} \quad (3.23)$$

$$Z = \sum_\nu \exp \left\{ -\frac{E_\nu}{k_B T} \right\} \quad (3.24)$$

Pohdittavaa: Mistä tuli jakauman eksponentiaalisuus?

Jos pitäisi valita tältä kurssilta yksi ainoa muistettava asia, se on tämä eksponentiaalinen riippuvuus energiatilan todennäköisyyden, tilan energian ja lämpötilan välillä. Vertaa funktionaalista muotoa mikrokanonisessa esimerkissä johdettuun kaavaan (3.15).

Kerrataan eksponentiaaliseen funktionaaliseen muotoon johdaneet keskeisimmät askeleet.

- Oletettiin ympäristön ja järjestelmän mikrotilojen määrät toisistaan riippumattomiksi, jolloin $\Omega_{1+2} = \Omega_1 \Omega_2$
- Entropian on oltava ekstensiivinen, mikä toteutuu kun se on statistisen painon logaritmi: otetaan $S = k_B \ln \Omega$, mistä seuraa $S = S_1 + S_2$.
- Jakauman eksponentiaalinen muoto tulee ympäristön statistisesta painosta $\Omega_b = e^{S_b/k_B}$.

Sama argumentti voidaan käydä läpi myös käänteisessä järjestyksessä.

- Oletetaan, että järjestelmät A ja B ovat riippumattomia. Tällöin yhdistetyn mikrotilan todennäköisyys on A:n ja B:n mikrotilojen todennäköisyyksien tulo $p_{A+B} = p_A p_B$
- Jos todennäköisyysjakauma riippuu eksponentiaalisesti tilan energiasta: $p_A \sim e^{-\beta E_A}$, $p_B \sim e^{-\beta E_B}$, on $p_{A+B} \sim$

$e^{-\beta(E_A+E_B)} \implies$ eksponentiaalisessa jakaumassa kokonaistodennäköisyys riippuu vain kokonaisenergiasta.

Usein diskreettejä energiatiloja approksimoidaan jatkuvalla energialla. Tämä on hyödyllistä ison kvanttimekaanisen systeemin energiatiloille, koska integraali on yleensä helpompi laskea kuin summa. Tällöin tarvitaan degeneraation yleistys jatkuville energioille eli *tilatiheys*:

$$p(E) dE = \frac{1}{Z} f(E) e^{-\beta E} \quad f(E) = \sum_{\text{tilat}} \delta(E - E_{\text{tila}}). \quad (3.25)$$

3.3 Paramagneettinen kide

Jo peruskursseilta tiedetään, että aineen magnetismi johtuu atomaarisen tason magneettisten momenttien (spinien) vuorovaikutuksista toistensa ja ulkoisen magneettikentän kanssa. Eri aineilla on hyvin monenlaisia magneettisia ominaisuuksia, joiden on lisäksi havaittu riippuvan lämpötilasta. Kiinteän aineen säännöllisessä kidehilassa oleville spineille on suhteellisen yksinkertaista raketaa mikroskooppisia malleja, joten magnetismin ymmärtäminen on statistisen fysiikan klassinen kohde.

Peruskursseilta muistetaan magnetismin lajit:

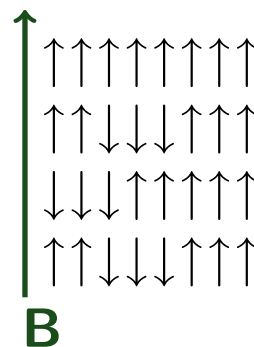
Paramagnetismi, jossa aine vahvistaa ulkoista magneettikenttää atomien spinien kääntyessä sen suuntaiseksi.

Diamagnetismi, jossa aine heikentää ulkoista kenttää. Ilmiön selitys piilee elektronien liikkeen (aineen sisäisten virtojen) ja ulkoisen kentän vuorovaikutuksessa ja on huomattavasti monimutkaisempi kuin paramagnetismin.

Ferromagnetismi, jossa aineella voi olla magneettinen momentti myös ilman ulkoista magneettikenttää. Tätä käsitellään tällä kurssilla faasitransitioiden yhteydessä

Rakennetaan nyt yksinkertainen matemaattinen malli paramagneetille ulkoisessa magneettikentässä ja annetussa lämpötilassa T . Ilmiön suunta on helppo ymmärtää, kun kvanttimekaanista muistetaan, että spinin energia on alhaisempi sen ollessa samansuuntainen magneettikentän kanssa. Mutta mikä on magnetoituman lämpötilariippuvuus?

Yksinkertainen malli paramagneettiselle materiaalille



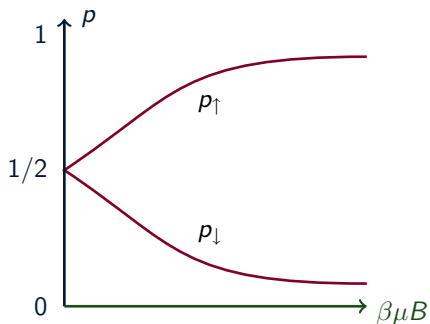
- N kvanttimekaanista spiniä
- Ulkoinen magneettikenttä B
- Tilat $\downarrow, \uparrow$, energiat $\varepsilon_{\downarrow, \uparrow} = \pm \mu B$
- Lämpökylpy lämpötilassa T

- Oletetaan, että ei tarvitse välittää vuorovaikutuksista spinien kesken, tai spinien ja ympäristön välillä

(Muistetaan notaatiot $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$ ja $Z \equiv \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}$)

Yksi dipoli

$$p_{\uparrow} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_{\uparrow}} = \frac{1}{Z} e^{\beta \mu B} \quad p_{\downarrow} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_{\downarrow}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mu B} \quad (3.26)$$



$$Z = e^{-\beta \mu B} + e^{\beta \mu B} = 2 \cosh \beta \mu B$$

$$\Rightarrow p_{\uparrow, \downarrow} = \frac{1}{1 + e^{\mp 2\beta \mu B}} \quad (3.27)$$

(T kasvaa $\Rightarrow$ kohti symmetristä, suuren entropian tilaa.)

Vaikka emme ottaneet huomioon vuorovaikutuksia spinien välillä tai niiden ja ympäristön välillä, on kuitenkin tällaisiakin oltava, koska muuten spinit eivät ole termodynaamisessa tasapainossa lämpökylvyn kanssa. Oletamalla näiden vuorovaikutusten vain saavan aikaan lämpötilan T teemme minimaalisen oletuksen näiden vuorovaikutusten luonteesta; statistisen fysiikan kauneus on siinä, kuinka paljon voimme laskea tietämättä näistä vuorovaikutuksista tämän enempää.

Koska emme huomioi vuorovaikutuksia spinien välillä, on jokaisella N :stä dipolista erikseen samat todennäköisyydet olla ylös- tai alaspäin. Näistä todennäköisyyksistä voidaan laskea fysikaalisten suureiden odotusarvoja.

Magnetoituma

- Todennäköisyydet $p_{\uparrow, \downarrow} = e^{\pm \beta \mu B} / (2 \cosh \beta \mu B)$
- Keskimääräinen magnetoituma $\langle \mu \rangle = +\mu p_{\uparrow} - \mu p_{\downarrow} = \mu \tanh \beta \mu B$
- Keskimääräinen energia $\langle \varepsilon \rangle = -\mu B p_{\uparrow} + \mu B p_{\downarrow} = -B \langle \mu \rangle$

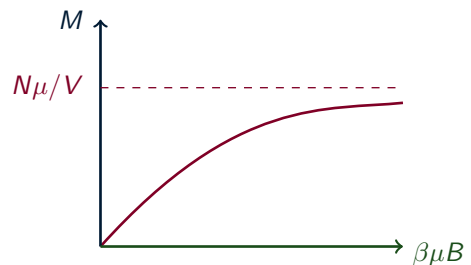
N :lle spinille magnetoituma

$$\mathcal{M} = N \langle \mu \rangle \quad E = N \langle \varepsilon \rangle = -B \mathcal{M},$$

Tilanyhtälö

$$\text{Tilavuutta kohti} \quad M = \frac{\mathcal{M}}{V} = \frac{N}{V} \mu \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \quad (3.28)$$

Tämä on ideaalisen paramagneetin *tilanyhtälö*; johdettuna mikroskooppisesta mallista.



Rajat

- $\beta \mu B \ll 1 \Rightarrow M \approx \frac{N}{V} \frac{\mu^2 B}{k_B T}$
- $\beta \mu B \gg 1 \Rightarrow M \approx \frac{N}{V} \mu$

Miksi nimitämme tätä ”tilanyhtälöksi”? Tässä B ja M ovat tilanmuuttujat, jotka vastaavat tilavuutta tai tiheyttä ja painetta. B on ulkoinen voima, joka säätelee magnetoitumaa, kuten kaasun ulkopuolisella puristuksella aikaansaatu paine säätelee sen tiheyttä.

Yllä olevaa kuvaajaa kannattaa miettiä erikseen B :n ja T :n funktiona.

Suskeptiivisuus

- Responssifunktio: järjestelmän vaste ulkoiseen muutokseen.
- Käytännössä tilanfunktion osittaisderivaatta, esim. $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N}$
- Nyt paine $\Rightarrow$ magneettikenttä B ; tilavuus $\Rightarrow$ magnetoituma M .

Magneettinen susceptiivisuus vakio lämpötilassa

Magnetoitumistilannetta kuvaava responssifunktio

$$dM = \chi_T \overset{\text{kenttävoim.}}{d\mathcal{H}} \approx \chi \overset{\text{permitt.}}{\frac{1}{\mu_0}} \overset{\text{vuontih.}}{dB}$$

$$\Rightarrow \chi_T \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_T \approx \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T \quad (3.29)$$

Curien laki

$$\chi_T \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T}$$

saadaan suoraan tilanyhtälöstä (3.28) kun

$$\beta \mu B \ll 1 \Leftrightarrow T \gg \mu B / k_B \quad (3.30)$$

Pätee kokeellisesti monille materiaaleille.

Käytännön koejärjestelyssä tarkkaan tunnettu magneettikenttä saadaan aikaan aineen ulkopuolelta sähkömagneetilla, jonka virta ja geometria tunnetaan. Palautetaan selkeyden vuoksi mieleen relevantit kenttäsuureet

Kenttävoimakkuus $\mathcal{H}$ määräytyy pelkästään ulkoisista virroista: tämä on siis se ulkoinen kenttä, joka käytännössä määrätään koejärjestelyllä. Siksi susceptiivisuus määritellään nimenomaan vasteena tämän kentän muutokselle.

Magnetoituma M taas aiheutuu aineen sisäisten magneettisten dipolien kentästä.

Magneettivuon tiheys B aiheutuu sekä ulkopuolisista virroista että aineen magnetoitumasta $B = \mu_0(\mathcal{H} + M) = \mu_r \mu_0 \mathcal{H}$, missä $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{N/A}^2$ ja suhteellinen permeabiliteetti $\mu_r = 1 + M/\mathcal{H}$ on kullekin aineelle tyypillinen vakio; paramagneetille $\mu_r > 1$.

Onnettomasti sekä yhden hiukkasen magneettista momenttia että aineen permeabiliteettiä $\mu_r \mu_0$ merkitään tavanomaisesti kirjaimella μ ; tästä syystä pyrimme tässä ilmaisemaan jälkimmäisen suhteellisen permeabiliteetin μ_r avulla.

Yllä oletettiin, että M on hyvin pieni ulkoiseen kenttään $\mathcal{H}$ verrattuna, ja approksimoitiin $B \approx \mu_0 \mathcal{H}$ eli että $\mu_r \approx 1$. Tyypillisille paramagneettisille materiaaleille tämä pätee hyvin, usein $\mu_r \sim 1 + \mathcal{O}(10^{-5})$. Toisin sanoen approksimoidaan, että aineen magnetoitumisesta huolimatta suurin osa aineen sisällä vallitsevasta vuontiheydestä B seuraa kuitenkin ulkoisesta kentästä $\mathcal{H}$.

3.4 Partitiofunktio

Boltzmann-jakauman normitustekijää Z kutsutaan partitiofunktioksi. Sen logaritmi on $\ln Z$ on eräänlainen todennäköisyyksien generoiva funktio (vrt. laskuharjoitus 1), joskin generoivaksi funktioksi se on määritelty hieman erikoisella tavalla.

Partitiofunktio

Usein notaatio $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$

$$\Rightarrow p(\nu) = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta E_\nu\} \quad (3.31)$$

Termodynaamiset suureet voidaan johtaa partitiofunktioista Z :

$$Z(T, V, N) = \sum_\nu \exp\{-\beta E_\nu(V, N)\} \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T} \quad (3.32)$$

- Partitiofunktion luonnolliset muuttujat $Z(T, V, N)$.
- *Huom!* Nyt E ei ole kiinteä, vaan fluktuoi, koska järjestelmä voi vaihtaa energiaa lämpökyllyn kanssa. Tästä tilojen todennäköisyysjakaumasta käytetään termiä *kanoninen ensemble*
- Energian odotusarvo

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_\nu E_\nu \exp\{-\beta E_\nu\} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_\nu \exp\{-\beta E_\nu\} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Kanonisessa enssemblissä siis järjestelmän energialla on tietty todennäköisyysjakauma, jonka määrää kiinteäksi oletetty lämpötila. Tätä on verrattava mikrokanoniseen ensmpleen, jossa energia on vakio. Luonnollinen muuttuja (eli ulkoisten olosuhteiden vakioksi kiinnittämä makroskooppinen suure!) on nyt T , kun se mikrokanonisessa enssemblissä oli E .

Boltzmann-jakauma antaa termodynaamisten suureiden koko mikrotilojen todennäköisyysjakauman. Täten siitä voidaan laskea odotusarvojen lisäksi myös fluktuaatioita näiden odotusarvojen ympärillä. Aiemmin jo totesimme, että useimmiten nämä fluktuaatiot ovat pieniä. Nyt osoitamme tämän väitteen todeksi

makroskooppisen suurelle systeemille. Laskeetaan ensin energian keskihajonta, käyttäen tulosta (3.33).

Energian fluktuaatiot

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_\nu (E_\nu)^2 \exp\{-\beta E_\nu\} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z \quad (3.34)$$

Ja tämän avulla energian fluktuaatiot

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z &= \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\frac{\partial Z}{\partial \beta}}{Z} \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2}{Z^2} = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = (\Delta E)^2 \end{aligned} \quad (3.35)$$

Verrataan lämpökapasiteettiin

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = \frac{(\Delta E)^2}{k_B T^2} \quad (3.36)$$

$\langle E \rangle \sim N$ ja $C_V \sim N$; molemmat ekstensiivisiä

$$\Rightarrow \frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Tyypillisesti $N \sim 10^{20} \Rightarrow \frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-10}$

$\Rightarrow$ Energia fluktuoi, mutta käytännössä hyvin vähän.

$\Rightarrow$ Voidaan identifioida $E_{TD} \equiv \langle E \rangle_{SM}$

Tämä on siis perustelu sille, miksi esimerkiksi valinnan vaikeus mikrokanoonisen ja kanonisen ensmblen välillä sanelee yleensä enemmänkin laskutekninen käytännöllisyys kuin tarkasteltava fysikaalinen tilanne. Vaikka kyseessä olisi oikeasti eristetty makroskooppinen $N \sim 10^{20}$ hiukkasen systeemi, tehdään siis vain mitättömän pienen virheen, jos lasketaan olettaen, että se vuorovaikuttaa lämpökyllyn kanssa. Tämän ”keinotekoisena” lämpökyllyn lämpötila täytyy tietenkin valita siten, että kanoninen energian odotusarvo on sama kuin systeemin oikea säilyvä energia. *Huom! Tämän kurssin laskuharjoituksissa ja kokeessa on eristetyksi sanottu järjestelmä kuitenkin käsiteltävä mikrokanonisessa ja tunnetussa lämpötilassa T oleva kanonisessa ensmblissä!*

Tulos, jonka mukaan suurelle systeemille suhteelliset fluktuaatiot ovat pieniä, on hyvin yleinen ja tunnetaan ”suurten lukujen lakina”. Tarkemmin suurten lukujen laki matemaattisena teoreemana sanoo, että jos satunnaismuuttuja x on N :n riippumattoman satunnaismuuttujan summa, niin suurilla N suhteellinen hajonta $\Delta x / \langle x \rangle \sim 1/\sqrt{N}$ on pieni, eli x n todennäköisyysjakauma on hyvin piikittynyt keskiarvonsa ympärille.

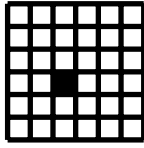
Lisätietoa: Fluktuaatio-dissipaatioteoreema

Yllä oleva on eräs esimerkki statistisessa fysiikassa yleisestä fluktuaatio-dissipaatioteoreemasta, jossa järjestelmän vaste ulkoiseen muutokseen liittyy sisäisten vapausasteiden fluktuaatioihin. Tässä ulkoinen muutos on lämpötila ja vaste siihen energian muutos lämpötilan muuttuessa eli lämpökapasiteetti. Toisena esimerkkinä mainittakoon hydrodynamiikassa tarvittava aineen juoksevuutta kuvaava kerroin ”viskositeetti”. Se kuvaa sitä, kuinka aineen liike yhdessä pisteessä vastaa liikuttavaan voimaan toisessa pisteessä: esimerkiksi kuinka nopeasti vesi virtaa lasin pohjalla, kun pintaa sekoitetaan lusikalla. Tässä yhteydessä ”Kubon kaavana” tunnetun fluktuaatio-dissipaatioteoreeman avulla viskositeetti voidaan laskea erästä odotusarvona kvanttimekaanisesta operaattorista, joka olennaisesti kuvaa energia-impulssitensorin fluktuaatioita.

Tähän asti statistisen fysiikan entropia oli määritelty

Boltzmannin kaavan (3.1) avulla vain *eristetylle* E, V, N -järjestelmälle. Nyt meillä on kuitenkin Boltzmannin todennäköisyysjakauma *lämpökylvyssä* olevan järjestelmän energiatiloille, ja halutaan entropian lauseke, joka pätee myös tälle järjestelmälle. Saatava tulos tunnetaan ”Gibbsin entropian” nimellä.

Gibbsin entropia



Tarkastellaan M identtistä järjestelmää, $M \rightarrow \infty$

- Kullakin mahdolliset energiatilat $i = 1, \dots, N$
- Olkoon n_i järjestelmää tilassa i , $\sum_{i=1}^N n_i = M$
- Kokoelman statistinen paino

$$\Omega(\{n_i\}) = \frac{M!}{n_1! \dots n_N!} \quad (3.37)$$

Entropia järjestelmää kohti on

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{M} k_B \ln \Omega \stackrel{\text{Stirling}}{\approx} \dots = \frac{1}{M} k_B \left(M \ln M - \sum_i n_i \ln n_i \right) \\ &= -k_B \sum_i \underbrace{\frac{n_i}{M}}_{\rightarrow p_i} \ln \underbrace{\frac{n_i}{M}}_{\rightarrow p_i} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Gibbsin entropia

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (3.39)$$

Huomioita laskusta:

- Kaava (3.37) on $\binom{N}{n}$: yleistys ja pääteltävissä samalla tavalla. Tämä siis kertoo, kuinka monella tavalla M järjestelmästä voidaan valita n_1 olemaan tilassa 1, $\dots$ ja n_N olemaan tilassa N .
- Käytettiin ns. replikatempua: ollaan kiinnostuneita vain yhdestä järjestelmästä, mutta otetaan siitä M kopiota, $M \rightarrow \infty$
- Laskussa oletettiin, että jokainen järjestelmä on tasan yhdessä mikrotilassa (ei mikrotilojen todennäköisyysjakaumaa yhdelle järjestelmälle),
- Sen sijaan eri tilojen todennäköisyysjakauma palautettiin takaisin tarkastelemalla replikoiden joukkoa.

Saatu entropialle lauseke itse asiassa pätee Boltzmannin jakauman lisäksi mille tahansa todennäköisyysjakaumalle, jolla järjestelmä voi eri tilojen välillä fluktuoida. Erityisesti voidaan tarkistaa, että mikrokanoniselle jakaumalle saadaan takaisin Boltzmannin entropia: mikrokanonisessa tapauksessa jokainen Ω tilasta on yhtä todennäköinen, joten tilan todennäköisyys on $p_i = 1/\Omega$ kaikille i . Sijoittamalla tämä Gibbsin lausekkeeseen (3.39) saadaan $S = -k_B \ln 1/\Omega(\sum_i p_i) = k_B \ln \Omega$, eli palaututaan Boltzmannin kaavaan (3.1).

Tämä entropian lauseke voitaisiin myös ottaa lähtökohdaksi lämpökylpyä määriteltessä ja lähteä kaavasta (3.39) käsin johdamaan eksponentiaalista todennäköisyysjakaumaa. Tarkastellaan vielä Gibbsin entropian lausekkeen yhteyttä termodynamiikkaan.

Yhteys termodynamiikkaan

Ergodisuushypoteesi

TD:n ja SM:n yhteys vaatii tarkkaan ottaen vielä, että järjestelmä on *ergodinen*, eli että ajan kuluessa järjestelmä käy läpi (lähes) kaikki kyseistä makrotilaa vastaavat mikrotilat.

Olenaisesti ergodisuus: aikakeskiarvo = mikrotilakeskiarvo.

Voidaanko johtaa Gibbsin entropiasta TD1 ?

- TD1: $dE = T dS - P dV$ (Laitetaan nyt $dN = 0$)
- Mikrokanonisessa *määriteltiin* T, P niin, että TD1 pätee
- Kanoninen (lämpökylpy) johdettiin mikrokanonisesta $\Rightarrow$ toki TD1 pätee edelleen
- Varmistetaan kuitenkin miten se toimii

$$E = \sum_{\nu} E_{\nu} p_{\nu} \quad p_{\nu} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (3.40)$$

$$dE = \sum_{\nu} E_{\nu} dp_{\nu} + \sum_{\nu} dE_{\nu} p_{\nu} \quad (3.41)$$

Verrataan näitä termejä $T dS$:ään ja $-P dV$:hen.

TD1 kanonisessa ensemblessä, jatkoa

$$dE = \sum_{\nu}^{(1)} E_{\nu} dp_{\nu} + \sum_{\nu}^{(2)} dE_{\nu} p_{\nu}$$

$$\begin{aligned} T dS &= -k_B T d \left(\sum_{\nu} p_{\nu} \ln p_{\nu} \right) \stackrel{(3.42)}{=} d \sum_{\nu} p_{\nu} \underbrace{\ln p_{\nu}}_{d \ln p_{\nu}} \\ &= -k_B T \left(\sum_{\nu} \ln p_{\nu} dp_{\nu} \right) - k_B T \left(\sum_{\nu} \frac{dp_{\nu}}{p_{\nu}} p_{\nu} \right) \\ &= \sum_{\nu} E_{\nu} dp_{\nu} = (1) \end{aligned} \quad (3.43)$$

Ehrenfestin periaate: ulkoisen parametrin (V) muuttuessa hitaasti (reversiibeli muutos, $dS = 0$!) järjestelmä pysyy samassa tilassa; ainoastaan tilan energia muuttuu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_{\nu}}{\partial V} \stackrel{\text{rev.}}{=} 0, \quad \frac{\partial}{\partial V} E \stackrel{\text{rev.}}{=} \sum_{\nu} p_{\nu} \frac{\partial E_{\nu}}{\partial V} &= \left\langle \frac{dE}{dV} \right\rangle = -P \\ \Rightarrow (2) &= -P dV \end{aligned} \quad (3.44)$$

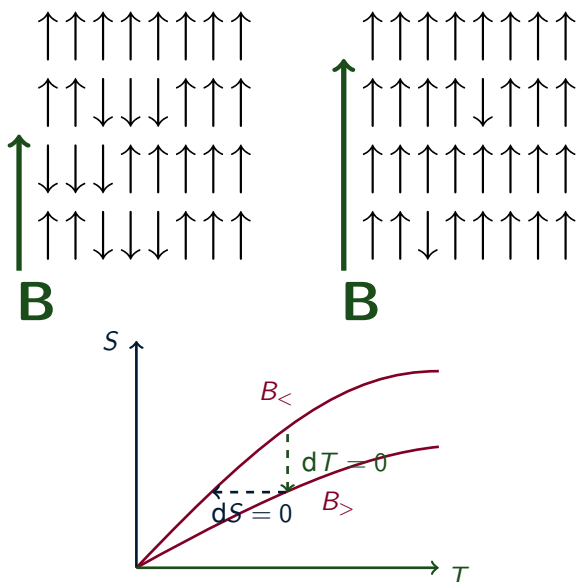
3.5 Sovelluksia

Tavallisessa jääkaapissa laajeneva kaasu ottaa lämpöä viilennävästä sisätilasta. Puristettaessa kaasu taas luovuttaa lämpöä jääkaapin ulkopuolelle. Tässä käytetään hyväksi kaasun tilanyhtälön ominaisuutta, että pienentämällä painetta isotermisesti voidaan entropiaa kasvattaa, ja päinvastoin. Paramagneettisessa järjestelmässä paineen korvaa ulkoinen magneettikenttä: sitä kasvattamalla voidaan spinejä järjestää eli entropiaa pienentää. Tätä ilmiötä, nimeltään adiabaattinen demagnetointi, voidaan käyttää laboratorio-olosuhteissa jäähdytykseen alle Kelvinin lämpötiloissa (³He-kompressorilla ei ilmeisesti päästä tämän alle).

Adiabaattinen demagnetointi

Tarkastellaan taas spin-järjestelmää; halutaan käyttää spinejä jäähdytykseen.

- Muistetaan TD3 $\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$
- Halutaan siis pieni entropia, järjestelmä kohti perustilaa.



- Kohti pientä entropiaa päästään myös kasvattamalla magneettikenttää.
- Lämpökylvyssä kasvatetaan B:tä $\Rightarrow$ spinit kääntyvät, S pienenee
- Todennäköisyydet $p_{\uparrow, \downarrow} = 1/(1 + e^{\mp 2\beta \mu B})$
 $\Rightarrow S$ riippuu vain $\mu B/(k_B T)$:stä.
- Eristetyssä järjestelmässä $dS = 0$
 $\Rightarrow B$:n pienentyessä adiabaattisesti T laskee.

Käytännössä menetelmään perustuva kone toimii tuttujen ideaalikaasukoneiden tapaan syklissä.

Adiabaattinen demagnetointi T, S -tasossa

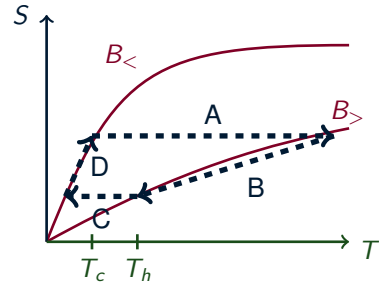
Absoluuttinen nollapisteen saavuttamattomuus

Kuvasta: ei voida äärellisellä määrällä toistoja päästä

$T = 0$:aan.

Eräs TD3:n muoto: mikään syklinen prosessi ei voi päästä $T = 0$:aan.

Käytännössä jäähdytetään kappaletta ja lämmitetään ympäristöä



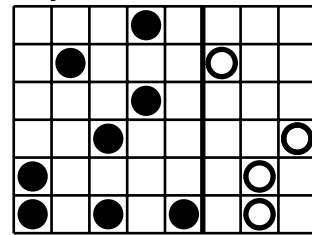
- A Kasvatetaan kenttää eristyksissä
- B Luovutetaan lämpöä kylpyyn
- C Pienennetään kenttää eristyksissä
- D Otetaan lämpöä jäähdytettävästä aineesta

Pohdittavaa: Milloin tehdään työtä?

HT: laske/arvioi hyötysuhde

Seuraavaksi johdetaan uudestaan kaasujen sekoitusentropian lauseke tarkaselemalla hilalla olevaa kaasumallia, jossa kaasumolekyyleillä on diskreetit mahdolliset paikat.

Sekoitusentropia



- $N_A + N_B = N$ hilapaikkaa, $n_A + n_B = n$ kaasumolekyylejä
- Alussa erotettu väliseinällä, sitten annetaan liikkua vapaasti.
- Statistiset painot

$$\Omega_{\text{ennen}} = \Omega_A \Omega_B = \binom{N_A}{n_A} \binom{N_B}{n_B} \quad (3.45)$$

$$\Omega_{\text{jälkeen}} = \binom{N}{n_A} \binom{N}{n_B} \quad (3.46)$$

Entropian muutos

$$\Delta S = k_B (\ln \Omega_{\text{jälkeen}} - \ln \Omega_{\text{ennen}}) = \text{Stirling, } N \gg n =$$

$$k_B \left(n_A \ln \frac{N}{n_A} + n_B \ln \frac{N}{n_B} \right) = k_B n_A \ln \left(1 + \frac{N_B}{n_A} \right) + k_B n_B \ln \left(1 + \frac{N_A}{n_B} \right) \quad (3.47)$$

Täsmälleen sama tulos kuin aikaisemmin, korvattu vain $V_{A,B} \rightarrow N_{A,B}$

Tilanyhtälön johtaminen energiasta

Johdantona seuraavaan lukuun palautetaan mieleen paramagneettisen kiteen malli luvusta 3.3 ja kuinka laskimme tilanyhtälön $\mathcal{M}(B)$. Laskimme siis Boltzmannin jakaumasta tilojen $\uparrow$ ja $\downarrow$ todennäköisyydet, ja tästä todennäköisyysjakaumasta odotusarvona magnetoituman $\mathcal{M}(B)$.

Voisiko $\mathcal{M}(B)$:n laskea lähtien liikkeelle kokonaisenergiasta E ja termodynamiikan 1. pääsäännöstä?

1. Tarvitsisimme ensin termodynamiikan ensimmäisen pääsäännön magneettiselle järjestelmälle (katso tarkemmin s. 36):

$$dE = T dS - \mathcal{M} dB. \quad (3.48)$$

Tämä kaava siis vastaa kaasujen kaavaa $dE = T dS - P dV$.

2. Saadaksemme magnetoituman meidän pitäisi nyt derivoida

$$\mathcal{M} = - \left(\frac{\partial E}{\partial B} \right)_S \quad (3.49)$$

tai

$$\mathcal{M} = T \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_E \quad (3.50)$$

3. Tätä varten pitäisi laskea entropia, jonka toki saisimme Gibbsin kaavasta $S = -k_B \sum_\nu p_\nu \ln p_\nu$.

Kokonaisuutena ylläoleva tapa on kovin hankala, koska S :n lauseke on monimutkainen. Perusongelma on siinä, että energian E luonnolliset muuttujat ovat S ja B , mutta lämpökylvyssä se on helpompi laskea T :n kuin S :n funktiona. Koska energian E luonnollinen muuttuja on S , se soveltuu parhaiten eristettyjen järjestelmien ymmärtämiseen. Lämpökylvyn tapauksessa haluaisimme energian sijalle toisen *termodynaamisen potentiaalin*, jonka luonnollinen muuttuja olisi T . Tällainen on *vapaa energia* $F = E - TS$, johon siirtymistä käsitellään kurssin seuraavassa osassa.

Luku 4

Termodynaamiset potentiaalit

4.1 Johdantoa

Klassisessa mekaniikassa on totuttu siihen, että kun tunnetaan Hamiltonin funktio (energia) järjestelmää kuvaavien muuttujien funktiona, voidaan siitä suoraviivaisesti johtaa ja ratkaista liikeyhtälöt. Samoin kvanttimekaniikassa lähdetään liikkeelle Hamiltonin operaattorista, jonka ominastilojen löytäminen on yleensä avain fysikaalisen tilanteen ymmärtämiseen. Tyypillisesti halutaan löytää järjestelmän perustila eli matalimman energian tila. Klassisen mekaniikan liikeyhtälötkin voidaan (Lagrangen formalismissa) johtaa *minimoimalla* vaikutusta (aktiota). Sekä laskuteknisesti että käsitteellisesti on fysiikassa usein hyödyllistä muotoilla ongelma jonkun suureen tai funktion minimointina tai maksimointina.

Tällä kurssilla on kyllä laskettu energian odotusarvoja, mutta emme ole missään yhteydessä yrittäneet ”minimoida” energiaa. Sen sijaan olemme lähteneet liikkeellä (mikrokanonisesta) eristetystä järjestelmästä, jonka energia on kiinteä, ja todennet termodynaamisen tasapainon vastaavan *entropian* maksimitilaa. Lämpökylvyssä olevan (kanonisen) järjestelmän kohdalla taas emme ole vielä löytäneet mitään suuretta, jonka minimiä tai maksimia termodynaaminen tasapaino vastaisi.

Tasapainotila

Mikrokanoninen ensemble

Eristetty järjestelmä

- Lämpöä ei johdu
- $dQ = T dS$
- ”Luonnollinen muuttuja” S

Tasapainoehdot:

- Mikroskooppinen: $\Omega = \max$
- Termodynaaminen: $S = \max$

Kanoninen ensemble

Järjestelmä lämpökylvyssä

- Lämmönvaihto kyllyn kanssa
- Kylpy ”iso”: T vakio
- T luonnollinen muuttuja

Tasapainossa:

- Mikroskooppinen: Boltzmann p_ν
- Termodynaaminen: ???

Maksimoiko/minimoiko lämpökylvyssä oleva järjestelmä jonkin ”potentiaalin”?

Vastaus yllä olevaan kysymykseen on myönteinen; lämpökylvyssä olevan järjestelmän termodynaaminen tasapaino vastaa ns. vapaan energian minimiä. Ennen tätä kuitenkin kannattaa esitellä hieman (suhteellisen triviaalia) matemaattista terminologiaa.

Legendren muunnos

Oletetaan kahden muuttujan funktio $F(x, y)$:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy \quad (4.1)$$

$$\equiv u(x, y) dx + v(x, y) dy \quad (4.2)$$

Konjugaattimuuttujat

Parit (x, u) ja (y, v) ovat *konjugaattimuuttujien* pareja

Halutaan ottaa x :n sijasta u uudeksi muuttujaksi, jonka suhteen derivoidaan.

Tätä varten määritellään uusi funktio

$$\begin{aligned} G(u(x, y), y) &\equiv F(x, y) - u(x, y)x \\ \Rightarrow dG &= \left[\dot{u}(x, y) d\dot{x} + v(x, y) dy \right] \\ &\quad - \left[\dot{u}(x, y) d\dot{x} + x du(x, y) \right] \\ &= v(x, y) dy - x du(x, y) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Tässä siis annoimme uudet nimet u ja v alkuperäisen kahden muuttujan funktioimme F osittaisderivaatoille. Sen jälkeen huomaisimme, että yhdistelmän $F - ux$ differentiaali onkin luontevampaa kirjoittaa u :n kuin x :n differentiaalin avulla. Nyt kun on hieman harjoiteltu, lyhennetään notaatiota ja jätetään funktioiden argumentit merkitsemättä.

Legendre jatkuu

Oli siis

$$\begin{aligned} dF &= u dx + v dy, \quad G = F - ux \\ \Rightarrow dG &= v dy - x du \end{aligned} \quad (4.4)$$

Toisin sanoen

$$x = - \left(\frac{\partial G}{\partial u} \right)_y \quad (4.5)$$

G :n luonnollinen muuttuja on u ; entinen x on u :n funktio:

$$u(x, y) \rightarrow x(u, y). \quad (4.6)$$

Legendren muunnos

Legendren muunnoksessa vaihdetaan sekä riippumatonta muuttujaa että tutkittavaa funktiota:

$$F(x, y) \Rightarrow G(u, y) = F - ux = F - x \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \quad (4.7)$$

Termodynamiikka on täynnä konjugaattimuuttujien pareja. Muistetaan TD1:

$$dE = T dS - P dV + \mu dN \quad (4.8)$$

Tästä näemme, että konjugoitujen muuttujien parit kaasusysteemille ovat (T, S) , (P, V) ja (μ, N) . Voidaan huomata, että konjogoiduista muuttujista aina toinen (S, V, N) on ekstensiivinen ja toinen (T, P, μ) intensiivinen.

Harmillinen ”ongelma” energian E käytössä lämpökyllyn yhteydessä oli siis se, että energian luonnollinen muuttuja on entropia S . Lämpökylvyssä sen sijaan laskemme Boltzmannin jakaumasta kaiken T :n funktiona, joten kannattaa tehdä Legendren muunnos, jossa T otetaan S :n sijaan uudeksi muuttujaksi.

4.2 Vapaa energia

Helmholtzin vapaa energia

- Boltzmannin jakaumasta saadaan esim $\langle E \rangle$, S jne. T :n funktiona.
- On helppo derivoida niitä T :n suhteen, mutta TD1 sanoo:

$$dE = T dS - P dV + \mu dN \quad (4.9)$$

$\Rightarrow$ tulee vain derivaattoja S :n suhteen.

Tehdään siis Legendren muunnos $S \Rightarrow T$ ja määritellään uusi termodynaaminen potentiaali

Helmholtzin vapaa energia F

$$F = E - TS \Rightarrow dF = -S dT - P dV + \mu dN \quad (4.10)$$

Tarkemmin kirjoitettuna voisimme siis esittää ylläolevan muodossa

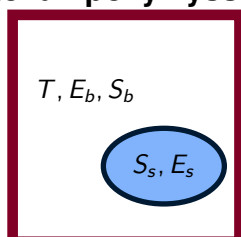
$$F(T, V, N) = E(S, V, N) - T(S, V, N)S, \quad (4.11)$$

mistä seuraa

$$\begin{aligned} dF &= dE - d(TS) = [T dS - P dV + \mu dN] - [T dS + S dT] \\ &= -S dT - P dV + \mu dN \end{aligned} \quad (4.12)$$

Osoitetaan nyt, että termodynaaminen tasapaino vastaa vapaan energian minimiä.

Tasapainoehto lämpökylvyssä



- Pidetään järjestelmän V, N vakiona
- Oletetaan: järjestelmään siirtyy kylvystä $dQ = dE_s$
- Järjestelmän entropian muutos dS_s
- Ympäristön entropian muutos $dS_b = -dE_s/T$

TD2: entropian kokonaismuutos ≥ 0 :

$$\begin{aligned} dS_s + dS_b &= dS_s - dE_s/T \geq 0 \\ \Rightarrow dE_s - T dS_s &= dF_s \leq 0 \end{aligned} \quad (4.13)$$

Tasapainoehto: vapaa energia minimoituu

F pienenee irreversiibelissä, pysyy samana reversiibelissä prosessissa.

TDTP lämpökylvyssä: järjestelmän vapaan energian minimi.

Tulkinta: $F = E - TS$.

E pyrkii alaspäin: suosii perustilaa, järjestystä. S pyrkii ylöspäin, kohti epäjärjestystä. T määrää, kumpi voittaa.

Alaindeksit ovat lyhenteitä sanoista s =system, b =bath.

Tässä siis oletettiin, että ympäristö (lämpökylpy) pysyy koko ajan tasapainossa, joten sillä on hyvin määritelty lämpötila T . (T on siis tässä koko ajan kyllyn lämpötila. Jos järjestelmä ei ole termodynaamisessa tasapainossa, sillä ei välttämättä ole hyvinmääriteltyä lämpötilaa. Jos se taas on tasapainossa ympäristön kanssa, on sen lämpötila määritelmän mukaan sama T .) Järjestelmän osalta taas prosessi on irreversiibeli, eli kohti tasapainoa etenevä. Tämä järjestelmän muutos kohdistuu tasapainoa toisaalta ”haluaa” kasvattaa järjestelmän entropiaa dS_s ; toisaalta taas pienentää järjestelmän energiaa dE_s (koska tämä kasvattaa lämpökyllyn entropiaa). Tasapaino löydetään siinä kohdassa, jossa vapaa energia minimoituu.

Nyt on huomattava, että yllä oleva tarkastelu koskee nimenomaan spontaaneja eli kohti tasapainoa vieviä makroskooppisia muutoksia. Toisin sanoen vapaata energiaa minimoidaan nimenomaan ”muiden makroskooppisten muuttujien” (kuten α_i statistisen mekaniikan peruspostulaateissa luvussa 3.1) suhteen. Eli T, V, N ovat kiinteitä, ja termodynaaminen tasapainotila lämpökylvyssä olevalle järjestelmälle on vapaan energian $F_s(T, V, N; \alpha_1, \dots, \alpha_n)$ minimi $\{\alpha_i\}$:den suhteen. Kun ollaan tasapainossa, $\{\alpha_i\}$:den arvot määräytyvät tasapainoehdosta $F = F_{\min}$, jolloin vapaa energia on kolmen muuttujan T, V, N funktio.

Olemme korostaneet sitä, että vapaa energia on käytännöllinen, koska T on sen ”luonnollinen muuttuja”. Tämä näkyy siinä, että jos järjestelmän energiatilat osataan laskea, on kaiken muun termodynamiikan, siis erityisesti tilanyhtälöiden, laskeminen mekaaninen, suoraviivainen toimenpide, joka etenee vapaan energian kautta. Tätä on verrattava mikrokanoniseen laskuun (esim. kidevirheet sivulla 25), jossa jouduttiin ensin laskemaan lämpötila ja sitten yritettiin kääntää tämä yhtälö jotta saataisiin haluttu suure lämpötilan funktiona. Varsinainen ongelma on tietysti energiatilojen tunteminen, joka on vuorovaikuttaville järjestelmille vaikeaa.

Seuraavassa esitetään tämä suoraviivainen algoritmi järjestelmälle, jonka energiatilat tunnetaan ja partitiofunktio osataan laskea. Lähtökohtina ovat siis Boltzmannin jakauma (3.1) ja Gibbsin entropiakaava (3.39).

Vapaa energia ja partitiofunktio

$$p_\nu = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\nu} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_\nu p_\nu \ln p_\nu = -k_B \sum_\nu p_\nu \ln \left(\frac{1}{Z} e^{-\beta E_\nu} \right) \\ &= k_B (\ln Z) \left(\sum_\nu p_\nu \right) - k_B \sum_\nu p_\nu (-\beta E_\nu) \\ &= k_B \ln Z + E/T \quad (4.15) \\ \Rightarrow -k_B T \ln Z &= E - TS = F. \quad (4.16) \end{aligned}$$

Vapaa energia partitiofunktioista $F = -k_B T \ln Z$

Johtaa perusalgoritmiin:

- Lasketaan energiatilat E_ν ja partitiofunktio $Z = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu}$

$$F = -k_B T \ln Z$$

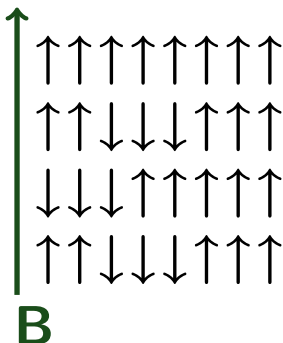
- Muut suureet derivoimalla:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (4.17)$$

- Derivoida osataan aina $\Rightarrow$ jos vain tunnetaan E_ν , loppu on mekaanista.

Palautetaan mieleen paramagneettisen kiteen malli. Laskemme tälle nyt vapaan energian ja tämän derivaattoina johdamme tilanyhtälön, suoraviivaisena sovelluksena yllä esitetystä algoritmista.

Paramagneetti uudelleen



- Tilat $\uparrow, \downarrow$, energiat $\varepsilon_{\uparrow, \downarrow} = \pm \mu B$
- Lämpökylpy lämpötilassa T
- Yhden spinin partitiofunktio $Z_1 = 2 \cosh \beta \mu B$
- Kokonaismagnetoituma $\mathcal{M} = N \mu \tanh \beta \mu B$
- Energia $E = -B \mathcal{M}$

$$\begin{aligned} Z_N &= \sum_{s_1=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \left\{ -\beta \sum_{n=1}^N (-s_n \mu B) \right\} = \\ &= \sum_{s_1=\pm 1} \exp \{ \beta s_1 \mu B \} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \{ \beta s_N \mu B \} = Z_1^N \quad (4.18) \end{aligned}$$

$$\text{Vapaa energia } F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln(2 \cosh \beta \mu B) \quad (4.19)$$

$$\text{Riippumattomat vapausasteet } Z_N = Z_1^N \Rightarrow F_N = N F_1$$

Energia on summa toisistaan riippumattomista yhden spinin energioista. Tämän seurauksena partitiofunktio faktorisoituu toisistaan riippumattomien yhden spinin partitiofunktioden tuloksi. Tällöin partitiofunktion logaritmi ja vapaa energia ovat luonteesta eksteniivisiä, eli N :n spinin vapaa energia on $F_N = N F_1$, missä F_1 on yhden spinin vapaa energia.

Paramagneetti uudestaan, F potentiaalina

Edellä laskettiin

$$F_N = -k_B T \ln Z_N = -N k_B T \ln(2 \cosh \beta \mu B) \quad (4.20)$$

$$\text{Tarvitaan magneetin TD1: } dF = -S dT - \mathcal{M} dB \quad (4.21)$$

Tämä voidaan perustella suoraan spinien todennäköisyysjakauman avulla

$$\begin{aligned} p_{s=\pm 1} &= \frac{e^{s \beta \mu B}}{Z} \\ \Rightarrow \langle \mu \rangle &= \sum_{s=\pm 1} s \mu p_{s=\pm 1} \\ &= k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial B} \right)_T = - \left(\frac{\partial F_1}{\partial B} \right)_T \quad (4.22) \end{aligned}$$

Muut suureet suoraan F :n derivaattoina

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_B \quad (4.23)$$

$$= N k_B \ln(2 \cosh \beta \mu B) - \frac{N \mu B}{T} \tanh \beta \mu B$$

$$E = F + TS = -N \mu B \tanh \beta \mu B \quad (4.24)$$

$$\mathcal{M} = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T = - \frac{E}{B} = N \mu \tanh \beta \mu B \quad (4.25)$$

Algoritmi on samalla tavalla suoraviivainen aina, kun tunnetaan joku termodynaaminen potentiaali luonnollisten muuttujensa funktiona. Esimerkiksi vapaan energian luonnolliset muuttujat ovat T ja B , ja koska paramagneettisen kiteen mallistamme osataan laskea vapaa energia nimenomaan T :n ja B :n funktiona, saadaan tilanyhtälö suoraviivaisesti. Samasta mallista saadaan toki myös energia T :n ja B :n funktiona, mutta koska energian luonnollinen muuttuja on S eikä T , ei tällaisesta $E = f(T, B)$ -lausekkeesta voida suoraan derivoimalla laskea vaikkapa entropiaa. Samoin esimerkiksi klassisen ideaalikaasun energian yksinkertainen lauseke, Joulen laki $E = (3/2) N k_B T$, on toki hyvin hyödyllinen, mutta pelkästään siitä ei voida johdattaa ideaalikaasun tilanyhtälöä. Tätä varten pitäisi tietää esim. $E(S, V, N)$ tai $F(T, V, N)$; nämä selvästi monimutkaisemmat funktiot on johdettava Joulen laista ja tilanyhtälöstä. Eksplisiit-

tiset lausekkeet ks. (Arponen & Honkonen).

Muutamia huomioita näin saaduista termodynaamisista suhteista:

- Lausekkeiden manipulointia helpottaa seuraava kaava: Merkitään $\alpha = \tanh \beta \mu B$, nyt $\mathcal{M} = N \mu \alpha$ ja $\ln(2 \cosh \beta \mu B) = \ln \frac{2}{\sqrt{1-\alpha^2}}$.
- Voidaan tarkistaa, että kun yllä olevista kaavoista ratkaistaan α magnetoituman funktiona ja sijoitetaan entropian lausekkeeseen, saatu $S(\mathcal{M})$ on sama kuin mikrokanonisessa laskussa (HT).
- Samoin voidaan $S(\mathcal{M})$:n lausekkeen avulla tarkistaa, että yllä olevat arvot vastaavat vapaan energian minimiä magnetoituman $\mathcal{M}$ funktiona (HT). Tässä siis magnetoituma $\mathcal{M}$ on ”muu makroskooppinen muuttuja”, jonka arvo voidaan määrittää tasapainoehdosta eli vaatimuksesta, että $F(\mathcal{M})$:n minimoituu.
- Kannattaa tarkistaa, mitä tapahtuu rajoilla $\alpha \rightarrow 0$ ja $\alpha \rightarrow \pm 1$
- Nyt, toisin kuin mikrokanonisessa laskussa, on aina $E < 0$: kannattaa miettiä miksi.
- Suoraan nähdään, että $\mathcal{M}$:n etumerkki on aina sama kuin B :n, eli enemmistö spineistä on ulkoisen kentän suuntaisia.

Lisätietoa: Huomautuksia magneettisen systeemin energiasta

Oppikirjoissa esiintyy erilaisia konventioita magneettisysteemin energialle riippuen siitä, mitkä vapausasteen itse asiassa lasketaan osaksi systeemiä. Yllä esitetty ensimmäisen pääsäännön muoto $dF = -S dT - \mathcal{M} dB$ riippuu tästä konventiosta. Kirjallisuusvertailun helpottamiseksi yritetään tässä hieman selkeyttää eri konventioiden eroja.

Tarkastelun kohteena on nyt siis järjestelmä, jonka magnetoituma on $\mathcal{M} = V M$; oletamme tilavuuden vakioksi $dV = 0$. Lähtökohtana on perusrelaatio magnetoitumalle, kentänvoimakkuudelle ja magneettivuon tiheydelle $B = \mu_0(\mathcal{H} + M)$. Näistä siis $\mathcal{H}$ riippuu vain ulkoisesta magneetista, M ja B aineesta.

- Magneettikentän energia on $E_{\text{mag.}} = \frac{V}{2\mu_0} B^2$
- Sähköopista tutusta Poyntingin vektorista voidaan päätellä magneettikentän muuttuessa siirtyvän energian määrä eli magneettinen työ $dW = V \mathcal{H} dB = \frac{V}{\mu_0} B dB - \mathcal{M} dB$
- Tällä kurssilla magneettikentän energia ei ole osa järjestelmää, eli järjestelmän energia on $E_s = E - E_{\text{mag.}}$, jolloin järjestelmän energian muutos on $dE_s = dW - dE_{\text{mag.}} = -\mathcal{M} dB$. Ks. BS (5.10.7).
 - Näin määritellylle järjestelmälle B on energian luonnollinen muuttuja.
 - Energia on siis $E(S, V, B)$ ja $TD1$ saa muodon $dE = T dS - \mathcal{M} dB$.
 - Legendren muunnoksella voidaan vaihtaa luonnollista muuttujaa ja esitellä magneettinen entalpia $H = E + \mathcal{M} B$, jolle $dH = T dS + B d\mathcal{M}$.
- Jos sen sijaan vähennetään järjestelmän energiasta vastaavan ulkoisen kestopagneetin tai säkövirtojen tyhjiöön aikaansaaman kentän energia $\frac{\mu_0 V}{2} \mathcal{H}^2$, saadaan $dE_s^{(2)} = dW - d\frac{\mu_0}{2} \mathcal{H}^2 = \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M}$. (Arponen, Honkonen)
 - Näin määritellylle järjestelmälle $\mathcal{M}$ on energian luonnollinen muuttuja.
 - Energia on siis $E(S, V, \mathcal{M})$ ja $dE = T dS + \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M}$.
 - Taaskin voidaan Legendren muunnoksella esitellä magneettinen entalpia $H = E - \mu_0 \mathcal{M} \mathcal{H}$, jonka differentiaali on $dH = T dS - \mathcal{M} d\mathcal{H}$

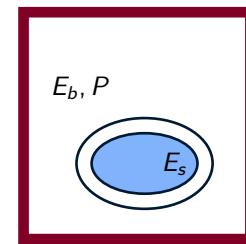
- Mandl (1.45) vähentää kokonaisenergiasta $\frac{\mu_0}{2} \mathcal{H}^2 + \mathcal{H} \mathcal{M}$.

Ehkä varmempi tapa pysyä näissä kärryillä on kuitenkin tarkistaa suoraan suoraan spinien todennäköisyyksistä $p_{\uparrow, \downarrow}$, että $\mathcal{M} = (\partial F / \partial B)_T$.

4.3 Entalpia, Gibbsin vapaa energia

Yllä siis tehtiin Legendren muunnos $S \rightarrow T$, joka soveltui hyvin lämpökylvyssä olevan järjestelmän käsittelyyn. Vastaavalla tavalla voidaan tehdä munnot myös muille konjugaattimuuttujapareille.

Entalpia



- Järjestelmän seinä liikkuva, mutta eristetty
- Lämpöä ei johdu $\Rightarrow S$ luonnollinen muuttuja
- Ympäristö on ”paineekylpy”; P vakio, V ei
- Halutaan tehdä Legendren muunnos $V \rightleftharpoons P$

$$dE = T dS - P dV + \mu dN \quad (4.26)$$

Entalpia H

$$H = E + PV \Rightarrow dH = T dS + V dP + \mu dN \quad (4.27)$$

- Tasapainoehto edelleen $S = \max$
- Lämpökapasiteetti vakio paineessa

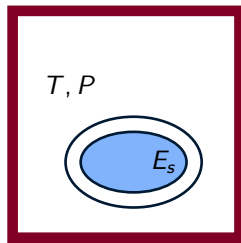
$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N} = \left(\frac{\partial (E + PV)}{\partial T} \right)_{P, N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, N} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N} = C_P \quad (4.28)$$

- Käytetään usein kemiassa
- Magneetismissa vastaava $M \rightleftharpoons B$; ”magneettinen entalpia”

Tyypillinen kemiallinen reaktio sekä luonnossa että useimmiten laboratoriossa tapahtuu vakio paineessa. Tällöin reaktiossa vapautuvasta lämmöstä osa kuluu laajenemiseen eikä jää lopputuotteiden energiaksi. Kemiallisten reaktioiden energiatasapaino ilmoitetaan tämän takia entalpien muutoksena (moolia tms. kohden).

Tekemällä Legendren muunnokset sekä parin (S, T) että (V, P) suhteen saadaan myös hyödyllinen termodynaaminen potentiaali Gibbsin vapaa energia eli Gibbsin funktio.

Gibbsin vapaa energia



- Liikkuva, lämpöä johtava seinä
- Lämpö- ja painekylpy $\Rightarrow$ luonnolliset muuttujat T, P
- Halutaan tehdä Legendren muunnokset $V \Leftrightarrow P$ ja $T \Leftrightarrow S$

$$dE = T dS - P dV + \mu dN \quad (4.29)$$

Gibbsin vapaa energia G

$$G = E + PV - TS \Rightarrow dG = -S dT + V dP + \mu dN \quad (4.30)$$

- Tasapainoehto $G = \min$

Ekstensiivisyysargumentti, $G = N\mu$

G ekstensiivinen, kuten kaikki TD potentiaalit:

$$G = g(P, T)N$$

$$\begin{aligned} \text{Differentiaalista (4.30)} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} &= \mu = g(T, P) \\ \Rightarrow G(T, P, N) &= \mu(T, P)N \quad (4.31) \end{aligned}$$

Tämän tuloksen perusteella usein puhutaan Gibbsin vapaan energian sijasta vain kemiallisesta potentiaalista. Jos hiukkasten lukumäärä säilyy, kyseessä on olennaisesti samasta suureesta. Palauttamalla takaisin tehty Legendren muunnokset saadaan muille termodynaamisille potentiaaleille relaatiot

$$E = TS - PV + \mu N \quad (4.32)$$

$$F = -PV + \mu N \quad (4.33)$$

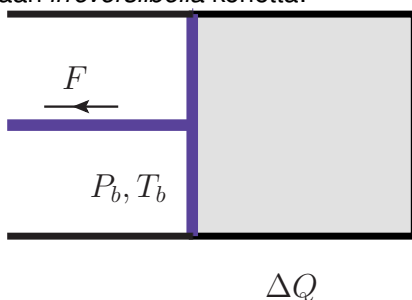
$$H = TS + \mu N. \quad (4.34)$$

Näistä on paljon vähemmän hyötyä käytännön laskuissa kuin voisi äkkiseltään luulla, vaikka fysikaalista tulkintaa on tietysti kiva mietiskellä.

Hieman lisää fysikaalista intuitiota termodynaamisiin potentiaaleihin saamme toivottavasti tarkastelemalla ”maksimaalisen työn” käsitettä.

Maksimaalinen työ

Tarkastellaan *irreversiibeliä* konetta:



- Oletetaan lämpö- ja painekylpy P_b, T_b
- Järjestelmä luovuttaa lämmön Q ja tekee työtä
 - Painetta P_b vastaan
 - ”Hyödyllistä” voimalla F

Entropian muutokset:

- Järjestelmä ΔS
- Kylpy Q/T_b
- TD2: $\Delta S + Q/T_b \geq 0$

Järjestelmä tekee työn

- Painetta vastaan $P_b \Delta V$
- Hyödyllistä työtä $F \Delta x \equiv W$

Järjestelmän luovuttama energia

$$\begin{aligned} -\Delta E &= P_b \Delta V + W + Q \geq P_b \Delta V + W - T_b \Delta S \\ \Rightarrow W &\leq -\Delta(E - T_b S + P_b V) \quad (4.35) \end{aligned}$$

Lämpö- ja painekylvyssä T_b ja P_b ovat vakioita, siksi $T_b \Delta S = \Delta(T_b S)$

Maksimaalinen työ, jatkoa

Saatiin suurin mahdollinen järjestelmän tekemä työ

$$W_{\max} = -\Delta(E - T_b S + P_b V) \equiv -\Delta A \quad (4.36)$$

$E - T_b S + P_b V \equiv A$ = ”availability,” eräänlainen ”hyödyllinen” energia.

Reversiibelille prosessille $T = T_b$ ja $P = P_b$

- $A = -G$ Gibbsin vapaa energia antaa suurimman mahdollisen työn
- Selittää termin ”vapaa energia”
- Irreversiibelissä prosessissa maksimaalinen työ on pienempi.

Mahdollista tulkintaa:

- E kokonaisenergia
- Vähennetään $T_b S$ ”hyödytöntä” lämpöenergiaa
- $P_b V$, tulkinta? Osa TS :stä voidaan itse asiassa käyttää laajenemiseen, eli vähennettiin vähän liikaa.

Huom. etumerkit kaavassa $W_{\max} = -\Delta A$: järjestelmän tekemä työ $W > 0$ pienentää A :ta eli $\Delta A < 0$. Potentiaali A siis mittaa järjestelmään jäljelle jäävää hyödyllistä, työn tekemiseen käytettävissä (”availability”) energiaa.

Tapauksessa, jossa järjestelmän tilavuus ei muutu, vaan työ tehdään jollain muulla tavalla, kuten sähkötyönä, ei Helmholtzin ja Gibbsin vapailla energioilla ole mitään olennaista eroa. Tällöin siis näiden välisen Legendren muunnoksen PV on vain vakio, joten Helmholtzin vapaata energiaa voidaan pitää maksimaalisena työnä siinä missä Gibbsinkin.

Lisätietoa: Energian nollakohdasta

Huomattakoon, että sekä energian kuin muidenkin termodynaamis-

ten potentiaalinen nollakohdan valinta on mielivaltainen. Jos tätä nollakohtaa ei ole kiinnitetty tarkasteltavan järjestelmän kannalta mielekkäällä tavalla, ei kohta $A = 0$ ole mitenkään erikoisasemassa eikä tarkoita, että järjestelmän tekemä hyödyllinen työ olisi juuri silloin ”käytetty loppuun”. Mielekästä on tällöin vain laskea A :n muutoksia esimerkiksi syklissä toimivan koneen kahden eri vaiheen välillä.

4.4 Sovelluksia

Derivoimalla termodynaamisia potentiaaleja ”ristiin” kaksi kertaa voidaan johtaa relaatioita termodynaamisten suureiden derivaattojen välillä. Responssifunktiot ovat juuri tällaisia osittaisderivaattoja, joten näin voidaan johtaa yhteyksiä niiden välille.

Maxwellin relaatiot

$$dE(S, V) = T dS - P dV \quad (4.37)$$

$$dF(T, V) = -S dT - P dV \quad (4.38)$$

$$dH(S, P) = T dS + V dP \quad (4.39)$$

$$dG(T, P) = -S dT + V dP \quad (4.40)$$

Derivaatat kommutoivat:

$$\frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial}{\partial V} E(S, V) = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial}{\partial S} E(S, V) \quad (4.41)$$

Saadaan *Maxwellin relaatiot* derivaattojen välille. Esim

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial}{\partial V} E = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (4.42)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial P} G = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4.43)$$

- Hyödyllisiä responssifunktioiden analysoinnissa.
- Muista dE . Tästä dF , dH , dG ja Maxwellit on helppo johtaa.
- Etumerkkien tulkinta voi kertoa jotain

Yhtenä esimerkkinä Maxwellin relaatioiden käytöstä johdetaan yhtälö adiabaattisen ja isotermisen kokoonpuristuvuuden ja lämpökapasiteettien välille.

Kokoonpuristuvuus ja lämpökapasiteetti

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (4.44)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (4.45)$$

- Ei suoraan Maxwellejä konj. suureiden välisille derivaatoille.
- Ajatellaan $S(T, V(P, T))$

$$\begin{aligned} \frac{C_P}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= \frac{C_V}{T} + \frac{1}{V \kappa_T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \end{aligned} \quad (4.46)$$

$$\text{Missä } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4.47)$$

- Samoin $V(P, T(P, S))$

$$\begin{aligned} -V \kappa_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \\ &= -V \kappa_T + \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \end{aligned} \quad (4.48)$$

$$\text{Missä } \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \quad (4.49)$$

$$\text{Lopulta } \frac{C_V}{C_P} = \frac{\kappa_S}{\kappa_T} \quad (4.50)$$

Tätä kaavaa kannattaa miettiä hetken aikaa. Tässä siis on löydetty yhteys lämmittämiseen ja kokoonpuristamiseen (päällisin puolin täysin toisiinsa liittymättömiin prosesseihin) liittyvien suureiden välillä. Tämä on tyypillistä Maxwellin relaatioiden avulla johdettaville yhteyksille. Käytännön tilanteessa voidaan tätä soveltaa vaikeimmin laskettavan tai mitattavan responssifunktion ilmaisemiseen helpompien avulla. Seuraavassa esimerkissä käytämme tätä saadaksemme arvion äänen nopeudelle kaasussa.

Äänen nopeus kaasussa

Ääni on (pitkittäinen) paineaalto.

- Äänen nopeuden riippuvuus kaasun ominaisuuksista voidaan johtaa hydrodynamiikassa.
- Tässä käytämme vain dimensioanalyysiä
- Taajuus $\gg$ lämmön johtumisnopeus
 $\Rightarrow$ adiabaattisia paineen/tilavuuden muutoksia
 $\Rightarrow$ mukana $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$,
 $[\kappa_S] = 1/\text{Pa} = \text{s}^2/\text{m}/\text{kg}$
- Toinen relevantti suure massatiheys $\rho = mN/V$,
 $[\rho] = \text{kg}/\text{m}^3$. m =molekyylin massa
- Nopeuden dimensioinen kombinaatio
 $[1/(\kappa_S \rho)] = (\text{m}/\text{s})^2$
- Veikkaus $c_s^2 = 1/(\kappa_S \rho) \Rightarrow$ tämä on itse asiassa oikea tulos kerrointa myöten

Kaasulle κ_S on hieman hankalampi laskettava. Käytetään

$$\frac{C_V}{C_P} = \frac{\kappa_S}{\kappa_T} \Rightarrow c_s^2 = \frac{C_P}{C_V} \frac{1}{\kappa_T} \frac{1}{m} \frac{V}{N} \quad (4.51)$$

Kiinteällä P , T nämä saadaan ideaalikaasulle helposti.

Tarkastellaan seuraavaksi toisena sovelluksena Joule-Thomson-ilmiötä. Tässä siis kaasu virtaa eristetyn venttiilin läpi korkeasta paineesta matalaan, ja ollaan kiinnostuneita sen lämpötilan muutoksesta. Käytännön esimerkkitalanne voisi esimerkiksi olla, että avaat auton renkaasta venttiilin ja annat

ilman virrata ulos: jäähtyykö ilma vai lämpeneekö? Tilanteen tarkastelu lähtee siitä, että identifioidaan keskeiset muuttujat: mikä tiedetään, mikä säilyy ja mikä halutaan laskea.

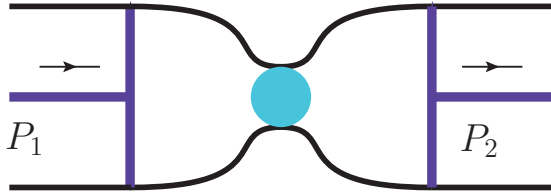
Tässä tapauksessa tiedetään siis

- Kaasun paine alussa ja lopussa
- Järjestelmä on eristetty, eli entropiaa ei siirry ympäristöstä (entropia voi tietysti muuttua järjestelmän sisällä)

Kyseessä on siis reaalikaasu, jolle tilavuus ja lämpötila voitaisiin periaatteessa johtaa tilanyhtälöistä entropian ja paineen avulla, mutta on parempi käyttää suoraan näitä ulkopuolelta asetettuja suureita muuttujina. Olemme siis kiinnostuneita siis lämpötilan muutoksesta paineen muuttuessa. Arkikokemukseen vedoten voidaan olettaa, että vaikkapa autonrenkas-tapauksessa muutos on suhteellisen pieni, joten tarkastellaan aluksi differentiaalista muutosta, jolloin laskettava suure voidaan muotoilla responsisfunktiona $\partial T / \partial P$. Tämä derivaatta ei tietenkään ole vielä hyvin määritelty ennen kuin kerrotaan, mikä pysyy derivoitaessa vakiona.

Seuraavaksi kysytään: mikä termodynaamisen potentiaalilunonnolliset muuttujat ovat paine ja entropia? Differentiaalisesta relaatiosta $dH = T dS + V dP$ nähdään, että vastaus on entalpia. Kannattaa siis tarkastella entalpien muutosta. Entalpien ja sisäenergian ero on, että kun kaasun laajenemiseen tai puristumiseen liittyvä työ muuttaa sen energiaa, niin se ei muuta entalpiaa. Eristetyssä puristumisessa siis entalpia on vakio. Perustellaan tämä sama tulos vielä hieman toisella tavalla.

Joule-Thomson-ilmiö



Kaasu virtaa eristetyn venttiilin läpi korkeasta paineesta P_1 matalaan P_2 . Mitä tapahtuu lämpötilalle? (Kuvitellaan mäntä työntämään ulkoisella voimalla; vaikka käytännössä jatkuva virtaus.)

Tarkastellaan kiinteää N kaasua ja lasketaan reversiibelisti (muutos=lopputila-alkutila).

- Eristetty: $\Delta S = 0$
- Alussa V_1 , koko määrä työnnetään läpi: työ $+P_1 V_1$
- Lopussa V_2 , joka joutuu työntämään mäntää: työ $-P_2 V_2$
- Sisäenergia $E_2 = E_1 + P_1 V_1 - P_2 V_2 \Rightarrow$ Entalpia $H = E + PV$ vakio!

Ajatellaan nyt siis $H(T, P)$, halutaan saada $T(P)$ ehdosta $H = \text{vakio}$ eli:

$$0 = dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\Rightarrow \alpha_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} \quad (4.52)$$

Tässä käytettiin aiemmin johdettua kaavaa (2.27) eli $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$.

Nyt siis fysikaalinen ongelma on saatu redusoitua muutaman osittaisderivaatan laskuun. Voimme tietysti ajatella, että α_{JT} on responsisfunktio, joka on jokaiselle kaasulle erikseen mitattava. Pienellä manipulaatiolla se voidaan kuitenkin ilmaista tavallisempien responsisfunktioiden avulla. Tämä helpottamiseksi kerroin lausuttiin yllä entalpien derivaattojen avulla.

Joule-Thomson jatkuu

$$\text{Halutaan } \alpha_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P}$$

$$\text{Alakerta: } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \quad (4.53)$$

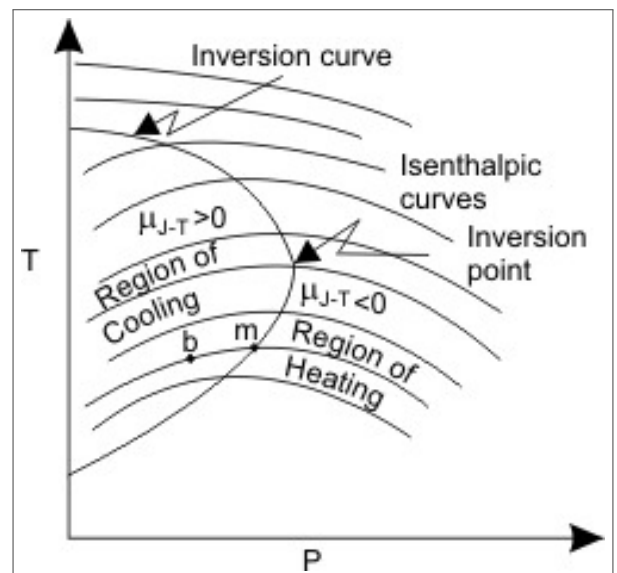
$$dH = V dP + T dS$$

$$\Rightarrow \text{Yläkerta: } \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

$$\stackrel{\text{Maxwell}}{=} V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4.54)$$

Saadaan

$$\alpha_{JT} = \frac{1}{C_P} \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) = \frac{V}{C_P} (1 - T \alpha_P) \quad (4.55)$$



- Ideaalikaasulle $\alpha_{JT} = 0$
- Todellisille kaasuille kokeellisesti
 - T suuri: $\alpha_{JT} < 0 \Rightarrow$ kaasu lämpenee
 - T pieni: $\alpha_{JT} > 0 \Rightarrow$ kaasu jäähtyy $\Rightarrow$ käytännön sovellus kaasun nesteyttämisessä
- $\alpha_{JT}(T_i) = 0$ määrittelee *inversiolämpötilan* T_i .

Tätä ilmiötä siis voidaan käyttää ja käytetäänkin kaasujen jäähdyttämiseen.

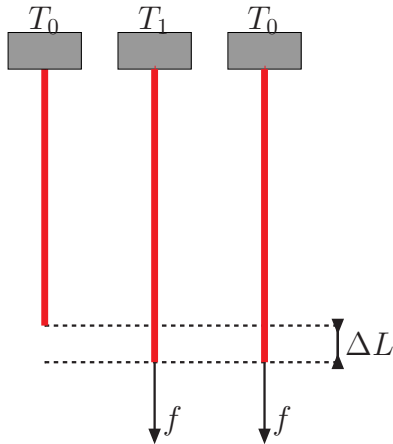
Lisätietoa: Termodynamiikan rekonstruointi mittaamalla

Vaikuttava esimerkki perusteellisesta kokeellisesta tutkimuksesta, jossa määritetään kylmän heliumin ”kaikki termodynaamiset ominaisuudet”, muiden muassa parametrisaatio inversiokäyrälle, on artikkelissa [Hill & Lounasmaa Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, vol. 252 no. 1013 p. 357-395](#). Artikkelin pdf-version pitäisi näkyä yliopiston verkosta.

4.5 Laboratoriotyö

Täysin vastaavasta ilmiöstä, tosin kiinteälle aineelle, on kysymys yhdessä kurssin laboratoriotöistä. Tässä venytetään metallilankaa (venyttävän voiman muutos vastaa paineen muutosta) ja mitataan lämpötilan muutosta.

Langan adiabaattinen venytys



1. Venytetään lankaa nopeasti. $\Rightarrow$ adiabaattisesti (Lämmön johtuminen hidasta)
2. Annetaan lämpötilan tasoittua.

Mikä on lämpötila T_1 ? Onko $T_1 > T_0$ vai $T_1 < T_0$?
Energiaperiaate: ulkoinen voima tekee työtä: $E_1 > E_0$.
Lämpötila?

Ryhdytään laskemaan: $dV = AdL$ $P = -f/A \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_S &= -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{A \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} \\ &= \frac{-1}{A \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{-L \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P}{C_P/T} \\ &= -\frac{LT\alpha_P}{C_P} < 0 \quad ! \quad (4.56) \end{aligned}$$

(α_P pituuden lämpölaajenemiskerroin, α_P ja C_P tiedetään positiivisiksi)

Lanka siis jäähtyy, vaikka sen energia kasvaa!

($dE = T dS + f dL$)

Huomautus kuvasta: koska langalla on nollasta poikkeava pituuden lämpölaajenemiskerroin, se oikeasti venyy hieman lisää lämmitessään takaisin ympäristön lämpötilaan T_0 venyttävän voiman f ollessa vakio. Kuva on siis väärin tältä osin.

Tässä siis käytettiin osittaisderivaattakaavoja ja Maxwellin relaatiota

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T} = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P} \quad (4.57)$$

Metallin mikroskooppista rakennetta voi miettiä esimerkiksi palauttamalla mieleen mikrokanonisen lämpötilan määritelmän ja hahmottelemalla eri vakio pituutta vastaavia käyriä E, S -tasoon. Tiedämme siis seuraavat asiat:

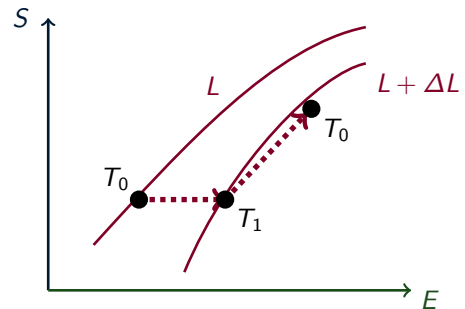
1. Lankaa venytetään, eli pituus kasvaa $L \rightarrow L + \Delta L$.
2. Prosessi on adiabaattinen, eli S on vakio

3. Lämpötila pienenee, eli venytyksen jälkeen käyrän $S(E)$ derivaatta on suurempi kuin ennen venytystä.
4. Approksimoidaan vakiovoimassa f tapahtuvaa venyttämisen jälkeistä lämpenemistä vakio pituudessa tapahtuvalla. Nyt tiedetään, että pituuden $L + \Delta L$ käyrältä suuremmalta S :n ja E :n arvolta on löydettävä kohta, jossa $1/T$ eli $S(E)$:n derivaatta on sama kuin ennen venytystä. Käyrät $S(E)$ siis kaartuvat alaspäin (toinen derivaatta on negatiivinen).

Tätä voi verrata laskuharjoituksissa 3 esiintyneeseen kumi-nauhatehtävään, jossa kumi nauha lämpeni adiabaattisessa venytyksessä. Myös silloin entropia pieneni pituuden kasvaessa, mutta lämpötilan käytös oli eri. Tulokseen (4.56) johtava termodynaaminen tarkastelu on täysin yleinen ja pätee edelleen, mutta yhdellä siinä esiintyvistä respoissifunktiosta on kumi nauhan tapauksessa eri etumerkki, millä?

Langan venytys, tulkintaa

- Vrt. kaasun adiabaattinen laajeneminen: myös kaasu jäähtyy
- Termodynaamisesti lasku menee ihan samalla tavalla.
- Langan venytysvoiman paine alkutilassa " $P = 0$ ", lopputilassa " $P < 0$ " (Kaasulla negatiivisia paineita ei voi esiintyä)



Entropia ja lämpötila: muistetaan

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_L \quad (4.58)$$

- Venytys $L \rightarrow L + \Delta L$
- T pienenee, $1/T$ eli $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_L$ kasvaa
- Venytys adiabaattinen: S sama
- Käyrä $L + \Delta L$ alempana, mutta jyrkempi

Edelleen toki vakio pituudessa tai -venyttävässä voimassa langan lämpötilan nousu kasvattaa sen energiaa. Jos siis pituus pidetään vakiona ja lämpötilaa kasvatetaan, kasvavat myös energia ja entropia siirtyvän lämmön ansiosta. Näin siis tapahtuu, kun palataan takaisin alkuperäiseen lämpötilaan. Tehtävässä ko-
keessa tämä uudelleen lämpeneminen siis tapahtuu vetävän voiman, eikä langan pituuden, pysyessä vakiona. Tällöin lanka lämpölaajenemisen takia pitenee entisestään. Siksi ylläolevaan kuvaan piirretty loppupiste T_0 on hieman käyrän $L + \Delta L$ oikealla puolella. Vakio pituudessa tapahtuva lämmitys vaatisi vetävän voiman pienentämistä lämpölaajenemisen vastapainoksi.

Luku 5

Faasitransitiot

5.1 Faasitasapaino

Olomuodonmuutokset eli faasitransitiot

Arkinen määritelmä terävä muutos makroskooppisissa ominaisuuksissa TD muuttujan muuttuessa: sulaminen ...

TD määritelmä Epäjatkuvuuskohta TD suureessa. Esim. höyrystymisessä $V(T, P, N) = (\partial G(T, P, N)/\partial P)_{T, N}$ epäjatkuva T :n funktiona

Esimerkkejä

- 2.17K ^4He suprajuoksevaksi
- 7K lyijy suprajohteeksi
- 90K happi nesteytyy
- 273K jää sulaa
- 373K vesi höyrystyy
- 710K happikalvo W(110)-pinnalla epäjärjesty
- 1043K raudan ferromagnetismi katoaa
- 1808K rauta sulaa
- 3023K rauta höyrystyy
- $\sim 10\text{eV}/k_B \sim 10^4\text{K}$ vety ionisoituu
- $\sim 200\text{MeV}/k_B \sim 2 \cdot 10^{12}\text{K}$ QCD-transitio (protonit, neutronit sulavat kvarkeiksi ja gluoneiksi)
- $\sim 100\text{GeV}/k_B \sim 2 \cdot 10^{15}\text{K}$: sähköheikko transitio (alkeishidut menettävät massansa)

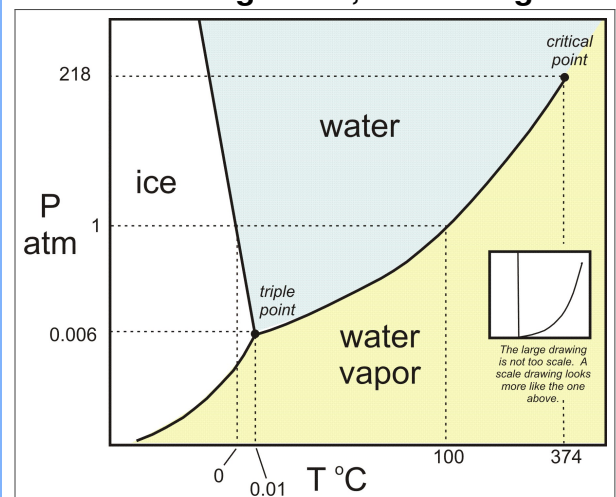
Faasitransitiossa aine siis esiintyy samoissa ulkoisissa olosuhteissa (tyypillisesti P, T) makroskooppisilta ominaisuuksiltaan erilaisissa muodoissa. Nämä erilaiset ominaisuudet voidaan tyypillisesti ilmaista responssifunktioina, jotka taas ovat termodynaamisten potentiaalien derivaattoja. Vaikka asianmukainen termodynaaminen potentiaali (yleensä Gibbsin funktio, kuten tullaan näkemään) olisi jatkuva faasitransitiossa, ovat siis ainakin jotkut sen derivaatat epäjatkuvia.

Lisätietoa: Crossover-transitio

Yllä listatuista vedyn ionisoituminen ei itse asiassa ole tarkkaan ot-

taen faasitransitio, vaan suhteellisen nopea, mutta ei epäjatkuva muutos, englanniksi "crossover". Sama pätee tämänhetkisen käsityksen mukaan QCD-faasitransitioon fysikaalisilla kvarkkien massoilla. Pelkistä gluoneista muodostuvassa järjestelmässä sen sijaan tapahtuu oikea faasitransitio. Samoin standardimallin faasitransitio olisi oikea epäjatkuva transitio, jos Higgsin hiukkasen massa olisi $M_H < 80\text{GeV}/c^2$, minkä osoittivat Kajantie, Laine, Rummukainen ja Shaposhnikov *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 2887. Nyt Higgsin hiukkasen massaksi tiedetään kuitenkin $M_H \approx 125\text{GeV}/c^2$, joten standardimallissa kyseessä on jatkuva muutos. Hiukkasfysiikan standardimallille vaihtoehtoisissa teorioissa kyseessä voi kuitenkin olla epäjatkuva transitio.

Veden faasidiagrammi, terminologiaa



(Oikeasti jäätä monia eri muotoja.)

- Eri *faasit*: kiinteä, neste, höyry
- Rajana **koeksistenssikäyrä** (cx), jolla eri olomuodot voivat olla TD tasapainossa keskenään.
- Kolmoispiste: kolme faasia tasapainossa
- Kriittinen piste: cx-käyrän loppu. (Höyrystä nesteeksi voi mennä ilman epäjatkuvuutta kiertämällä.)

Järjestysparametri

Epäjatkuvaa suuretta voidaan kutsua nimellä *järjestysparametri*.

- Neste – höyry: järjestysparametri tiheys (tai tilavuus, N kiinteä)
- Ferromagneetti: järjestysparametri magnetoituma
- Ionisoituminen: järjestysparametri esim. sähkönjohtavuus

Järjestysparametri ei yksikäsitteinen: moni asia voi muuttua

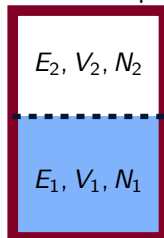
Suuren lämpötilan faasi vastaa korkeampaa entropiaa ja pienen matalampaa. Nimitys ”järjestysparametri” viittaa siihen, että sen eri arvot ovat jossain yhteydessä faasin (epä)järjestykseen eli entropiaan. Selvimmin tämä tulee esille magneettisissa järjestelmissä, jossa ”järjestyneessä” eli matalan lämpötilan faasissa alkeisspinnit osoittavat samaan suuntaan.

Tyypillisessä haihtumis- tai kiehumistilanteessa esimerkiksi nestemäinen vesi ja ilman vesihöyry ovat termodynaamisessa tasapainossa keskenään. Tässä tapauksessa täytyy tosin olla hieman tarkkana, koska tällöin ilman seassa olevan vesihöyryn paine on eri kuin nestemäisen veden. Tähän esimerkkiin palataan hieman myöhemmin.

Johdetaan seuraavaksi ehto sille, millä edellytyksillä kaksi faasia voi olla keskenään tasapainossa. Tarkastellaan eristettyä, suljettua järjestelmää, jossa on tasapainossa aineen kahta eri olomuotoa. Tälle järjestelmälle pätevät mikrokanoisessa ensemblessä johdetut statistisen mekaniikan yleiset tasapainoehdot (ks. luku 3.1), jotka takaavat, etteivät lämpöä, mekaanista työtä tai hiukkasia siirry olomuodosta toiseen.

Tasapainoehdot

Saman aineen kaksi faasia tasapainossa



- $E = E_1 + E_2$ kiinteä, E_1, E_2 voivat muuttua
- $V = V_1 + V_2$ kiinteä, V_1, V_2 voivat muuttua
- $N = N_1 + N_2$ kiinteä, N_1, N_2 voivat muuttua
- $S = S_1 + S_2$

⇒ Tasapainoehdot

$$T_1 = T_2 \quad P_1 = P_2 \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (5.1)$$

P, T vakiot: luonteva TD potentiaali on Gibbsin vapaa energia G

$$dG = V dP - S dT + \mu dN \quad (5.2)$$

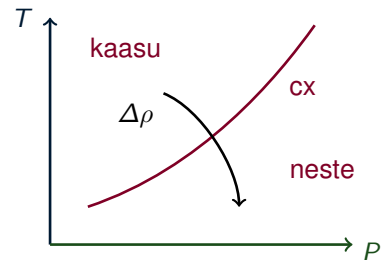
- Ekstensiivisyys: $G_i = N_i g_i(T, P)$ (g_i siis hiukkasta kohti, ei riipu enää N istä)
- $\mu_i = (\partial G_i / \partial N_i) = g_i(T, P) \Rightarrow$ tasapainoehto $g_1(T, P) = g_2(T, P)$
- Muistetaan $g = (E - TS + PV) / N = \mu$

Faasitasapainon laskeminen mikroskooppisesta teoriasta palautuu siis siihen, että olisi selvitettävä eri faasien kemialliset potentiaalit μ eli Gibbsin vapaat energiat hiukkasta kohti g luonnollisten muuttujiensa T, P funktiona. Tämä ei tietysti useinkaan ole kovin helppoa, mutta antaa eväitä ajatella asiaa yleisellä tasolla tarkastelemalla kemiallista potentiaalia järjestysparametrin funktiona.

Muistetaan luvusta 4.3, että termodynaaminen tasapainoehto vakioaineessa ja -lämpötilassa on, että ”muut makros-

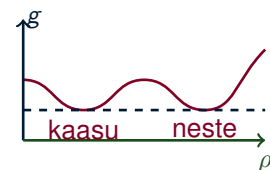
kooppiset muuttujat” saavat arvon, joka minimoi Gibbsin vapaan energian. Tässä tapauksessa järjestysparametri on nimenomaan tällainen ”muu makroskooppinen muuttuja”, jonka suhteen G :tä minimoidaan. Tarkastellaan tässä konkreettisuuden vuoksi höyrystymistransitiota, jossa järjestysparametri on ρ ; mutta tämä analyysi pätee aivan yleisestikin.

Faasidiagrammi, Gibbsin vapaan energian minimi

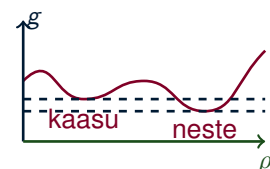


Esim höyrystyminen:

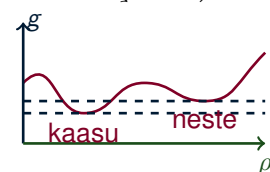
- Järjestysparametri tiheys muuttuu epäjatkuvasti.
- TDTP: G :n minimi
- kaksi faasia $\Rightarrow G(\rho)$:llä kaksi minimiä eri tiheyksillä
- Metastabiilius: nopealla $T:n/P:n$ muutoksella järjestelmä ”unohtuu väärrään minimiin.”



cx: molemmat faasit mahdollisia samalla T, P



$T \searrow$ tai $P \nearrow$



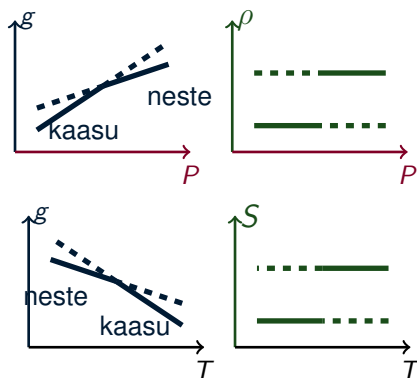
$T \nearrow$ tai $P \searrow$

Vaikka T ja P valittaisiinkin siten, että vain toinen faaseista on aito termodynaaminen tasapainotila, on toinen metastabiili faasi transition lähellä edelleenkin olemassa Gibbsin funktion lokaalina (ei globaalina) miniminä. Tällöin voidaan seurata, miten sen ominaisuuden kehittyisivät koeksistenssiviivan ”väärälle puolelle”.

Faasien Gibbsin funktiot erikseen

Seurataan kahden minimin $g_i(T, P)$:tä erikseen. Huom:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} = V \sim \frac{1}{\rho} > 0 \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} = -S < 0 \quad (5.3)$$



Yllä olevassa kuvaajassa siis yhtenäinen viiva on stabiili, fyysikaalinen tasapainotila. Katkoviivat taas esittävät metastabiilin epätasapainotilan suureita. Huomataan, että tiheyden lisäksi entropia muuttuu höyrystymistransitiossa epäjatkuvasti. Vaikkapa sulamisen yhteydessä tämä on helppo ymmärtää intuitiivisesti; kiinteän aineen molekyylit pysyvät hilassa paikallaan, kun taas nesteessä ne voivat liikkua ja tutkia vapaasti suurempaa määrää mikrotiloja.

Huomioita

- Höyrystymistransitiossa Gibbsin potentiaalin 1. derivaatat epäjatkuvia, kuten

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V \sim \frac{1}{\rho} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S. \quad (5.4)$$

- Tällaista nimitetään "1. kertaluvun transitioksi"
- Faasista toiseen äärellinen ΔS kiinteällä $T \Rightarrow$ latentti lämpö.
- Ensimmäisen kertaluvun transitiossa mahdollista "koeksistenssi": kaksi faasia TDTP:ssä keskenään. Hiukkasen siirtyminen faasista toiseen ei muuta Gibbsin potentiaalia, koska g on molemmissa faaseissa sama.
- Kemiallinen reaktio eräänlainen faasitransitio. Tasapaino $\mu_1 = \mu_2$!
 - Höyry ja vesi tasapainossa $\rightleftharpoons$ reaktioyhtälön eri puolet tasapainossa.
- On tapauksia, joissa vasta 2. tai korkeampi derivaatta on epäjatkua $\Rightarrow$ "2. kertaluvun transitiio". Tällöin esim:
 - Ei latenttia lämpöä, S jatkuva
 - Voi olla esim $(\partial S / \partial T)_P$ (lämpökapasiteetti) epäjatkua

Ensimmäisen kertaluvun transitiossa aineen vieminen matalan lämpötilan faasista korkean lämpötilan faasiin lämmittämällä vaatii energiaa. Tämä lämpö ei nosta lämpötilaa, vaan energia kuluu sulamiseen/höyrystymiseen tms. eli kaasun suurempaan energiaan. Tällain siis energia E on epäjatkua paineen ja lämpötilan P, T funktiona. Tämä epäjatkuvuus ei kuitenkaan "haittaa" differentiaalilaskentaa, sillä nämä eivät ole energian luonnolliset muuttujat: energia on jatkuva (joskaan ei välttämättä jatkuvasti derivoituva) luonnollisten muuttujien S ja V funktio, samoin kuin Gibbsin potentiaali omien

muuttujien P :n ja T :n.

Koeksistenssin olemassaolo voidaan todistaa hiukan formaalimmin seuraavasti. Olkoon meillä ainetta $N = N_1 + N_2$ molekyylillä faaseissa 1 ja 2. Valitaan lämpötila ja paine T_0, P_0 koeksistenssikäyrältä, jolloin yhteenlaskettu Gibbsin funktio on $G = N_1 g_1(T_0, P_0) + N_2 g_2(T_0, P_0)$. Koska tasapainoehdosta saatiin $g_1(T_0, P_0) = g_2(T_0, P_0)$, mikä tahansa jako N_1, N_2 antaa saman G :n, eli on mahdollista tällä lämpötilalla ja paineella. Sen sijaan (1. kertaluvun transitiossa) eri kombinaatioilla N_1, N_2 on eri sisäenergia E , joten käytettävissä oleva energia määrää N_1, N_2 :n. Täten esimerkiksi täysillä kiehuavassa vesikattilassa vesi ja höyry ovat koko ajan tasapainossa. Nesteinä ja höyryinä olevien molekyyliden määrä muuttuu sen mukaan, kuinka paljon hellasta on saatu energiaa. Toisen kertaluvun transitiossa ei kahden faasin koeksistenssi ole mahdollinen, vaan lämpötilan (tai energian) muuttuessa järjestelmä siirtyy kerralla kokonaisuudessaan toiseen faasiin. Tätä on verrattava ensimmäisen kertaluvun transitiioon, jossa muutos tapahtuu "kuplimalla."

Transition kertaluvun määrittää siis nimenomaan se, minkälaiset Gibbsin funktion derivaatat ovat epäjatkuvia: 1. kertaluvussa jo ensimmäiset, 2. kertaluvussa korkeammat.

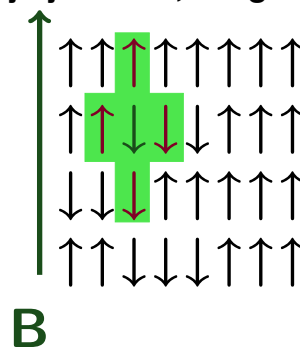
Lisätietoa: Korrelaatiopituus

Se, että toisen kertaluvun transitiossa ei muodostu minkään kokoisia kuplia, kertoo, että tällöin aineen korrelaatiopituus $\xi \rightarrow \infty$ transitiossa. Kvanttikentäteorian kielellä tämä kertoo, että ainetta kuvaava kenttäteoria muuttuu massattomaksi transitiolämpötilassa. Vastaava klassinen kenttäteoria on tällöin konformi-invariantti. Konformi-invarianssi rajoittaa huomattavasti teorian rakennetta ja on matemaattiselta kannalta kiinnostava. Vastaavasti divergoiva korrelaatiopituus tekee teorian numeerisesta simuloinnista vaikeaa.

5.2 Ferromagneetti, Ising

Arkielämästä tuttu esimerkki vesi on itse asiassa mikroskooppiselta rakenteeltaan kovin monimutkainen. Havainnollistamme siksi järjestysparametrin käsitettä hieman lisää tarkastelemalla magneettisia systeemejä, joille on helpompi rakentaa mikroskooppisia malleja.

Magneettijärjestelmä, Isingin malli



- Paramagneetille oletettiin vain

$$E_B = - \sum_{i=1}^N s_i \mu B \quad s_i = \pm 1 \quad (5.5)$$

$\Rightarrow$ ei vuorovaikutuksia spinien välillä.

- Myös spin luo magneettikentän, jonka naapurit tuntevat. Lisätään vuorovaikutus.
- Lasketaan lähinaapuriparit $\langle i, j \rangle$ ja lisätään termi, jossa samansuuntaiset spinit alentavat energiaa

- $-J$, jos $\uparrow\uparrow$ tai $\downarrow\downarrow$ eli $s_i s_j = 1$
- J , jos $\uparrow\downarrow$ tai $\downarrow\uparrow$ eli $s_i s_j = -1$

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \sum_{i=1}^N s_i \mu B \quad (5.6)$$

- Jos $B = 0$ ja $T = 0$, on järjestelmällä uusi perustila, jossa kaikki spinin $\uparrow$ tai kaikki $\downarrow$, energia $-JN_{\text{pareja}} \Rightarrow$ **ferromagneetti** (kestomagneetti)

Nyt meillä on siis olemassa mikroskooppinen malli, jonka yksinkertaisen perustilataustelun mukaan pitäisi johtaa ferromagnetismiin. Partitiofunktion laskeminen tälle järjestelmälle ei ole aivan yksinkertaista, koska eri spinin eivät ole riippumattomia, eikä partitiofunktio täten faktorisoitu riippumattomien yhden spinin partitiofunktioiden tuloksi kuten aikaisemmin. Joi-tain järjestelmästä vaadittavia ominaisuuksia voidaan kuitenkin arvata tai ennakoita.

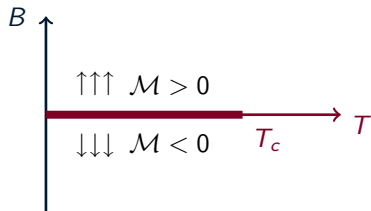
Faasidiagrammi B, T -tasossa

Mitä tiedetään/odotetaan

- Pienellä $T < T_c$ kestopagneetti, $\mathcal{M} \neq 0$, vaikka $B = 0$
- Suurella $T > T_c$ entropia voittaa, epäjärjestynyt $\mathcal{M} = 0$, kun $B = 0$
- Kun $B \neq 0$, enemmän spinejä B :n suuntaan $\Rightarrow \mathcal{M} \neq 0$.

TD potentiaali on nyt vapaa energia, luonnolliset muuttujat T ja B

$$dF = -S dT - \mathcal{M} dB \quad (5.7)$$



- $\mathcal{M}$ on järjestysparametri
- $T < T_c$: $\mathcal{M}$ epäjatkuva, kun B kulkee nollan kautta.
- $T < T_c$: 1. kertaluvun transiitio
- Täsmälleen $T = T_c$: 2. kertaluvun transiitio

Täsmälleen lämpötilan T_c ympärillä transiitio on toista kertalukua, koska esim. $\mathcal{M}(T)_{B=0}$ (joka on F :n ensimmäinen derivaatta) on jatkuva, mutta esimerkiksi $(\partial \mathcal{M}(B)/\partial B)_{T=T_c}$ epäjatkuva.

Tämän kurssin konventioilla siis magneettisen järjestelmän termodynaamiset potentiaalit määritellään siten (ks. s. 36), että

$$dE = T dS - \mathcal{M} dB \quad (5.8)$$

ja vapaa energia F on luonnollinen potentiaali kiinteällä ulkoisella magneettikentällä ja lämpötilalla B, T .

$$dF = -S dT - \mathcal{M} dB. \quad (5.9)$$

Tarkasteltaessa vapaata energiaa siis magnetoituma $\mathcal{M}$ on ”muu makroskooppinen muuttuja”, joka termodynaamisessa tasapainossa asettuu B, T :n määräämään arvoon. Tässä tasapainotilassa, mutta vain siinä, magnetoituma on siis tilanfunktio; mutta voimme tarkastella järjestelmää myös tasapainon ulkopuolella muilla magnetoituman arvoilla.

Vapaa energia

Tarkastellaan funktiota $F(B, T; \mathcal{M})$:

- B, T ovat tilanmuuttujia, määrätty ulkoisesti
- Järjestysparametri $\mathcal{M}$ ”muu” makroskooppinen muuttuja,
- TDTP:n määrää ehto: $\mathcal{M}$ on se, joka minimoi F :n

Arvataan vapaan energian muodoksi:

$$F(B, T; \mathcal{M}) = a_0 + a_2(T - T_c)\mathcal{M}^2 + a_4\mathcal{M}^4 - B\mathcal{M} \quad (5.10)$$

- $B = 0$: symmetria
 $F(B = 0, T, \mathcal{M}) = F(B = 0, T, -\mathcal{M})$
- Lisätään dipolien energia ulkoisessa kentässä $-B\mathcal{M}$
- $a_2(T - T_c)$, jotta saadaan aikaan faasidiagrammaa vastaava käytös
- Symmetrioihin perustuva sarjakehitelmä: ”Landaun teoria”

Jos oletetaan, että vapaa energia on magnetoituman analyttinen funktio, voidaan se aina kehittää Taylorin sarjaksi kohdan $\mathcal{M} = 0$ ympärillä. Magneettisten dipolien energiaksi ulkoisessa kentässä tiedetään $\mathcal{M}B$, ja muita parittomia $\mathcal{M}$:n potenssia ei voi olla, koska vapaan energian on oltava symmetrinen muunnoksessa $\mathcal{M} \rightarrow -\mathcal{M}$. Mikään ei tässä vaiheessa estäisi ottamasta mukaan korkeampiakin $\mathcal{M}$:in potensseja, ja varsinainen perustelu niiden poisjättämiseksi on huomattavasti tämän kurssin ulkopuolista asiaa. (Ns. renormalisaatioryhmän avulla voidaan osoittaa, että korkeammat termit ovat ns. irrelevantteja operaattoreita, jotka eivät vaikuta teorian matalan energian, eli pitkien etäisyyksien, eli makroskooppiseen, käytökseen, josta tässä ollaan kiinnostuneita.) Vakio a_0 voidaan aivan hyvin valita nolllaksi.

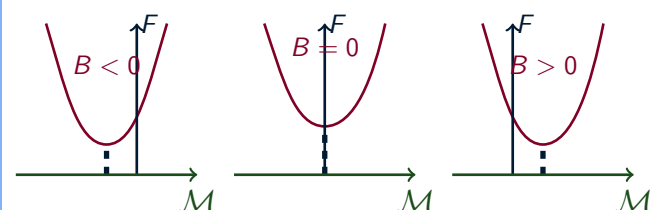
Johdetaan seuraavaksi, millä tavalla Landaun mallin yrite (5.10) vapaalle energialle johtaa magnetoitumistransitioon. Tarkastellaan vapaan energian lauseketta eri magneettikentän ja $\mathcal{M}^2$ -termin etumerkin arvoilla.

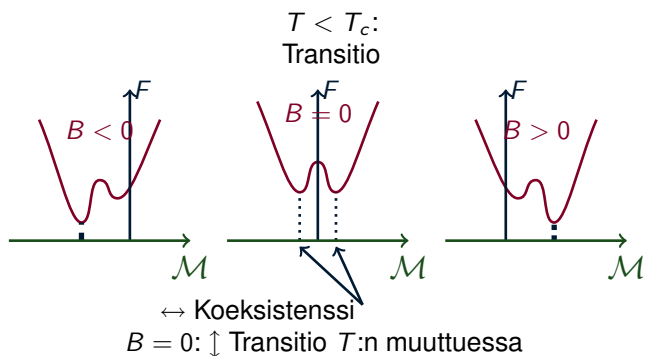
Vapaa energia Landaun mallissa

Arvattiin

$$F(\mathcal{M}) = a_0 + a_2(T - T_c)\mathcal{M}^2 + a_4\mathcal{M}^4 - B\mathcal{M} \quad (5.11)$$

$T > T_c$:
Ei transiittoa.





Havaittiin siis, että kun $T > T_c$, edetään ulkoista magneettikenttää muuttamalla jatkuvasti faasisista $\mathcal{M} > 0$ faasiin $\mathcal{M} < 0$. Tällöin siis ei tapahdu faasitransitiota. Kun taas $T < T_c$, hyppää järjestysparametri $\mathcal{M}$ epäjatkovasti ulkoisen kentän kulkiessa nollan kautta. Kun $T = T_c$, on minimi kohdassa $\mathcal{M} \sim B^{1/3}$, jolloin $\mathcal{M}$ on jatkuva B :n funktio, mutta $(\partial\mathcal{M}/\partial B)_{T=T_c}$ ei, kuten ei myöskään $(\partial\mathcal{M}/\partial T)_{B=0}$; kyseessä on siis toisen kertaluvun transiatio. Samanlainen faasitransitio tapahtuisi aina, kun $\mathcal{M}^2$ -termin kerroin vaihtaa etumerkkiä kohdassa $T = T_c$, joten muoto $a_2(T - T_c)$ täytyy päteillä jotenkin muuten.

Seurauksia Landaun mallista (HT)

$$F(\mathcal{M}) = a_0 + a_2(T - T_c)\mathcal{M}^2 + a_4\mathcal{M}^4 - B\mathcal{M} \quad (5.12)$$

Magneitoituma nollakentässä

Asetetaan $B = 0$ ja lasketaan $|\mathcal{M}|$ ehdosta $F = \text{minimi}$

$\Rightarrow$

$$\mathcal{M} \sim \sqrt{T_c - T}, \quad T < T_c \quad (5.13)$$

$$= 0, \quad T > T_c \quad (5.14)$$

$$\mathcal{M} \sim |T_c - T|^\beta;$$

β on kriittinen eksponentti (kriittisen pisteen T_c ominaisuus).

Muita kriittisiä eksponentteja:

Lämpökapasiteetti $C_V \sim |T - T_c|^{-\alpha}$

Suskeptibiliteetti $\chi \sim |T - T_c|^{-\gamma}$.

Suskeptibiliteetti

Suurella $T \gg T_c$ unohdetaan $\mathcal{M}^4$ -termi $\Rightarrow$ saadaan

$$\mathcal{M} \sim \frac{B}{T} \Rightarrow \text{Curien laki} \quad (5.15)$$

Kriittiset eksponentit kuvaavat vastefunktioiden (divergenttiä) käytöstä kriittisen pisteen lähistöllä; ne mainitaan tässä lähinnä siksi, että termi tulisi tutuksi. Kriittisten eksponenttien laskeminen on faasitransitioiden mikrokooppisen ymmärtämisen kannalta keskeistä, ja klassinen statistisen fysiikan jatkokurssien asia.

Saatu Curien laki osoittaa jälkikäteen, että suurella lämpötilalla oli oikeutettua:

- Olettaa $a_2(T - T_c)$ eikä esimerkiksi $a_2(T - T_c)^3$ tai muuta vastaavaa, koska susceptibiliteetin lämpötilariippuvuus on oikea.
- Unohtaa $\mathcal{M}^4$ -termi, koska suurella lämpötilalla $\mathcal{M} \sim 1/T$.

Curien lakikaan ei tietysti kiinnitä yksikäsitteisesti funktionaalista muotoa $T - T_c$, samalla tavalla kelpaisi mikä tahansa

T :n funktio, joka (a) vaihtaa etumerkkiä kohdassa $T = T_c$ ja (b) on suurella lämpötilalla lineaarinen T :n funktio; $a_2(T - T_c)$ on vain yksinkertaisin nämä ehdot toteuttava. Yleensä ollaan kriittisten ilmiöiden teoriassa kiinnostuneita siitä mitä tapahtuu kriittisen pisteen $T = T_c$ lähellä, jolloin voidaan ajatella, että on kehitetty $\mathcal{M}^2$ -termin kerroin Taylorin sarjaksi tämän pisteen ympärillä ja pidetty vain johtava termi. Magneitoituma lämpötilan funktiona johdetaan tarkemmin laskuharjoitustehtävänä.

Yllä esitettiin Landaun malli siis käsiä heilutellen ja symmetrioihin vedoten makroskooppisena efektiivisenä teoriana, jonka voidaan toivoa kuvaavan samaa fysikaalista tilannetta kuin mikrokooppinen Isingin malli. Jotta voidaan tarkistaa, onko oikeasti näin, täytyy pystyä jollain tavalla ratkaisemaan myös varsinainen Isingin malli. Näin tehdään kurssin numeerisessa laboriotyössä.

Isingin malli

Yllä määriteltiin ns. *Isingin malli* ferromagneetille

$$E(\{s_i\}_{i=1\dots N}) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \sum_{i=1}^N s_i \mu B$$

$$\langle i,j \rangle = \text{parit } i,j \text{ naapureita} \quad (5.16)$$

- 1d:ssä (spinketju) analyttinen ratkaisu oppikirjoissa
- 2d:ssä $\exists$ kuuluisa analyttinen ratkaisu, magneitoitusmistransitio
- 3d ... ei analyttistä ratkaisua $\Rightarrow$ ratkaistaan numeerisesti

Tietokonesimulaation idea:

- Halutaan Boltzmannin jakauma $p(\{s_i\}_{i=1\dots N}) = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta E(\{s_i\}_{i=1\dots N})\}$
- Jos tiedetään spinrit $\{s_i\}_{i=1\dots N}$, on energia $E(\{s_i\}_{i=1\dots N})$ helppo laskea
- Isolle järjestelmälle kaikki 2^N konfiguraatiota mahdotonta käydä läpi
- Monte Carlo-metodi: arvotaan spinrit $\{s_i\}_{i=1\dots N}$ ja muutellaan niitä oikealla tavalla satunnaisesti $\Rightarrow$ oikea jakauma.

Lisätietoa: Isingin malli eri dimensioissa

Kaksiulotteisen Isingin mallin (ilman ulkoista magneettikenttää) ratkaisi ensimmäisenä Lars Onsager (kemian nobelisti 1968, joskaan ei tästä työstä) kuuluisassa paperissa (*Phys. Rev.* 65, 117–149 (1944)).

Renormalisaatioryhmän avulla voidaan osoittaa, että kun avaruudessa on 4 tai enemmän ulottuvuuksia ($d \geq 4$), antaa Landaun teoria oikeat kriittiset eksponentit. Kun avaruuden ulottuvuuksien määrä on pienempi, voidaan eksponentteja laskea ns. ϵ -ekspansiona laskemalla ne $4 - \epsilon$ -ulotteisessa avaruudessa ja kehittämällä potenssisarjaksi $\epsilon = 0$:n ympärillä. Renormalisaatiota käsitellään kunnolla kvanttikentäteorian jatkokurssilla sekä statistisen fysiikan yhteydessä jatkokurssi MoKa:lla (monen kappaleen ilmiöt).

Ensinnäkin lieene paikallaan huomauttaa, että äärellisessä järjestelmässä ei itse asiassa koskaan tapahdu faasitransitiota. Tämä on helppo nähdä siitä, että jos partitiofunktio on äärellisen monen konfiguraation summa, se on muuttujien $(T, V, N$ tai magneettijärjestelmälle $T, B)$ analyttinen funk-

tio. Tällöin sekä Z että kaikki termodynaamiset suureet, jotka saadaan sen derivaattoina, ovat jatkuvia. Faasitransitiolle vaadittava epäjatkuvuus voidaan siis saada aikaan ainoastaan ”termodynaamisella rajalla” $N \rightarrow \infty$, jota ei tietysti suoraan voida äärellisellä tietokoneella ratkaista. Käytännössä siis joudutaan simuloimaan mahdollisimman suurta järjestelmää, jossa termodynaaminen suure (tässä magnetoituma) muuttuu äkillisesti tilanmuuttujan (tässä lämpötila tai ulkoinen kenttä) funktiona. Jos halutaan olla huolellisia, on simulaatiot tehtävä eri kokoisille samalla mallilla kuvattaville järjestelmille ja ekstrapoloitava, mitä tapahtuu järjestelmän koon kasvaessa.

Koska siis halutaan simuloida mahdollisimman monen (N) spinin järjestelmää, on mahdotonta käydä läpi kaikki (tässä tapauksessa 2^N) tilaa, joissa spinin tilat voivat olla. Tämä seuraa toki jo siitä, että tiloja on liian monta. Tärkeä huomioon otettava seikka on myös se, että Boltzmannin tekijä $e^{-\beta E}$ on useimmille tiloille erittäin pieni, ja partitiifunktion arvon määräävät lähes kokonaan ne suhteellisen harvinaiset matalan energian tilat, joissa spinin tilat ovat järjestyneet suurehkoiksi samaan suuntaan osoittaviksi alueiksi. Laskettaessa erittäin pieniä lukuja yhteen suurempien kanssa numeeriset virheet kasvavat suuriksi, ja suurin osa ajasta hukataan tiloihin, joiden osuus partitiifunktion arvosta on pieni.

Tarkoituksena on siis luoda tietokoneen satunnaisgeneraattoria hyväksi käyttäen *tapeeksi suuri* joukko N :n spinin tiloja siten, että näiden tilojen todennäköisyydet vastaavat Boltzmannin jakaumaa. Toisin sanoen halutaan, että luotavassa tilojen joukossa esiintyy paljon (usein) matalan energian tiloja ja harvemmin korkean energian tiloja. Halutaan myöskin, että jokainen mahdollinen N :n spinin tila *voi* esiintyä luotavassa joukossa, toiset enemmän ja toiset vähemmän todennäköisesti. Jos tässä onnistutaan, riittää laskea fysikaalisten suureiden odotusarvot keskiarvoistamalla ne näin tuotettujen tilojen, eikä kaikkien 2^N mahdollisen, yli. Uusien algoritmien kehittäminen mikrotilojen luomiseksi tunnetun todennäköisyysjakauman mukaisesti on aktiivinen tutkimusongelma monilla fysiikan aloilla; tässä käytetään erästä mahdollista algoritmia eli Metropolista. Tässä yhteydessä ei suoranaisesti suoranaisesti *todisteta*, että tämä menetelmä tuottaa mikrotiloja, joiden energiat noudattavat Boltzmannin jakaumaa. Toivottavasti seuraava perustelu kuitenkin tekee tästä väitteestä ainakin jossain määrin uskottavan.

Metropolis-algoritmi

1. Arvotaan alkutilan spinin $\{s_i\}_{i=1\dots N}$ ja lasketaan energia E_0
2. Kokeillaan muuttaa yhtä spiniä: lasketaan energian muutos ΔE
3. Hyväksytään muutos todennäköisyydellä $\min(1, \exp\{-\beta \Delta E\})$
 - Energiaa alentava muutos hyväksytään aina
 - Energiaa kasvattava muutos hyväksytään todennäköisyydellä $\exp\{-\beta \Delta E\}$
4. Palataan kohtaan 2.
 - Keskiarvo simulaatioajan yli = keskiarvo Boltzmann-jakauman yli
 - Miksi tästä tulee Boltzmann? Keskeinen perustelu: toteutetaan *detaljibalanssiehto* (detailed balance).

- p_ν =tilan ν todennäköisyys. Merk,
 $W_{\nu \rightarrow \mu}$ =siirtymätodennäköisyys tilaan μ .

- Nyt yhdellä aika-askeleella p_ν voi

- pienentyä, siirrytään tilaan μ :

$$\Delta p_\nu = -p_\nu \sum_\mu W_{\nu \rightarrow \mu}$$

- kasvaa, siirrytään tilasta μ :

$$\Delta p_\nu = \sum_\mu p_\mu W_{\mu \rightarrow \nu}$$

- p_ν ei muutu, jos siirtymätodennäköisyydet toteuttavat

$$\frac{W_{\nu \rightarrow \mu}}{W_{\mu \rightarrow \nu}} = \frac{p_\mu}{p_\nu} \quad \text{detaljibalanssi} \quad (5.17)$$

Nyt siis muutetaan (tai ainakin kokeillaan muuttaa) yhtä spiniä kerrallaan. Näin muodostuu N spinin tilojen ketju, jossa peräkkäiset tilat ovat hyvin lähellä toisiaan. Yksittäistä askelta nimitetään joskus askeleeksi ”simulaatioajassa”. Tällä ei tarvitse olla mitään tekemistä fysikaalisen spinijärjestelmän oikean aikakehityksen kanssa. Sen sijaan luvussa 3.4 mainittu ergodisuushypoteesi on tässäkin keskeinen: on tärkeää, että simulaatioajan lähestyessä ääretöntä systeemi käy läpi kaikki mahdolliset mikrotilat. Metropolis-algoritmi on selvästi ergodin: jokaista spiniä kokeillaan muuttaa (joko säännöllisessä tai satunnaisessa järjestyksessä) vuorollaan, ja spiniä käännetään aina nolaa suuremmalla todennäköisyydellä.

Yritetään vielä perustella detaljibalanssiehdon toimivuutta hieman tarkemmin. Oletetaan, että on lähdetty satunnaisesta alkutilasta ja tehty jo suurehko joukko yllä määritellyllä tavalla satunnaisia päivityksiä spineihin. Nyt n simulaatio-aika-askeleen jälkeen systeemi on siis jollain todennäköisyydellä p_ν^n tilassa ν . Jos jakauma p_ν^n on sama kuin Boltzmann-jakauma p_ν , takaa detaljibalanssiehto sen, että myös seuraavan simulaatioaskeleen jälkeisten tilojen todennäköisyysjakauma on edelleen sama. Tarkastellaan sitten tapausta, jossa tilan ν todennäköisyys simulaation tässä vaiheessa on pienempi kuin Boltzmann-jakauman mukaan pitäisi, eli $p_\nu^n < p_\nu$. Todennäköisyyksien summan on oltava yksi, joten systeemi on nyt jossain muussa tilassa μ suuremmalla todennäköisyydellä, kuin sen Boltzmannin jakauman mukaan pitäisi, eli $p_\mu^n > p_\mu$. Unohdetaan nyt yksinkertaisuuden vuoksi siirtymät muihin tiloihin. Tehdään nyt yksi simulaatioaskel. Uusi todennäköisyys olla tilassa ν on p_ν^{n+1} , joka voidaan laskea seuraavasti:

- Voidaan siirtyä pois tilasta ν , todennäköisyys tämän tapahtumiselle on todennäköisyys sille, että oltiin tilassa ν ja että siirrytään muualle, eli $p_\nu^{n+1} = -p_\nu^n W_{\nu \rightarrow \mu}$
- Voidaan siirtyä muualta tilaan ν , todennäköisyys tämän tapahtumiselle on todennäköisyys sille, että oltiin muussa tilassa μ ja että siirrytään tilaan ν , eli $p_\nu^{n+1} = p_\mu^n W_{\mu \rightarrow \nu}$

Nyt tilan ν todennäköisyyden muutos on

$$p_\nu^{n+1} - p_\nu^n = p_\mu^n W_{\mu \rightarrow \nu} - p_\nu^n W_{\nu \rightarrow \mu} > p_\mu W_{\mu \rightarrow \nu} - p_\nu W_{\nu \rightarrow \mu} = 0, \quad (5.18)$$

missä viimeinen yhtäsuuruus seuraa siitä, että siirtymätodennäköisyydet W ja halutun Boltzmannin jakauman todennäköisyydet p_ν toteuttavat detaljibalanssiehdon (5.17). Toisin sanoen, jos n simulaatioaskelman jälkeen todennäköisyys olla tilassa ν on pienempi, kuin Boltzmannin jakauman mukaan pitäisi, niin seuraavan aika-askeleen tekeminen kasvattaa tätä todennäköisyyttä. Samanlainen argumentti

kertoo, että jos $p_\nu^n > p_\nu$, niin $p_\nu^{n+1} - p_\nu^n < 0$. Algoritmi siis konvergoi askel askeleelta kohti Boltzmannin jakaumaa.

Yksi tarkistus tälle todennäköisyyksien muutoksien laskennalle on, että todennäköisyyksien summa säilyy ykkösenä:

$$\begin{aligned} 0 = \Delta 1 &= \Delta \left(\sum_\nu p_\nu \right) = \sum_\nu \Delta p_\nu \\ &= \sum_\nu \left(-p_\nu \sum_\mu W_{\nu \rightarrow \mu} + \sum_\mu p_\mu W_{\mu \rightarrow \nu} \right) \\ &= \sum_{\mu, \nu} (-p_\nu W_{\nu \rightarrow \mu} + p_\mu W_{\mu \rightarrow \nu}) = 0, \quad (5.19) \end{aligned}$$

missä viimeisen yhtäsuuruuden näkee siitä, että koska nyt molempien tilojen μ ja ν yli summataan, voidaan toisessa termissä vaihtaa indeksin nimeä $\mu \leftrightarrow \nu$.

Metropolis-algoritmi toteuttaa selvästi detaljibalanssiehdon. Tämä nähdään suoraan kirjoittamalla auki tilojen todennäköisyydet ja siirtymätodennäköisyydet. Jos esimerkiksi $E_\nu = E_\mu - \varepsilon < E_\mu$, on

$$p_\nu = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\nu} \quad (5.20)$$

$$p_\mu = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_\mu + \varepsilon)} \quad (5.21)$$

$$W_{\nu \rightarrow \mu} = e^{-\beta \varepsilon} \quad (5.22)$$

$$W_{\mu \rightarrow \nu} = 1. \quad (5.23)$$

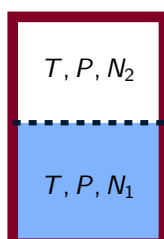
Lisätietoa: Kriittinen hidastuminen

Metropolis-algoritmi on yksikertainen, mutta faasitransition lähellä hyvin altis kriittiselle hidastumiselle. Tämä tarkoittaa sitä, että simulaation kuluessa tilalla on taipumus jäädä ”junnaamaan” lähelle samaa tilaa. Algoritmilta kestää pitkä aika siirtyä toiseen tilaan jonka energia on yhtä matala, mutta joka vaatisi monen spinin kääntämistä. Tällöin Metropolis-algoritmissa joudutaan etenemään monen korkeamman energian tilan kautta, mikä on vaikeaa, koska joudutaan hyväksymään monta energiaa kasvattavaa spinin muutosta ykköstä pienemmällä todennäköisyydellä. Nopeammin eri matalan energian tiloja päästään tutkimaan nykyaikaisemmillä klusterialgoritmeilla, jossa samalla päivitysaskeleella käännetään suurempi joukko spinejä kerrallaan. Tällöin siis simulaatio käy läpi suuremman määrän mikrotilojen nopeammin. Kriittisellä hidastumisella on selvä yhteys sivulla 43 mainittuun korrelaatiopituuden kasvuun. Suuri korrelaatiopituus transition läheisyydessä kertoo, että spinit muodostavat suuria samaan suuntaan osoittavia alueita. Siirtyminen yhdestä matalan energian tilasta toiseen vaatisi kokonaisen tällaisen alueen spinien kääntämistä kerralla.

5.3 Clausius-Clapeyron

Tarkastellaan seuraavaksi hieman tarkemmin termodynaamisten muuttujien muutosta, kun yksi molekyyli siirtyy faasista toiseen. Tällöin saadaan myös johdettua yhtälö koeksistenssikäyrälle, eli transitiolämpötilan paineriippuvuudelle.

Latentti lämpö



Tarkastellaan kahta faasia tasapainossa

Merk. $v_i = V_i/N_i$; $s_i = S_i/N_i$; $\varepsilon_i = E_i/N_i$ jne.

Kaikki T, P :n funktioita

Tiedetään

$$g_1(T, P) = g_2(T, P) \quad (5.24)$$

$$\varepsilon_1 - T s_1 + P v_1 = \varepsilon_2 - T s_2 + P v_2 \quad (5.25)$$

Siirretään yksi molekyyli faasista 1 faasiin 2.

- Sisäenergia muuttuu $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \Rightarrow$ tuotava ulkoa energiaa
- Tilavuus muuttuu $v_2 - v_1 \Rightarrow$ tuotava ulkoa energiaa työhön $P(v_2 - v_1)$
- Yhteensä: $\ell_{1 \rightarrow 2} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + P(v_2 - v_1) = T(s_2 - s_1)$ (cx-ehdosta)

Latentti lämpö

Faasien eri entropioista johtuva energiaero (tuodaan yleensä lämpönä)

$$\text{”latentti lämpö”} \quad L_{1 \rightarrow 2} = T_{cx} \Delta S = \Delta H \quad (5.26)$$

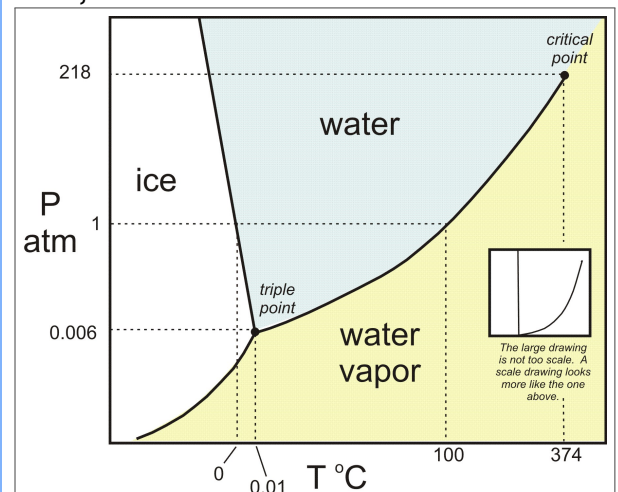
- Esim höyrystymislämpö, sulamislämpö

Yhtälö (5.25) saadaan suoraviivaisesti Gibbsin funktion määritelmästä $G = E + PV - TS = gN$ jakamalla se puolittain hiukkasten lukumäärällä.

Nyt siis tarkastellaan koko ajan tasapainossa olevaa kahta faasia, eli lämpötila ja paine ovat jossain T, P -tason koeksistenssikäyrällä. Muistamme luvusta 4.3 että paineen ollessa vakio $T dS$ on nimenomaan entalpian H muutos. Tässä siis energiaa tuodaan ulkoa lämpönä (siksi termi on nimenomaan latentti lämpö) ja tämä lämpö kasvattaa järjestelmän entropiaa. Tässä vain entropian kasvu ei näy lämpötilan kasvuna vaan aineen olomuodon muuttumisena.

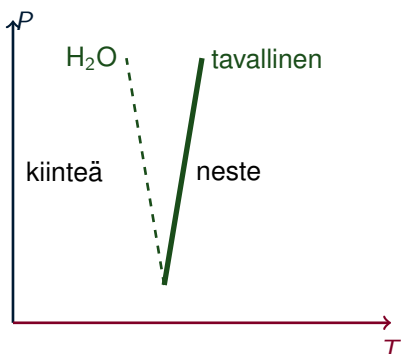
Ennen jatkamista tarkastellaan palautetaan mieleen esimerkkifaasidiagramma ja tarkastellaan sitä hieman tarkemmin. Yleensä aineen matalan lämpötilan faasi on sama kuin suuren paineen faasi, eli koeksistenssikäyrä on nouseva käyrä T, P -tasossa. Tämä pätee esimerkiksi veden ja vesihöyryn koeksistenssikäyrälle. Sen sijaan veden ja jään koeksistenssikäyrä on erilainen.

Vesi, arkielämästä tuttua



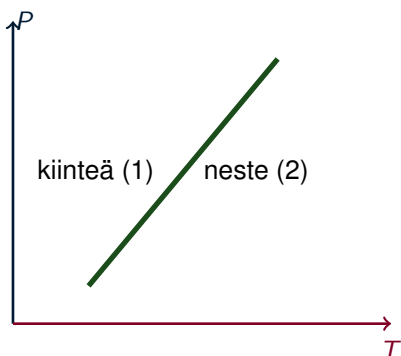
Sulamiskäyrä ja höyrystymiskäyrä eri suuntaan: miksi?

- Miksi tavallinen transitiolämpötila kasvaa paineen kasvaessa?
- Mitä erikoista on jäässä?
- Miksi se näkyy paineriippuvuudessa?



Tämän kysymyksen kvantifioimiseksi voimme johtaa yhtälön, joka määrää koeksistenssikäyrän. Tämä tehdään tarkastelemalla Gibbsin funktion muutosta, kun edetään käyrää pitkin, infinitesimaalisen verran sen jommalla kummalla puolella. Muistetaan, että faasien Gibbsin funktiot ovat keskenään yhtä suuria käyrän eri puolilla: $g_1(T, P_{cx}(T)) = g_2(T, P_{cx}(T))$, mutta muuttuvat kyllä käyrää pitkin edettäessä perusdifferensiaalilla $dG = -S dT + V dP + \mu dN$ mukaisesti (missä nyt $dN = 0$).

Clausius-Clapeyron-yhtälö



Edetään pitkin cx-käyrää

$$g_1(T, P) = g_2(T, P) \quad (5.27)$$

$$dg_1(T, P) = dg_2(T, P) \quad (5.28)$$

$$dg = -s dT + v dP \quad (5.29)$$

$$-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP \quad (5.30)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cx} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}}{T(v_2 - v_1)} \quad (5.31)$$

Clausius-Clapeyron-yhtälö

Latenttilämpö ja tilavuuden muutos määräävät faasirajan käyrän:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cx} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T \Delta V} \quad (5.32)$$

Yhtälössä esiintyvät suureet siis ovat

$L_{1 \rightarrow 2}$ Faasimuunnoksen latentti lämpö (esim. sulamis- tai höyrystymislämpö). Tämä on aina positiivinen, kun siirrytään matalan lämpötilan faasista korkean lämpötilan faasiin.

ΔV Tilavuuden muutos, esimerkiksi vesikilogramman ja höyrykilogramman tai vesimoolin ja vesihöyrymoolin tilavuuksien erotus. Tämä on aina positiivinen kun siirrytään matalamman paineen faasiin. Yleensä matalamman paineen faasi on myös korkeamman lämpötilan faasi, ja $\Delta V > 0$ kun $L_{1 \rightarrow 2} > 0$. Veden ja jään tapauksessa $L_{1 \rightarrow 2} > 0$ ja $\Delta V < 0$, joten koeksistenssikäyrä on laskeva funktio.

Siirtyessä yhtälöstä (5.31) muotoon (5.32) lavennettiin murtolauseke hiukkasten lukumäärällä, jolloin siirryttiin tilavuudesta ja latenttilämmöstä hiukasta kohti (v ja ℓ) koko järjestelmän tilavuuteen ja latenttilämpöön $V = Nv$ ja $L = N\ell$. Käytännön laskuissa voidaan valita kumpi muoto tahansa; tarvitsee vain tuntea latentti lämpö ja tilavuuden muutos samalle ainemäärälle, oli se sitten yksi hiukkanen, yksi mooli tai vaikka yksi kilogramma. Latentti lämpö L ja tilavuuden muutos ovat ekstensiivisiä ja niiden suhde intensiivinen, kuten myös T ja P .

CCY, huomioita

- Ajateltava differentiaaliyhtälöksi, joka määrää koeksistenssikäyrän $P_{cx}(T)$ T, P -tasossa.
- DY :n ratkeaminen riippuu L :n ja ΔV :n lämpötilariippuvuudesta.
- Latentti lämpö $L_{1 \rightarrow 2}$ ja tilavuuden muutos ΔV mitattavia suureita
- Yleensä $L_{1 \rightarrow 2} > 0 \Rightarrow \Delta V > 0$ (suuremman entropian faasi 2 on harvempi) $\Rightarrow$ cx-käyrä on nouseva T, P -tasossa
- Vedelle toisin päin, koska kiinteä on harvempaa kuin neste.

Lasketaan yksinkertaisena sovelluksena arvio veden kiehumispisteelle matalammassa ilmanpaineessa eli koeksistenssilämpötila $T_{cx}(P)$. Lähtökohtana on normaalipaineessa tunnettu kiehumispiste 100°C . Käytetään Clausius-Clapeyron-yhtälöä yksinkertaisimmassa mahdollisessa approksimaatiossa, eli approksimoidaan koeksistenssikäyrää suoralla T, P -tasossa. Suoran kulmakerroin saadaan CCY:n antamasta derivaatasta normaalipaineessa.

CCY, esimerkkisovellus

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cx} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}(T)}{T \Delta V(T)} \quad (5.33)$$

Kiehumisen paineriippuvuus

- Meren pinnan tasolla $P \approx 101\text{kPa}$, kiehumispiste $T_b = 373.15\text{K}$
- Mt. Everestillä $P \approx 36\text{kPa}$. Mikä on T_b ?

- Tarvitaan

$$\begin{aligned} - \Delta V/m &\approx V_{\text{kaasu}}/m \approx 1.7\text{m}^3/\text{kg} \\ - L/m &\approx 2.3\text{J}/\text{kg}. \end{aligned}$$

- Saadaan

$$\frac{dP}{dT} = \frac{2.3\text{J}/\text{kg}}{373.15 \cdot 1.7\text{m}^3/\text{kg}} \approx 3.6\text{kPa}/\text{K} \quad (5.34)$$

- Jos paine muuttuu $\Delta P \approx -65\text{kPa}$, niin $\Delta T_b \approx -65/3.6 \approx -18\text{K}$.
- Mt. Everestillä vesi siis kiehuu noin 82°C :ssä.
- Tehtiin linearisoitu approksimaatio, oletettiin cx-käyrä suoraksi ($dP/dT = \text{vakio}$).

Hieman sofistikoituneemmalla tavalla CCY:tä ratkaistaan kurssin laboratorioityössä, jossa mitataan erikseen latenttia lämpöä ja kiehumispistettä. Nyt latenttia lämpöä ei oleteta vakioiksi, vaan sen lämpötilariippuvuutta approksimoidaan lineaarisesti. Lisäksi ei approksimoida koeksistenssikäyrää suoraan kuten yllä, vaan ihan oikeasti ratkaistaan CCY differentiaaliyhtälönä, joka ei tässä tapauksessa ole erityisen vaikea ratkaistava.

Laboratoriotyö: höyrystymislämpö

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{cx}} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}(T)}{T \Delta V} \quad (5.35)$$

Laboratoriotyön idea: testataan yhtälöä mittaamalla erikseen:

latentti lämpö $L_{1 \rightarrow 2}$ (normaalipaineessa)

höyrynpaineikäyrä mitattava $P(T)$ tai itse asiassa $T(P)$ useassa kohdassa cx-käyrää, jotta saadaan arvio derivaatalle

- Sekä $L_{1 \rightarrow 2}$ että ΔV riippuvat T :stä / P :stä
- Laboratoriotyössä oletetaan riippuvuus $L_{1 \rightarrow 2}(T) = Nk_B(\alpha + \beta T)$
- Oletetaan kaasu harvaksi ja ideaaliseksi $\Rightarrow \Delta V \approx V_g = Nk_B T/P$

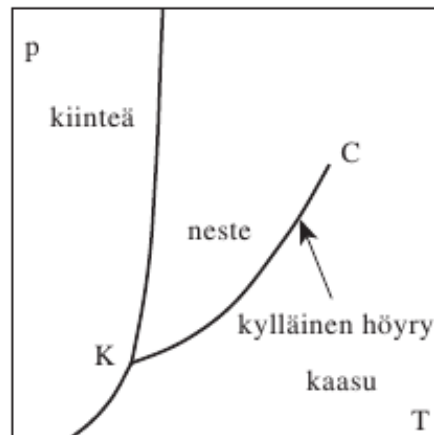
$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{cx}} &\approx \frac{Nk_B(\alpha + \beta T)}{T(Nk_B T/P)} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \left(\frac{\alpha}{T^2} + \frac{\beta}{T}\right) dT \\ \Rightarrow P(T) &= P_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^\beta \exp\left\{\alpha \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right\} \quad (5.36) \end{aligned}$$

Kannattaa huomata, että kun liikutaan vain koeksistekäyrällä $P_{\text{cx}}(T)$ tai $T_{\text{cx}}(P)$, voidaan kumpi tahansa näistä valita riippumattomaksi muuttujaksi. Erityisesti siis latentilla lämmöllä ei ole erikseen lämpötila- ja paineriippuvuutta, vaan se voidaan ajatella pelkästään lämpötilan funktioksi.

5.4 Lisää faasimuunnoksista

Koeksistenssin ja ensimmäisen kertaluvun transition olemukseen voi saada hieman lisävalaistusta tarkastelemalla samaa faasidiagrammaa yhtä aikaa T , P - sekä V , P -tasoissa.

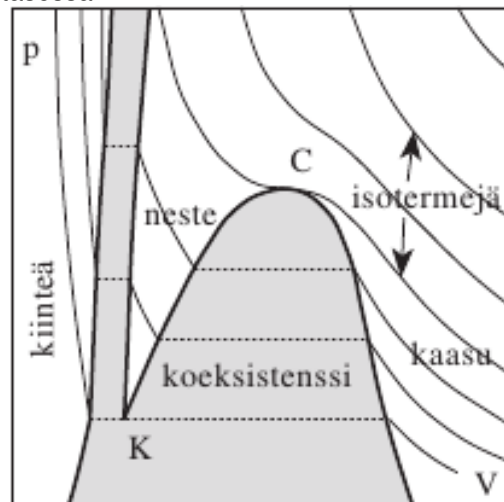
Kiinteä-neste-kaasu faasidiagramma uudelleen, PV -tasossa



Tyypillinen aine: kiinteä tiheämpi kuin neste.

Tilavuus V epäjatkuva $\Rightarrow$ "kielletty" alue P , V -tasossa. Itse asiassa täällä on *sekoitus* kahta faasia.

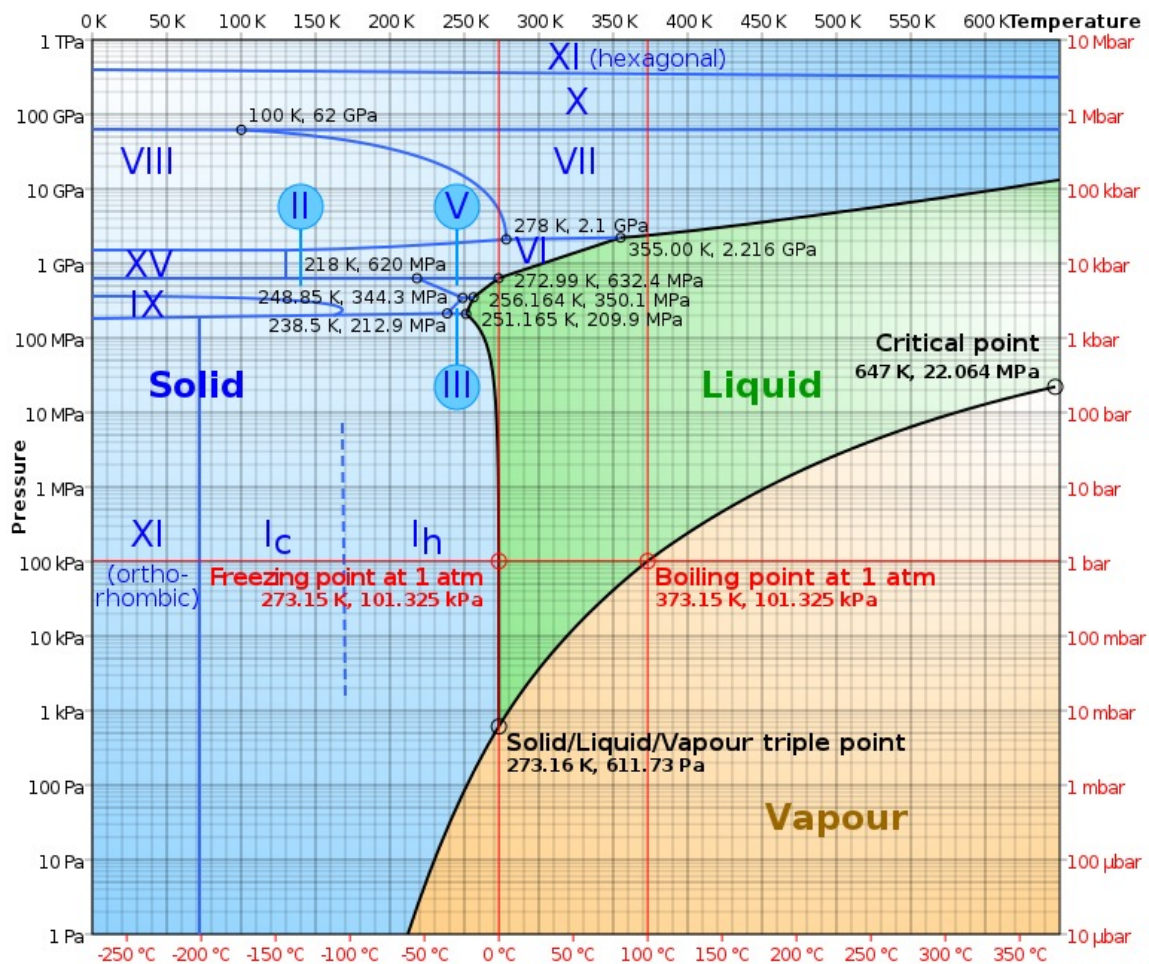
P , V -tasossa:



- Kriittinen piste C: 1. kertaluvun alue/koeksistenssialue loppuu
- Kolmoispiste K: pienemmällä paineella ei enää nestettä.

Tässä yhteydessä voi palauttaa mieleen, mitä sivulla 43 mainittiin siitä, miten koeksistenssikäyrällä käytettävissä oleva energia määrää sen, kuinka suuri osa aineesta on missäkin faasisa. Ylläolevassa faasidiagrammassa tälle "kiellettylle alueelle" päästään siis ottamalla sekoitus nestettä ja kaasua, samassa paineessa mutta eri tilavuudessa (moolia kohti).

Oikea veden faasidiagrammi Kuvassa 5.1 on esitetty realistisempi veden faasidiagrammi. Kolmoispisteen alapuolella kiinteä jää voi suoraan muuttua kaasuksi, ilmiön nimi on *sublimaatio*. Vastakkainen prosessi eli höyryn muuttuminen kiinteäksi on *härmistyminen*. Jäällä on oikeasti paljon eri faase-

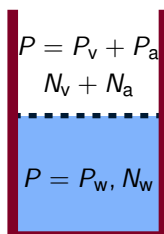


Kuva 5.1: Oikea veden faasidiagrami.

ja, joita erottavat erilaiset kiderakenteet.

Tarkastellaan lopuksi luennoitsijaa askarruttanutta käytännön esimerkkiä. Yllä on koko ajan oletettu, että keskenään tasapainossa olevat faasit ovat puhtaasti samaa ainetta, eivätkä sekoituksia. Tasapainoehdot (mekaaninen tasapaino: paineet samat ja kemiallinen tasapaino: kemialliset potentiaalit samat) ovat kuitenkin hyvin yleisiä periaatteita ja sovellettavissa myös eri aineiden sekoitukseen. Emme ryhdy tässä kehittämään yleistä teoriaa tällaisille sekoituksille vaan lähestymme asiaa käytännön esimerkin kautta, jossa nestemäinen vesi on tasapainossa ilman ja vesihöyryn seoksen kanssa.

Käytännön esimerkki: vesilasi huoneilmassa



Lasissa vettä (w), päällä ilmaa (a) ja vesihöyryä (v).
Kysymys: Mikä on höyryn konsentraatio?

- 1. approksimaatio: osapaine $P_v = P_{cx}(T)$
- Mutta nyt $P_w \neq P_v \Rightarrow$ ei olla cx-käyrällä

Lähtökohdat

$$\text{Tasapainoehto } \mu_w(P_w, T) = \mu_v(P_v, T) \quad (5.37)$$

$$\text{Nollakohta } \mu_w(P_{cx}, T) = \mu_v(P_{cx}, T) \quad (5.38)$$

$$\text{Gibbs-Duhem } d\mu(P, T) = \frac{V}{N} dP - \frac{S}{N} dT \quad (5.39)$$

Approksimaatioita:

- Höyry ideaalikaasua:
 $\mu_v(P_v, T) = k_B T \ln \frac{P_v}{P_{cx}} + \mu(P_{cx}, T)$
- Neste kokoonpuristumaton:
 $\mu_w(P_w, T) = \frac{V}{N} (P_w - P_{cx}) + \mu(P_{cx}, T)$

Korjaus normaalioloissa pieni, koska nesteen $k_B T N/V$ suuri. Loppu (HT)

Tässä yhteydessä siis koeksistenssikäyrä edellytetään tunnetuksi funktioksi; vedelle se on hyvin mitattu ja taulukoitu. Koeksistenssikäyrällä veden ja höyryn kemialliset potentiaalit ovat samat (tämä määrittelee koeksistenssikäyrän), joten se on hyvä lähtökohta laskettaessa niiden kemiallisia potentiaaleja eri paineilla Gibbs-Duhem-yhtälöä käyttäen. Tunnetaan lämpötila ja kokonaispaine P , ja halutaan laskea höyryn osapaine P_v .

Nyt siis oletetaan ilma passiiviseksi ulkoiseksi tekijäksi, jonka paine valitaan siten, että saadaan järjestelmään haluttu kokonaispaine. Tarkempi koejärjestely voitaisiin tehdä esimerkiksi niin, että kuvan astian päälle asetetaan liikkuva mäntä, jonka avulla ilman ja vesihöyryn seoksen kokonaispaine asetetaan halutuksi. Ilma ei siis ole osa tarkasteltavaa järjestelmää, joten haluttu Gibbsin funktio on

$$G = N_v \mu_v(P_v, T) + N_w \mu_w(P, T) \quad (5.40)$$

Tasapainoehto faasitransition suhteen saadaan etsimällä ne höyry- ja nestemolekyylien lukumäärät, jotka minimoivat tämän funktion. Koska $N = N_v + N_w$ on vakio, on $dN_v = -dN_w$ ja tasapainotila määräytyy ehdosta

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial G}{\partial N_v} \right)_{P,T,N} \\ &= \left(\frac{\partial(N_v \mu_v(P_v, T))}{\partial N_v} \right)_{P_v, T} - \left(\frac{\partial(N_w \mu_w(P_w, T))}{\partial N_w} \right)_{P_w, T} \\ &= \mu_v(P_v, T) - \mu_w(P_w, T) = 0. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Sen sijaan ilma vaikuttaa mekaaniseen tasapainoon, joka koskee nimenomaan kokonaispainetta. Ilman ja vesihöyryn yhteenlasketun paineen on siis oltava sama kuin nesteen paineen. Tällöin vesihöyryn ja nestemäisen veden paineet ovat eri suuruiset. Joudumme siis vertaamaan nesteen ja höyryn kemiallisia potentiaaleja eri paineissa ja etsimään sen kaasun paineen arvon, jolla ne ovat yhtä suuret.

Tätä varten tarvitsee tietää, miten kemiallinen potentiaali riippuu paineesta (lämpötilan ollessa vakio). Tätä voidaan helpoiten arvioida Gibbs-Duhem-yhtälöstä (5.39), joka on helppo johtaa perusdifferentiaalista

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN \quad (5.42)$$

ja Gibbsin funktion ja kemiallisen potentiaalin välisestä yhteydestä

$$G = N\mu \implies dG = N d\mu + \mu dN. \quad (5.43)$$

Gibbs-Duhem-yhtälöstä voidaan sitten jonkinlaista approksimaatiivista tilanyhtälöä käyttäen lähteä integroimalla etsimään kemiallista potentiaalia. Kemiallisen potentiaalin paineriippuvuuden (vakio­lämpötilassa) löytämiseksi tarvitsee siis integroida Gibbs-Duhem-yhtälöä paineen suhteen lämpötilan pysyessä vakiona. Tällöin on tiedettävä V/N paineen funktiona kiinteällä lämpötilalla. Ideaalikaasulle tämä on $V/N = k_B T/P$. Neste taas oletettiin tässä kokoonpuristumattomaksi, eli että V/N ei riipu P :stä vakio­lämpötilassa. Kemiallisen potentiaalinen löytäminen Gibbs-Duhem-yhtälöä integroimalla tapahtuu samoin kuin ideaalikaasun entropian integroiminen TD1:stä sivulla 21.

Luku 6

Yhteenvedo

6.1 Yhteenvedoa kurssista

Sisällysluettelo

BS = Bowley, Sanchez

1. Johdanto (BS 1,2)
 - Historiaa: termodynamiikka ja statistinen fysiikka
 - Terminologiaa: mikro ja makro
 - Todennäköisyyslaskennan kertausta
2. Termodynamiikan perusteet (BS 1,2)
 - Tasapainon lajit
 - Termodynaamiset muuttujat
 - Vastefunktiot
 - 1. pääsääntö: energian säilyminen
 - 2. pääsääntö: entropia
 - Sovelluksia: klassinen ideaalikaasu — Carnot'n kone — entropian muutos — kaasujen sekoittuminen
3. Statistinen mekaniikka (BS 3,4,5)
 - Mikrokanoninen ensemble
 - Kanoninen ensemble (lämpökylpy)
 - Sovelluksia: kidevirheet — paramagneettinen kide — adiabaattinen jäähdytys — kaasujen sekoittuminen
4. Termodynaamiset potentiaalit (BS 5)
 - Legendren muunnos
 - Sisäenergia, entalpia, vapaa energia, Gibbsin potentiaali
 - Maxwellin relaatiot
 - Sovelluksia: maksimaalinen työ — paramagneetti — kokoonpuristuvuus ja lämpökapasiteetti
 - Laboratoriotyö: termodynaaminen tutkimus
5. Faasitransitiot (BS 11)
 - Faasidiagrammi
 - Tasapainoehdot
 - Clausius-Clapeyron-yhtälö
 - Sovelluksia: vesi — ferromagneetti
 - Laboratoriotyö: höyry — Isingin malli

Keskeisiä käsitteitä

(L=käsitelty luennolla, H= esiintynyt harjoituksissa)

Energia TD1, siirtyminen lämpönä ja työnä. Laskuja

- Kaasun kierrot PV -tasossa, ideaalikaasu

Entropia TD2, määritelmä mikrotilojen avulla (Boltzmann). Laskuja

- Entropian muutokset: sekoitusentropia, kaasuprosessit
- Mikrokanoninen lasku: $E \rightarrow S \rightarrow T$ (kidevirheet L, paramagneetti H)

Lämpökylpy Eristetystä kylpyyn; luonnollinen muuttuja $S \rightarrow T$.

- Käsitteet: Boltzmannin todennäköisyysjakauma, partitiofunktio, Gibbsin entropia
- Lasku: paramagneettinen kide (L), harmoninen oskillaattori (H)

TD potentiaalit Legendren muunnos.

- Potentiaali fysikaalisen tilanteen mukaan: E, F, H, G
- Maxwellin relaatiot, osittaisderivaattojen pyörittelyä (JT- ja lämpökapasiteetti/kokoonpuristuvuusesimerkkejä ei tarvitse muistaa ulkoa, kylläkin ymmärtää!)

Faasitransitiot Järjestysparametri "muuna makroskooppisena muuttujana", tasapainoehto Gibbsin funktion/kemiallisen potentiaalin yhtäsuuruutena.

- Landaun ja Isingin mallit ferromagneetille
- Latentti lämpö, entropian muutos transitiossa
- Höyrynpainekäyrän yhtälö (CCY), soveltaminen