

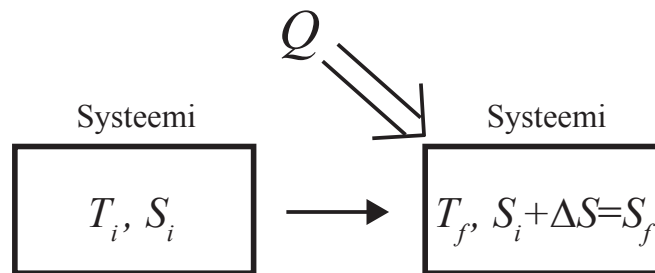
Entropia

Termodynaamisen systeemin tilaa kuvataan tilanmuuttujilla. Systeemin paine p , lämpötila T , tilavuus V ja sisäenergia U ovat esimerkkejä tilanmuuttujista. Tilanmuuttujalle on ominaista, että kun systeemi kiertoprosessin jälkeen palaa samaan tilaan, niin tilanmuuttujien muutokset kiertoprosessissa ovat nolla. Myös systeemin entropia S on tilanmuuttuja, joka kuvaa termodynaamisen systeemin epäjärjestystä. Samalla entropia kuvaa myös ajan suuntaa, sillä kaikissa eristetyn systeemin irreversiibeissä prosesseissa systeemin entropia voi vain kasvaa. Tämä on yksi termodynamiikan toisen pääsäännön muodoista, eli

$$\Delta S_{\text{sys}} \geq 0 \quad (1)$$

kaikissa eristetyn systeemin prosesseissa. Yhtäsuurusmerkki yhtälössä (1) pätee reversiibeille prosesseille.

Systemin entropian muutos



Kuva: Systemin entropian muutos.

Kun suljettu systeemi viedään alkutilasta i lopputilaan f jonkin prosessin avulla, siirtyy systeemin ja ympäristön välillä lämpö Q . Tällöin suljetun systeemin entropian muutos on

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}, \quad (2)$$

missä T on systeemin lämpötila ja dQ prosessin osa-askeleessa siirtynyt lämpö. Entropian yksikkö on näin ollen lämmön yksikkö jaettuna lämpötilan yksiköllä, eli J/K.

Isoterminen prosessi suljetulle systeemille

Isotermisessä prosessissa alkutilasta i lopputilaan f entropian muutoksen yhtälö (2) yksinkertaistuu, koska lämpötila on vakio:

$$\Delta S_T = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{Q}{T}, \quad (3)$$

missä Q on isotermisessä prosessissa siirtynyt lämpö. Yksinkertaisia esimerkkejä isotermisistä prosesseista ovat aineen sulaminen ja höyrystyminen. Kun neste höyrystyy se vastaanottaa lämpöä ympäristöstään, eli Q on aineen kannalta positiivinen ja entropia kasvaa. Samalla aineen atomit voivat liikkua vapaammin ja näin ollen systeemin epäjärjestys kasvaa. Kun höyry tiivistyy nesteeksi, aine luovuttaa lämpöä ympäristöönsä ja entropia pienenee.

Isobaarinen ja isokoorinen prosessi suljetulle systeemille

Isobaarisessa prosessissa suljettuun systeemiin tuotu lämpö on

$$Q = C_p \Delta T, \quad (4)$$

missä C_p on systeemin isobaarinen lämpökapasiteetti. Systeemin lämpökapasiteetille pätee $C_p = c_p m$, missä c_p on aineen ominaislämpökapasiteetti ja m on systeemin massa. Entropian muutos isobaarisessa prosessissa alkutilasta i lopputilaan f saadaan kun ajatellaan että lämpö siirretään systeemin ja

ympäristön välillä äärettömän pienin askelin, eli joka askeleella siirtyy lämpö

$$dQ = C_p dT, \quad (5)$$

samalla kun lämpötilan muutos on dT . Tällöin koko isobaarisen prosessin entropian muutos saadaan yhtälön (2) avulla

$$\Delta S_p = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{C_p}{T} dT = C_p \int_i^f \ln T = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}. \quad (6)$$

Isokoorisen prosessin entropian muutos alkutilasta i lopputilaan f saadan samalla tavalla:

$$\Delta S_V = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{C_V}{T} dT = C_V \int_i^f \ln T = C_V \ln \frac{T_f}{T_i}, \quad (7)$$

missä C_V ($C_V = c_V m$) on systeemin isokoorinen lämpökapasiteetti.

Entropia ja termodynamiikan toinen pääsääntö

Kuten yhtälöistä (3), (6) ja (7) käy ilmi, suljetun systeemin entropian muutos ΔS_{sys} yksittäisessä prosessissa voi olla positiivinen tai negatiivinen riippuen systeemin alku- ja lopputilasta. Suljettu systeemi ja sen ympäristö muodostavat eristetyn systeemin. Termodynamiikan toinen pääsääntö toteaa, että kun tarkastellaan suljettua systeemiä ja sen ympäristöä, joiden välillä energiaa voi virrata esimerkiksi lämmön muodossa, niin kokonaisentropian muutos ΔS_{kok} on aina yhtä suuri tai suurempi kuin nolla, eli

$$\Delta S_{\text{kok}} = \Delta S_{\text{ymp}} + \Delta S_{\text{sys}} \geq 0. \quad (8)$$

Jos systeemin entropia pienenee niin vastaavasti ympäristön entropian pitää kasvaa vähintään yhtä paljon. Kun systeemin ympäristöksi valitaan koko universumi, jota voidaan pitää eristettynä, termodynamiikan toisesta pääsäännöstä seuraa että universumin entropian pitää joko kasvaa (irreversiibeli prosessi) tai pysyä muuttumattomana (reversiibeli prosessi) jokaisen prosessin jälkeen. Toinen pääsääntö antaa näin myös ajalle suunnan.