

I PERUSKÄSITTEITÄ JA MÄÄRITELMIÄ	2
1.1 Tilastollisen fysiikan ja termodynamiikan tutkimuskohde	2
1.2 Mikroskooppiset ja makroskooppiset teorialat	3
1.3 Terminen tasapaino ja lämpötila	5
1.4 Termodynamiikan nollasääntö.....	7
1.5 Lämpötilan mittaamisesta	8
1.5.1 Empiirinen lämpötila.....	8
1.5.2 Lämpölaajenemiseen perustuva lämpömittari	9
1.5.3 Sähkövastukseen perustuva lämpömittari	10
1.6 Ideaalikaasun lämpötila.....	10
1.7 Kansainväliset lämpötilastandardit.....	14
1.8 Termodynaaminen tasapaino.....	17
1.9 Tilanmuutokset eli prosessit.....	17

I Peruskäsitteitä ja määritelmiä

1.1 Tilastollisen fysiikan ja termodynamiikan tutkimuskohde

Tilastollinen fysiikka on fysiikan osa-alue, joka tutkii hyvin suuresta määrästä ($\approx 10^{10-20}$) mikroskooppisia (halkaisija $\approx 10^{-10}$ m) osia (kuten atomeja tai molekyyliä) koostuvien makroskooppisten systeemien ominaisuuksia. Tutkimuskohteita ovat esimerkiksi molekyyleistä ja/tai atomeista koostuva kaasu tai neste, elektronien spinien järjestäytyminen magneetisessa, hilavärähtelyt kiinteässä aineessa jne.. Olosuhteista riippuen mikroskooppisten osasten liiketiloihin ja liiketilain muutoksiin on kuvattava joko klassisen mekaniikan tai kvanttimekaniikan lakien mukaisesti. Makroskooppisen systeemin ominaisuudet ja niiden muutokset ovat kuitenkin suurelta osin riippumattomia mikroskooppisten osien kuvaamistavasta. Yksinkertaisuuden vuoksi sovellamme mikroskooppisella tasolla klassista mekaniikkaa, jos se on riittävä ensimmäinen approksimaatio.

Miksi tilastollinen lähestymistapa on tarpeen, jos Newtonin liikeyhtälö kuvaa periaatteessa täydellisesti jokaista systeemin osaa? Newtonin toiseen lakiin perustuva lähestymistapa on mahdollinen vain periaatteessa. Jos systeemissä on 10^{10-20} pistemäistä hiukkasta, on vastaavassa liikeyhtälössä $3 \times 10^{10-20}$ muuttujaa. Yksittäisten hiukkasten liikeyhtälöt kytkeytyvät keskenään osien välisistä vuorovaikutuksista aiheutuvien voimien takia. Newtonin liikeyhtälön numeerinen ratkaiseminen on tällöin mahdotonta nopeimmillakin tietokoneilla. Tarvitaan tilastollisia menetelmiä, joilla systeemin makroskooppiset ominaisuudet pystytään laskemaan tuntematta tarkasti yksittäisten osien liiketilaa. Käytämme **tilastollista fysiikkaa** yleisnimenä kaikille niille teoreettisille malleille, joilla pyritään tähän päämäärään.

Tilastollisen fysiikan kannalta keskeisin makroskooppisen systeemin ominaisuus on **lämpötila**. **Lämmöllä** tai lämpöliikkeellä tarkoitamme systeemin mikroskooppisten osien liikettä. Koska jokainen osa on vuorovaikutuksessa suuren joukon muita osia kanssa, tämä liike on pitemmällä aika-

välillä satunnaista: yksittäisen mikroskooppisen osan liiketila vaihtelee tietyn keskiarvon ympäristössä. Esimerkkejä lämpöliikkeestä

- kaasu- tai nestemolekyylien etenemis-, pyörimis- ja värähtelyliike
- elektronien virittyminen valenssivyöltä johtovyölle korkeissa lämpötiloissa
- kiinteän aineen hilavärähtelyt
- elektronin spinien suuntavaihtelu tietyn referenssisuunnan suhteen
- fotonien (sähkömagneettisen kentän kvanttien) muodostama kaasu.

Koska lämpö on aineen mikroskooppisten osien liikettä, se on yhteydessä aineen massakeskipistekoordinaatistossa mitattuun energiaan eli **sisäenergiaan**. Aineen sisäisen energian kasvaessa lämpötila pyrkii kasvamaan. Energian lisäksi lämpötila liittyy myös systeemin **epäjärjestyksen asteeseen** - lämpötilan kasvaessa epäjärjestys kasvaa. Vastaavasti lämpötilan lähestyessä nollaa (absoluuttinen nollapiste) systeemi hakeutuu alimpaan energiatilaansa ja on usein täysin järjestäytynyt. Se, miten nämä kaksi lämpötilan eri ominaisuutta ilmenevät, riippuu systeemin termodynaamisesta tilasta. Lämpötilan ja lämmön täsmälliseen määrittelyyn palaamme myöhemmin.

1.2 Mikroskooppiset ja makroskooppiset teorit

Sellaista tilastollisen systeemin kuvaustapaa, jossa systeemin ominaisuuksia lasketaan lähtemällä yksittäisiä mikroskooppisia osia kuvaavasta liikeyhtälöstä, kutsumme **kineettiseksi malliksi**. Tähän ryhmään kuuluu useita erilaisia menetelmiä. Tässä kurssissa käsittelemme vain yksinkertaisinta mahdollista mallia, jossa kaasumolekyylit oletetaan äärettömän koviksi palloiksi, joiden elastisista törmäyksistä kaasuastian seinään voidaan laskea paineen ja tiheyden yhteys esimerkiksi molekyylin keskimääräiseen energiaan kaasussa. Kehittyneemmissä malleissa kuvataan kaasumolekyylien jakaumaa dynaamisilla yhtälöillä, jotka ottavat huomioon mm. tiheyden, lämpötilan ja molekyyliin mahdollisesti vaikuttavan voiman muutokset paikan funktiona ja näin ollen pystyvät kuvaamaan myös sisäisen tasapainon muodostumista systeemissä. Näitä malleja kutsutaan myös **ei-tasapainomalleiksi**. Kineettinen teoria on **mikroskooppinen teoria**,

sillä sen lähtökohtana on systeemin mikroskooppisten osien energiatilojen ja niiden välisten vuorovaikutusten tunteminen.

Tilastollisella mekaniikalla tarkoitetaan **tasapainomallia**, jonka lähtökohtana on aineen mikroskooppisten osasten sallittujen energiatasojen eli ominaisenergioiden tunteminen. Voidaan osoittaa, että termodynaamisessa tasapainotilassa hiukkaset asettuvat kokonaisenergiansa säilyttäen ominaistiloilleen siten, että kokeellisesti havaittavaa systeemin **makroskooppista tilaa** vastaa mahdollisimman monta mikroskooppista tapaa sijoittaa hiukkaset ominaistiloilleen siten, että näin saaduissa **mikrotiloissa** energiatasojen miehitysluvut ovat samat. Tässä esiintyviin käsitteisiin palaamme myöhemmin tilastollisen mekaniikan yhteydessä. Tilastollinen mekaniikka edellyttää tietoa systeemin mikroskooppisten osien energiatiloista, mutta sitä sovelletaan yleensä makroskooppiseen systeemiin. Pienessä systeemissä tilastollisen mekaniikan ennusteet ovat epäluotettavia, sillä poikkeamat tilastollisesta keskiarvosta eli **flukтуаatiot** voivat olla merkittäviä.

Termodynamiikka on **makroskooppinen** tasapainomalli, jossa systeemin yksittäisten osasten rakennetta tai liiketilaa ei tarvitse tuntea lainkaan. Systeemiä rajaa sitä ympäröivästä aineesta **rajapinta**, jonka ulkopuolella olevaa todellisuutta nimitämme **ympäristöksi**. Jos systeemi on eristetty siten, että sillä ei ole energian vaihtoa ympäristön kanssa ja lisäksi mikroskooppisten osien lukumäärä systeemissä on vakio, sanomme systeemiä **eristetyksi**. Jos systeemiin tai siitä pois ei voi virrata mikroskooppisia osia, mutta systeemillä on energian vaihtoa ympäristön kanssa, systeemiä sanotaan **suljetuksi**. Jos systeemillä on sekä energian että mikroskooppisten osien vaihtoa ympäristön kanssa systeemiä sanotaan avoimeksi. Makroskooppisen systeemin tilaa kuvataan muutamalla kokeellisesti määrättävällä suureella. Tällaisia ovat esimerkiksi kaasusäiliön paine, tilavuus ja lämpötila. Näitä kokeellisesti määrättäviä suureita kutsutaan **tilanmuuttujiksi**. Kun systeemiä kuvaavien tilanmuuttujien arvot tunnetaan, on myös systeemin **termodynaaminen tila** yksikäsitteisesti määrätty. Tilanmuuttujia sitoo usein kokeellisesti määrätty yhtälö, jota kutsutaan **tilanyhtälöksi**. Tilanmuuttujia sanotaan **ekstensiiviseksi**, jos niiden arvo on suoraan verrannollinen systeemin ainemäärän ja muuten **intensiiviseksi**. Esimerkkejä ekstensiivisistä suureista ovat systeemin kokonaisenergia eli sisäenergia ja

tilavuus. Intensiivisiä suureita ovat esimerkiksi lämpötila ja paine. Termodynamiikan avulla voidaan laskea erilaisia tilanmuuttujien keskinäisiä riippuvuussuhteita. Makroskooppisen teorian mukainen tilanyhtälö voidaan (ainakin periaatteessa) johtaa mikroskooppisesta teoriasta, kuten kineettisestä teoriasta tai tilastollisesta mekaniikasta.

Newtonin mekaniikan mukaan mielivaltaisen monihiukkasjärjestelmän tilan tuleva käyttäytyminen voidaan ennustaa tarkasti, mikäli tunnetaan osien välillä vaikuttavat ja niihin kohdistuvat ulkoiset voimat ja jos tiedetään (pistemäisten) osien paikka ja nopeus tietyssä ajanhetkenä. Tätä kutsutaan (klassiseksi) deterministiseksi kausaalisuudeksi. **Tilastollinen fysiikka** kuvaa yksittäisten osien liiketilaa keskimääräisesti ja pyrkii tästä tiedosta johtamaan tilastollisen systeemin makroskooppiset ominaisuudet (esimerkiksi kaasun sitä rajoittavan astian seinämään kohdistaman paineen) ratkaisematta yksityiskohtaisesti ko. systeemiä kuvaavaa monen kappaleen liike-yhtälöä. Tilastollinen mekaniikka kuvaa systeemin tulevaa käyttäytymistä todennäköisyyksien avulla (tilastollinen kausaalisuus).

1.3 Terminen tasapaino ja lämpötila

Systeemin termodynaaminen tila voidaan määrätä mittaamalla kokeellisesti systeemin makroskooppiset ominaisuudet. Eräs näistä systeemin ominaisuuksista on **lämpötila**. Kahden systeemin lämpötilaa voidaan vertailla tarkkailemalla niiden termodynaamisen tilan kehittymistä systeemien ollessa vuorovaikutuksessa keskenään. Tämä vertailu ei edellytä systeemien **absoluuttisen lämpötilan** tai lämpötila-asteikon tuntemista.

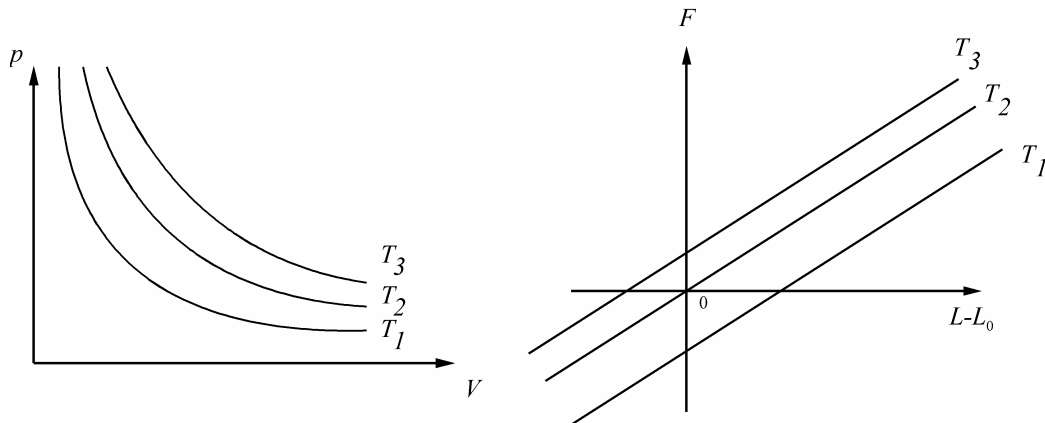
Tarkastelemme seuraavassa **empiirisen lämpötilan** käsitettä yksinkertaisen esimerkin avulla. Oletamme, että kaasusäiliön päälle on asetettu metallista valmistettu palkki siten, että sen pituus ja siinä pituussuunnassa vaikuttava voima voivat muuttua kaasusäiliöstä riippumatta ts. palkin ja säiliön välillä ei ole kitkaa. Säiliön ja palkin rajapinta oletetaan **ideaaliseksi lämmönjohteeksi**. Säiliö ja palkki on eristetty ympäristöstä **ideaalisella eristeellä**. Kaasusäiliön termodynaaminen tila on täysin tunnettu, kun tiedämme säiliön tilavuuden V , ainemäärän ν ja paineen p . Vastaavasti pal-

kin termodynaaminen tila on täysin tunnettu, kun tiedämme palkin pituuden L ja siihen vaikuttavan voiman F .

Kokeellisesti on havaittu, että molemmille systeemeille on olemassa suure $T(v, p, V)$ (kaasu) ja $T(L, F)$ (palkki), joka on systeemiä kuvaavien tilanmuuttujien funktio ja jolla on seuraavat ominaisuudet:

- Kokeellisen havainnon perusteella tiedetään, että $pV = aT$ (kaasu) ja $L - L_0 = \frac{L}{AE}(F - F_0) + b(T - T_0)$ (palkki). Näiden yhtälöiden tarkka analyttinen muoto ei kuitenkaan ole oleellinen.
- Kun $T_{\text{säiliö}} = T_{\text{palkki}}$ ja systeemien välissä on ideaalinen johde, tilanmuuttujien v, p, V, L, F arvot eivät muutu ajan funktiona.
- Jos $T_{\text{säiliö}} \neq T_{\text{palkki}}$ ja systeemien välissä on ideaalinen johde, tilanmuuttujien v, p, V, L, F arvot muuttuvat aluksi ajan funktiona, kunnes ne vähitellen saavat vakioarvot.

Yllä kuvatut ominaisuudet voidaan selittää vain siten, että systeemeillä on



Kuva 1-1 Harvan kaasun ja metallista valmistetun palkin isotermit. Isotermejä kuvaavat yhtälöt on määrätty kokeellisesti.

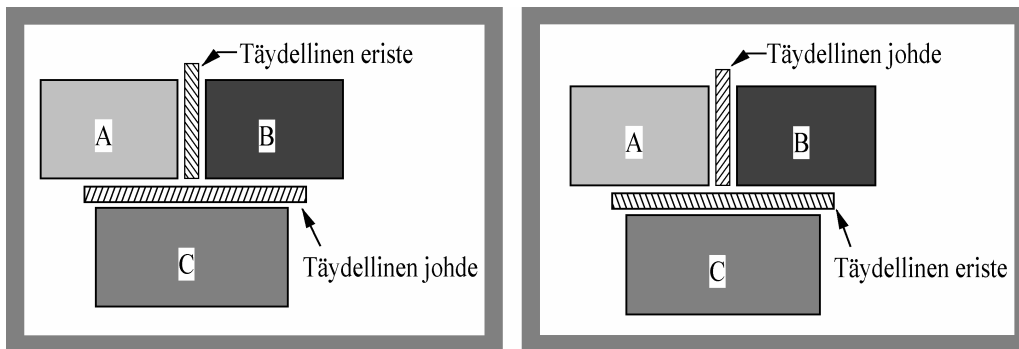
olemassa ominaisuus, jota kutsumme seuraavassa lämpötilaksi. Kun kaksi systeemiä asetetaan kontaktiin keskenään, niiden lämpötilaero pienenee vähitellen ja pitkän ajan kuluttua systeemit ovat samassa lämpötilassa.

Kahden systeemin sanotaan olevan keskenään **termisessä tasapainossa** kun niillä on sama lämpötila.

Kuvassa 1. on esitetty säiliön ja palkin vakiolämpötilakäyriä eli **isotermejä** tilanmuuttujien funktiona. Jos säiliö ja palkki ovat samassa lämpötilassa sillä tarkoitetaan, että niiden termodynaaminen tila on **jossakin niiden yhteistä lämpötilaa vastaavan isotermin pisteessä**.

1.4 Termodynamiikan nollas pääsääntö

Oletamme, että metallikappale A on tasapainossa metallikappaleen B kanssa. Kappaleet A ja B ovat siis samassa lämpötilassa. Oletetaan, että A on lisäksi erikseen tasapainossa, ja siis samassa lämpötilassa, puukalikan C kanssa. Kokeellisesti voidaan tällöin havaita, että kappaleet B ja C ovat myös keskenään tasapainossa ja siis samassa lämpötilassa. Tätä empirisen lämpötilan yksikäsitteisyyttä ja riippumattomuutta itse systeemistä kutsutaan lämpöopin nollanneksi pääsäännöksi. Lämpöopin nollas pääsääntö vaikuttaa itsestäänselvyydeltä. Sen merkitys on siinä, että se osoittaa lämpötilan olevan ominaisuus, joka ei riipu systeemin osien mikroskooppisesta rakenteesta. Tämän säännön perusteella voidaan kappaletta, jonka ter-



Kuva 1-2 Jos kappaleet A ja B ovat termodynaamisessa tasapainossa kappaleen C kanssa, ne ovat tasapainossa myös keskenään. Jos tasapainossa olevien kappaleiden välille asetetaan täydellinen johde, niin niiden termodynaaminen tila säilyy muuttomattomana.

termodynaaminen tila on helposti määrättävissä käyttäen vertailuperiaatteella

lämpömittarina tai termoskooppina. Esimerkiksi edellisen tarkastelun palkkia voidaan käyttää usean kaasusäiliön lämpötilan vertailuun. Oletetaan, että palkkiin vaikuttava voima on vakio. Tällöin palkin pituus riippuu vain lämpötilasta. Jos se saatetaan kontaktiin useamman säiliön kanssa, voidaan päätellä, että ne säiliöt, joiden kanssa palkilla on tasapainon saavuttamisen jälkeen sama pituus, ovat samassa lämpötilassa. Kun lämpötila määrätään vertailuperiaatteen avulla, puhutaan empiirisestä lämpötilasta. Sen avulla ilmaistut lämpötilan lukuarvot riippuvat käytetystä termoskooppista.

1.5 Lämpötilan mittaamisesta

1.5.1 Empiirinen lämpötila

Voidaksemme määrätä numeroarvon systeemin lämpötilalle valitsemme jonkin referenssisysteemin, jota kutsumme lämpömittariksi. Lämpömittarilla on jokin helposti mitattava fysikaalinen ominaisuus, joka muuttuu lämpötilan funktiona ja joka on helposti mitattavissa.

Olkoon X lämpömittarina toimivan tangon pituus ja θ lämpömittarin ja sen kanssa termisessä tasapainossa olevan systeemin empiirinen lämpötila. Kahden empiirisen lämpötilan θ_1 ja θ_2 suhteeksi saadaan tällä lämpömittarilla

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{X_1}{X_2}, \quad (1.1)$$

missä X_1 ja X_2 ovat lämpömittarin pituudet vastaavissa lämpötiloissa. Seuraavaksi määräämme lämpötila-asteikon kiintopisteen jonkin kokeellisesti helposti määrättävän empiirisen lämpötilan avulla. Valitsemme kyseiseksi lämpötilaksi veden, jään, ilman ja vesihöyryn tasapainolämpötilan yhden ilmakehän paineessa (veden jäätymispiste). Tangon pituus tässä lämpötilassa on mittauksen perusteella X_i . Valitsemme vastaavalle empiiriselle lämpötilalle (periaatteessa mielivaltaisen) lukuarvon θ_i . Tällöin voimme esittää lämpömittarin kanssa tasapainossa olevan systeemin lämpötilan lukuarvon yhtälöllä:

$$\theta = \theta_i \frac{X}{X_i}. \quad (1.2)$$

Empiirinen lämpötila 1.2 riippuu siitä, miten lämpömittarina toimivan tangon pituus muuttuu lämpötilan funktiona. Vaikka esimerkiksi useimmista metalleista valmistetun tangon pituus kasvaa likimain lineaarisesti termodynaamisen eli absoluuttisen lämpötilan funktiona, jouduttaisiin yhtälöön 1.2 liittyvä empiirinen lämpötila-asteikko sitomaan oleellisesti tietystä metallista valmistettuun tankoon. Jos lämpötilalle ei voitaisi määrätä absoluuttista arvoa, kaikki empiiriset lämpömittarit olisivat lähtökohtaisesti yhtä hyviä (tai huonoja).

1.5.2 Lämpölaajenemiseen perustuva lämpömittari

Tarkastelemme seuraavana esimerkkinä nestelämpömittaria. **Oletamme**, että nestepatsaan korkeus on lämpötilan lineaarinen funktio ja määräämme sen avulla absoluuttisen lämpötilan määräämisessä käytettävän Celsius asteikon. Olkoon X_0 nestepatsaan korkeus jäätymispisteessä ja X_{100} patsaan korkeus veden kiehumispisteessä yhden ilmakehän paineessa $1,0132 \times 10^5$ Pa.

Celsius aste määritellään tässä mittarissa yhtälöllä

$$\frac{X_{100} - X_0}{100} \quad (1.3)$$

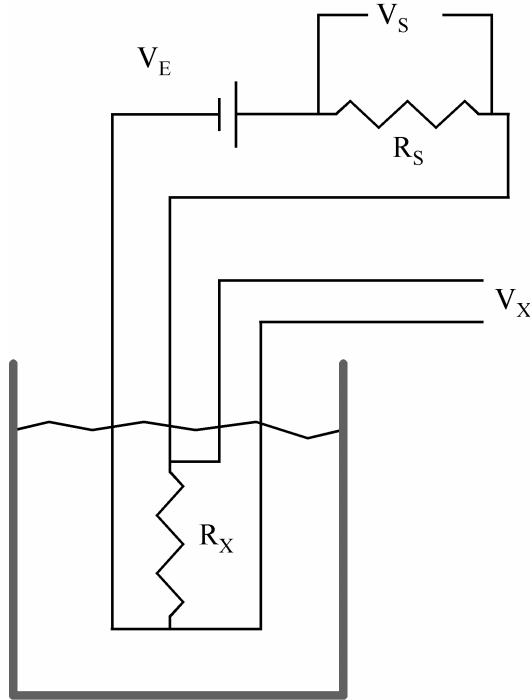
ja lämpötila Celsius-asteina (Anders Celsius 1701-1744) saadaan nestepilarin korkeuden X avulla yhtälöstä

$$T(^{\circ}C) = 100 \frac{X - X_0}{X_{100} - X_0} \quad (1.4)$$

Lämpölaajenemiseen perustuvan lämpömittarin käyttökelpoisuus perustuu siihen, että monien nesteiden tilavuuden riippuvuus absoluuttisesta lämpötilasta on lähes lineaarista veden jäätymis- ja kiehumispisteiden välillä. Ellei näin olisi, jouduttaisiin mittari kalibroimaan useassa pisteessä **absoluuttisen lämpömittarin** avulla.

1.5.3 Sähkövastukseen perustuva lämpömittari

Periaatteessa minkä tahansa tarkasti mitattavissa olevan suureen tunnettua riippuvuutta lämpötilasta voidaan käyttää lämpömittarin lähtökohtana. Tällöin lämpömittari on kuitenkin aina kalibroitava absoluuttisen lämpömittarin avulla.



Kuva 1-3 Vastuksen lämpötilariippuvuuteen perustuva lämpömittari.

kalibroitimittauksilla ja R_0 vastuksen arvo lämpötilassa T_0 (esimerkiksi jäätipisteessä). Mitatusta R_x arvosta voidaan tämän jälkeen määrätä lämpötila. Vastuslämpömittarin toiminta-alue on laaja, $-250\text{ }^{\circ}\text{C} - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Suurta tarkkuutta vaativissa mittauksissa käytetään metallin sijasta vastuksena puolijohteita, joiden ominaisvastus pienenee hyvin nopeasti lämpötilan laskiessa.

Kuva 1-3 esittää skemaattisesti vastuslämpömittaria. Mittaavana vastuksena R_x on platinalangasta tehty vastus. Standardivastuksen avulla mitataan piirissä kulkeva virta I ja jännitteen V_x avulla $R_x = V_x / I$.

Vastuksen R_x riippuvuus absoluuttisesta lämpötilasta voidaan esittää muodossa

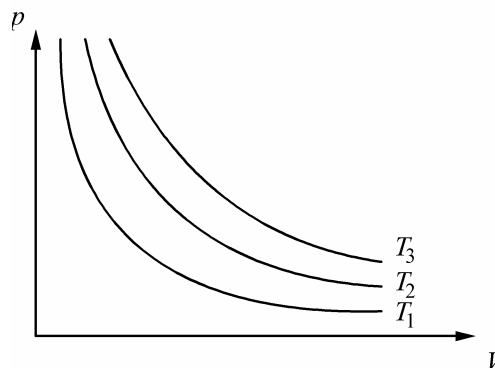
$$R_x = R_0 \left(1 + A(T - T_0) + B(T - T_0)^2 \right), \quad (1.5)$$

missä A ja B ovat empiirisiä vakioita, jotka on määrätty

1.6 Ideaalikaasun lämpötila

Kaasun termodynaamisiin ominaisuuksiin perustuvan lämpömittarin erityispiirre on sen läheinen yhteys absoluuttiseen lämpötilaan. Tulemme myöhemmin osoittamaan termodynamiikassa, että harvoille kaasuille tila-

vuuden ja paineen tulo on laajalla alueella suoraan verrannollinen absoluuttiseen lämpötilaan. **Ideaalikaasulla tarkoitetaan** yhden tai useamman lajin erillisistä atomeista tai molekyyleistä koostuvaa seosta. Molekyylien etäisyydet ja niiden keskimääräiset kineettiset energiat oletetaan niin suuriksi, etteivät molekyylien väliset voimat pääse häiritsemään kaasun molekyylien dynamiikkaa. Lisäksi oletamme, että ulkoisilla voimilla (kuten painovoimalla) ei ole vaikutusta kaasumolekyylien liikkeeseen.



Boylen lailla (Robert Boyle, 1627-1691; Edme Mariotte, 1620-1684) tarkoitetaan ideaalikaasunpaineen ja tilavuuden keskinäistä riippuvuutta eristetyssä suljetussa kaasusäiliössä.

Kuva 1-4 Harvan kaasun paineen ja tilavuuden välinen riippuvuus eri lämpötiloissa.

Kokeellisten mittausten perusteella havaittiin, että lämpötilan ollessa vakio ja kaasun tiheyden ollessa riittävän alhainen pätee:

$$pV = \text{vakio} \quad (1.6)$$

Kuvan 1-4 isotermit kuvaavat paineen ja tilavuuden riippuvuutta eri lämpötiloissa. Kokeellisesti on havaittu että ideaalikaasulle yhtälössä 1.6 oleva vakio on suoraan verrannollinen absoluuttiseen lämpötilaan. Kaasulämpötila **määritellään** siis yhtälöllä

$$pV = CT, \quad (1.7)$$

missä C on lämpötilasta ja kaasumolekyylien tyypistä riippumaton vakio.

Olkoon p_0 ja V_0 paineen ja tilavuuden arvot veden jäätymispisteessä ja olkoon p_{100} ja V_{100} vastaavat arvot veden kiehumispisteessä. Olkoot T_0 ja T_{100} vastaavat ideaalikaasulämpötilat.

Yhtälöstä 1.7 saadaan

$$p_0V_0 = CT_0 \text{ ja } p_{100}V_{100} = CT_{100}$$

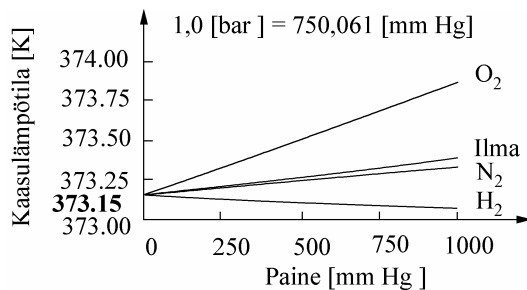
Seuraavaksi oletetaan, että lämpötilan yksikkö on sama kuin Celsius-asteikolla ts. että $T_{100} = T_0 + 100$. Tämä valinta kiinnittää absoluuttisen lämpötilan **yksikön**. Kerroin C saadaan tällöin eliminoitua ja ratkaisemalla veden jäätymispisteen lämpötila T_0 saadaan

$$T_0 = \frac{100p_0V_0}{p_{100}V_{100} - p_0V_0}.$$

Kun tähän sijoitetaan mittaustulokset, saadaan hyvin harvalle kaasulle käytetystä kemiallisesta yhdisteestä tai alkuaineesta riippumatta

$$T_0 = 273,15 \text{ K}.$$

Todellisuudessa kaasulämpötila 1.7 poikkeaa hieman tästä arvosta kaasumolekyylien välisistä heikoista vuorovaikutuksista johtuen. Kuten kuvasta 1-5 havaitsemme, kaasulämpötila lähestyy absoluuttista lämpötilaa kaasun paineen pienentyessä. Mittauksessa kaasujen *absoluuttinen* lämpötila on pidetty vakiona $T_0 = 273.15 \text{ K}$ (esimerkiksi pitämällä astioita kiehuva-



sihauteessa). Mitatun paineen ja tilavuuden avulla on laskettu kaasulämpötila yhtälöstä $T = pV/(vR)$.

Kuva 1-5 Kaasulämpötila $T = pV/(vR)$ paineen funktiona. Kaasujen absoluuttinen lämpötila on pidetty vakiona 273,15 K asteessa. Kaasulämpötila lähestyy paineen aletessa absoluuttista lämpötilaa kaikille kaasuille.

Lämpötilan yksikön merkinä on K (Kelvin) William Thomsonin (Lord Kelvin, 1824 - 1907) mukaan. Celsius ja Kelvin asteikot ovat molemmat absoluuttisen lämpötilan asteikkoja ja niiden yksikkö on sama. Asteikkojen nollapisteet

eroavat, joten saadaan muunnoskaava

$$T[\text{K}] = t[{}^{\circ}\text{C}] + 273,15,$$

missä T ja t ovat lämpötilat Kelvin ja Celsius asteikolla vastaavasti. Edellä oletettiin, että veden jäätymis- ja kiehumispisteet vastaavat normaali-ilmanpainetta $1,0 \text{ atm} = 1,0132 \text{ bar}$ ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$; $\text{Pa} = \text{Nm}^{-2}$). Usein esiintyviä käsitteitä kaasujen termodynamiikassa ovat veden kolmoispiste ja kaasun normaalitila..

Veden **kolmoispisteessä** veden kolme olomuotoa ovat tasapainossa keskenään. Olomuodonmuutosten yhteydessä tulemme osoittamaan, että tämä on mahdollista vain yhdessä lämpötilassa $T = 273,16 \text{ K}$. Veden kolmoispiste eroaa veden jäätymispisteestä siinä, että kiinteä ja nestemäinen vesi ovat ensin mainitussa tapauksessa tasapainossa vesikaasun kanssa, kun taas veden jäätymispisteessä kiinteä vesi on tasapainossa ilmaa sisältävän nestemäisen veden ja vesikaasun ja ilman seoksen kanssa. Kolmoispisteessä vesikaasun paine on 0.0061 bar eli vajaa tuhannesosa normaali-ilmanpaineesta. Tästä aiheutuva muutos neste – kaasu tasapainolämpötilaan voidaan laskea Clausius-Clapeyron yhtälön avulla. Paine-eron lisäksi lämpötilaeroon vaikuttaa ilman liukeneminen veteen, mikä myös alentaa tasapainolämpötilaa.

Kaasun normaalitila (NPT, STP) vastaa painetta $p = 1,0 \text{ atm}$ ja lämpötilaa $T = 273,15 \text{ K}$. Yksi mooli ideaalikaasua vaatii NPT olosuhteissa $22,4 \text{ l}$ tilavuuden. Molekyylien keskinäinen etäisyys on tällöin noin $3 \times 10^9 \text{ m}$ eli noin kymmenen kertaa suurempi kuin molekyylin halkaisija, joka on (suuruusluokalleen) $3 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Vakiolämpötilassa ja paineessa ideaalikaasun tilavuus on suoraan verrannollinen ainemäärään. Yhtälössä 1.7 esiintyvä vakio C voidaan siis kirjoittaa muodossa $C = \nu R$, missä ν on kaasun moolimäärä. **Mooli** on määritelmänsä mukaan atomi- tai molekyylipainon ilmoittama grammamäärä ainetta ja se sisältää aina $N_A = 6,0225 \times 10^{23}$ atomia tai molekyylejä. **Atomipainolla** (tai molekyylin kyseessä ollen **molekyylipainolla**) tarkoitetaan atomin (molekyylin) massaa jaettuna atomimassayksiköllä $1,660 \times 10^{-27} \text{ kg}$. Vakio $R = 8,3143 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ on nimeltään kaasuvakio.

Moolimäärän avulla voidaan yhtälö 1.7 kirjoittaa

$$pV = \nu RT . \quad (1.8)$$

Yhtälöä 1.8 kutsutaan **ideaalikaasun tilanyhtälöksi**. Se on aineesta riippumaton harvoille kaasuille hyvin tarkkaan toteutuva yhtälö. Yhtälö 1.8 on

kuitenkin ideaalikaasun tilanyhtälö vain sillä edellytyksellä, että sen oikealla puolella esiintyvä lämpötila on termodynaaminen lämpötila.

Tilanyhtälö 1.9 esitetään usein myös muodossa, jossa moolien sijaan käytetään kaasun atomien tai molekyylien lukumäärää N . Kaasuvakio R korvautuu tällöin Boltzmannin (Ludvig Boltzmann 1844-1906) vakiolla

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (1.9)$$

ja voimme kirjoittaa tilanyhtälön muodossa

$$pV = kNT \quad (1.10)$$

Ideaalikaasun tilanyhtälö voidaan kirjoittaa myös **moolitilavuuden** avulla

$$pV_m = RT \quad (1.11)$$

missä $V_m = V/\nu$ on yhden kaasumoolin tilavuus.

1.7 Kansainväliset lämpötilastandardit

Nykyisin käytössä oleva kansainvälinen lämpötilastandardi tuntee nimen International International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) [H. Preston-Thomas, Metrologia, 27, 3 (1990)]. Sen tavoitteena on määritellä käytännöllinen lämpötila-asteikko, joka on helposti ja tarkasti todennettavissa ja lisäksi mahdollisimman lähellä absoluuttista lämpötila-asteikkoa. ITS-90 lämpötilastandardin mukaisia Kelvin-lämpötiloja merkitään T_{90} ja Celsius-lämpötiloja t_{90} . ITS-90 määrittelee joukon toistettavia lämpötila-asteikon kiintopisteitä ja menetelmän, jolla ne tulee mitata. Näiden kiintopisteiden välialueella ITS-90 mukainen lämpötila määrätään kullekin lämpötila-alueelle valitulla standardi instrumentilla, jolle annetaan absoluuttisen lämpötilan ja mittausarvon yhdistävä interpolaatiokaava.

ITS-90-standardin mukaisten Celsius- ja Kelvin-asteikkojen yhteys määritellään

$$t_{90} / ^{\circ}\text{C} = T_{90} / \text{K} - 273,15.$$

Taulukko 1.1 International Temperature Scale of 1990-standardin kiintopisteitä.

Kiintopiste	T_{90} (K)	t_{90} ($^{\circ}\text{C}$)
Vedyn kolmoispiste	13,8033	-259,3467
Neonin kolmoispiste	24,5561	-248,5939
Hapen kolmoispiste	54,3584	-218,7916
Veden kolmoispiste	273,16	0,01
Veden kiehumispiste	373,15	100
Sinkin jäätyispiste	692,677	419,527
Hopean jäätyispiste	1234,93	961,78
Kullan jäätyispiste	1337,33	1064,18

Kelvin-aste on vastaavasti veden kolmoispisteen lämpötilan $1/273,16$ -osa. Molemmat määritelmät vastaavat aiempaa IPTS-68 standardia. ITS-90 ulottuu $0,65$ K lämpötilasta korkeimpiin Planckin säteilylain avulla mitattavissa oleviin lämpötiloihin. ITS-90-lämpötila määritellään useiden kiintopiste-parien välisillä mittaussjärjestelyillä, joista monet ovat päällekkäisiä. Alueilla, joilla eri mittaussmenetelmät ovat päällekkäisiä, saadaan ITS-90-lämpötilalle kaksi hieman poikkeavaa arvoa. Erot ovat kuitenkin käytännössä merkityksettömiä. Seuraavassa esitämme muutamille lämpötila-alueille ITS-90-standardin mukaisia lämpötiloja:

0,65 K – 5,0 K: Heliumin höyrynpaineen riippuvuus lämpötilasta

Lämpötila määrätään ^3He ($0,65\text{K} - 3,2\text{K}$) ja ^4He ($1,25\text{K} - 5,0\text{K}$) höyrynpaineen p avulla yhtälöstä

$$T / \text{K} = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i \left[(\ln(p / \text{Pa}) - B) / C \right]^i,$$

missä vakiot A , B ja C ovat standardissa taulukoituja vakioita.

3,0 K – 24,5561 K: Kaasulämpömittari

Tällä alueella lämpötila määritellään vakioilavuus kaasulämpömittarin avulla. Mittari kalibroidaan kiintopisteissä $24,5561$ K (neonin kolmoispiste), $13,8033$ K (vedyn kolmoispiste) ja heliumin höyrynpaineen avulla välillä

3,0K – 5,0 K, ks. edellinen kohta. Esimerkiksi osavälille 4,2 K – 24,5561K lämpötila voidaan määrätä ^4He kaasulämpömittarilla yhtälöstä

$$T = a + bp + cp^2,$$

missä vakiot a , b ja c on määrätty kalibrointimittauksella mainituissa kolmessa kiintopisteessä.

**13,8033 K – 961,78 $^{\circ}\text{C}$ (hopean jähmettymispiste) Platina-
vastuslämpömittari**

Lämpötila määrätään mittaamalla vastuksien suhde mittaustemperatuurissa ja veden kolmoispisteessä. Vastuksessa käytettävän platinan laatu määritellään vastussuhderaja-arvojen avulla. Lämpötila voidaan esimerkiksi välillä $0^{\circ}\text{C} - 961,78^{\circ}\text{C}$ esittää parametrisoidussa muodossa

$$T/\text{K} - 273,15 = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \left[\frac{W_r(T) - 2,64}{1,64} \right]^i,$$

missä

$$W(T) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \left[\frac{T/\text{K} - 754,15}{481} \right]^i$$

ja C_0, C_i, D_0 ja D_i ovat taulukoituja vakioita, jotka määritetään kalibrointi-
lämpötiloissa.

961,78 $^{\circ}\text{C}$ yläpuolella Planckin säteilylaki

Lämpötila määrätään mustan kappaleen säteilyn intensiteettijakauman avulla. Parametrisoidussa intensiteettijakaumien suhteessa

$$\frac{L_{\lambda}(T)}{L_{\lambda}[T(X)]} = \frac{\exp\left(c_2[\lambda T(X)]^{-1}\right) - 1}{\exp\left(c_2[\lambda T]^{-1}\right) - 1}$$

$T(X)$ on hopean, kullan tai kuparin jähmettymispiste ja $L_{\lambda}(T)$ ja $L_{\lambda}[T(X)]$ ovat mustan kappaleen säteilyn intensiteetit aallonpituudella λ ja c_2 on kalibrointiparametri.

1.8 Termodynaaminen tasapaino

Kun mielivaltainen systeemi eristetään ympäristöstä, sen ominaisuudet muuttuvat aluksi ajan funktiona. Jos systeemin eri osien välillä on alussa lämpötilaeroja, ne tasoittuvat ja systeemi hakeutuu **samaan lämpötilaan**. Jos systeemissä on alussa paine- tai tiheyseroja ne tasoittuvat ja systeemi hakeutuu **mekaaniseen tasapainoon**. Jos systeemissä on reaktiokykyisiä kemiallisia aineita ne reagoivat ja systeemi hakeutuu **kemialliseen tasapainoon**. Systeemin sanotaan olevan termodynaamisessa tasapainossa, jos sen kaikki (yhä makroskooppiset) osat ovat samassa lämpötilassa sekä lisäksi keskenään mekaanisessa ja kemiallisessa tasapainossa.

1.9 Tilanmuutokset eli prosessit

Edellä olemme tarkastelleet systeemin termodynaamisen tilan perusominaisuuksia. Tärkeän tilastollisen fysiikan alueen muodostavat myös termodynaamisen tilan muutokset. Tällainen **tilanmuutos** eli **prosessi** tapahtuu esimerkiksi kahden eri lämpötilassa olevan systeemin hakeutuessa tasapainoon ideaalisen johteen välityksellä. Esimerkiksi kaasun tilanmuutoksella tarkoitamme tapahtumaa, jossa systeemi siirtyy termodynaamisesta tasapainotilasta A (p_A, V_A, T_A) toiseen tasapainotilaan B (p_B, V_B, T_B). Tilanmuutokset jakautuvat kahteen pääryhmään sen mukaan kuinka nopeasti ne tapahtuvat.

Jos tilanmuutos on tarpeeksi hidas, systeemi pysyy tilanmuutoksen aikana termodynaamisessa tasapainossa. Systeemin sisäistä tasapainoa ylläpitävät relaksaatiomekanismit ovat tällöin nopeampia kuin ulkonaiset muutokset, jotka aiheuttavat systeemin termodynaamisen tilan muutoksen. Esimerkiksi kaasun laajetessa sylinterissä se voi olla laajenemisen aikana jatkuvasti sisäisessä termodynaamisessa tasapainossa edellyttäen, että molekyylien nopeudet ovat paljon suurempia kuin sylinterissä liikkuvan männän nopeus. Tällöin sylinterin liikkuvan seinämän (männän) lähialueelle ehtii virrata molekyyliä sylinterin taaemmista osista. Näin kaasun tiheys, vaikkakin pienenee jatkuvasti, on kunakin ajanhetkenä sama sylinterin eri osissa. Tilanmuutoksia, joiden aikana systeemi on koko ajan sisäisessä termodynaamisessa tasapainossa, sanotaan **kvasistaattisiksi**. Kvasistaattinen tilanmuu-

tos on todellisessa luonnossa esiintyvien tilanmuutoksen raja-arvo, mutta useat sovellutusten kannalta tärkeät tilanmuutokset ovat niin lähellä tätä raja-arvoa, että voimme ainakin ensimmäisenä approksimaationa unohtaa todellisten systeemin vähäisen poikkeaman kvasistaattisuudesta.

Jos systeemi ei tilanmuutoksen aikana ole sisäisessä tasapainossa, sanomme tilanmuutosta **ei-kvasistaattiseksi**. Ei-kvasistaattisista tilanmuutoksista voi olla esimerkkinä kaasun purkautuminen tyhjiöön. Oletetaan, että kaasu on aluksi rajoitettu kaksiosaisen säiliön toiseen puoliskoon. Jos osien välinen seinä poistetaan yhtäkkisesti, kaasu ryntää tyhjään osaan. Jonkun ajan kuluttua kaasun tiheys säiliössä on jälleen vakio, ja kaasu on sisäisessä tasapainossa. Välittömästi seinämän poistamisen jälkeen tiheys on kuitenkin säiliön eri osissa hyvin erilainen, ts. kaasu ei ole sisäisessä tasapainossa.

Systeemin termodynaaminen tila määräytyy tilanmuuttujien arvojen (kuten p, V, T) perusteella. Tästä seuraa kääntäen, että jos systeemi ei ole termodynaamisessa tasapainotilassa sen tilanmuuttujien arvoja, esimerkiksi absoluuttista lämpötilaa, ei voida määrätä. Ei-kvasistaattisen tilanmuutoksen seurauksena systeemi voi kuitenkin päätyä termodynaamiseen tasapainoon. Edellisessä kaasun purkautumista koskevassa esimerkissä kaasun absoluuttinen lämpötila on mitattavissa sen jälkeen kun kaasun tiheys säiliössä on tasaantunut.

Toinen tärkeä jako tilanmuutosten välillä koskee tilanmuutosten palautuvuutta. Tilanmuutosta, jossa systeemin ja ympäristön yhteenlaskettu **entropia** ei muutu sanotaan **palautuviksi** eli **reversiibeiksi** tilanmuutoksiksi. Reversiibeilla tilanmuutoksilla on seuraavia ominaisuuksia. (1) Tilanmuutos on kvasistaattinen. (2) Jos systeemin ja ympäristön välillä on lämmönvaihtoa, niiden välinen lämpötilaero on kuitenkin äärettömän pieni. (3) Systeemissä tai ympäristössä ei vaikuta kitkavoimia eli prosessi on **häviötön**. Reversiibeille tilanmuutoksille on ominaista, että niiden suunta voidaan kääntää systeemin ja ympäristön välisen lämpötilaeron äärettömän pienellä muutoksella. Entropiaan ja reversiibeihin prosesseihin palamme termodynamiikan osuudessa. Huomattakoon, että yllä olevasta seuraa, että **jokainen reversiibeli prosessi on kvasistaattinen, mutta jokainen kvasistaattinen prosessi ei ole välttämättä reversiibeli**. Yllä tarkastelimme

esimerkkinä kvasistaattisesta prosessista sylinterissä olevan kaasun laajenemista. Tulemme myöhemmin osoittamaan, että jos kitkavoimia ei ole ja laajeneminen tapahtuu kvasistaattisesti, niin laajeneminen on reversiibeli prosessi, jos kaasun ja sylinterin välillä on ainoastaan äärettömän pieni lämpötilaero. Tilanmuutos joka ei ole reversiibeli, **on irreversiibeli**.

