

Esitettävän Teled-videon:

Boyle $P \sim \frac{1}{V} \Rightarrow V \sim \frac{1}{P}$

Charles $V \sim T$

Avogadro's $V \sim N$

Ideaalikaasulaki

$\Rightarrow V = \alpha \cdot TN \frac{1}{P} \Rightarrow$

$PV = \alpha NT$

\uparrow
Boltzmannin vakio k_B

$PV = k_B N T = N k_B T$

tai

$N = m \cdot N_A$

\uparrow \uparrow
moolimäärä Avogadron luku

\Rightarrow

$PV = k_B \cdot m \cdot N_A \cdot T$

$= \underbrace{k_B N_A}_{R} \cdot m T$

R, moolinen kaasuvakio

\Rightarrow

$PV = mRT$

Ideaalikaasulaki

Reaalikaasulle voidaan määrittää monimutkaisempi tilanyhtälö.

Esim. viriaaliteoreema: atomien/molekyylin väliset parivuorovaikutukset

$\frac{PV}{nRT} = 1 + \left(\frac{A(T)}{V} + \frac{B(T)}{V^2} + \frac{C(T)}{V^3} + \dots \right)$

Sarjakehitelmä

ideaalikaasulaki:

rajalla $V \rightarrow \infty$ kaikki kaasut ideaalisia

monimutkaisimmat vuorovaikutukset

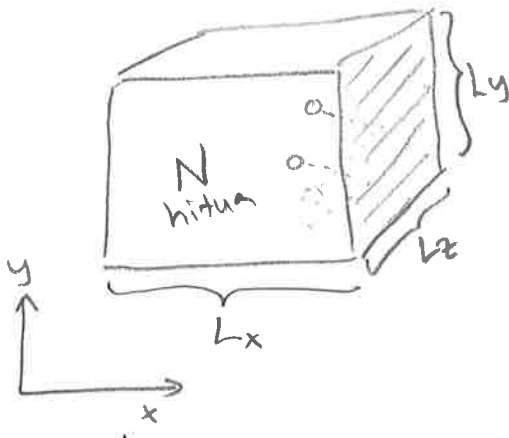
$A(T), B(T), C(T), \dots$
ainesta riippuvia sovitusparametreja.

Paine (mikroskooppisesti)



Fluidin (nestekaasu) atomit/molekyylit törmäilevät elastisesti seinämään.

Suunta vaihtuu \rightarrow liikemäärä muuttuu
 \rightarrow törmäykset aiheuttavat voiman seinään
 \Rightarrow Paine $P = F/A$.



Seinän pinta-ala $A = L_y \cdot L_z$
 Laatikossa N hiukasta.

Seinään kohdistuva voima kasvaa jos

- hitujen massa suuri
- hitujen nopeus suuri
- hitujen lukumäärä suuri
- laatikko pieni

Demo.....

$$F = \underbrace{2mv_x}_{\text{hidun liikemäärän muutos}} \times \underbrace{\left(\frac{2L_x}{v_x}\right)^{-1}}_{\text{edestakaisen matkan}} \times \underbrace{N}_{\text{hitujen lukumäärä}}$$

aita jota hidulla menee
 mennä laatiin edestakaisin
 eli kuinka usein hitu
 törmäi tarkasteltavaan seinään

$$"F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \Delta p \cdot (\Delta t)^{-1}"$$

Eli $F = 2mv_x \cdot \frac{v_x}{2L_x} \cdot N = m v_x^2 \frac{N}{L_x}$

$$2 \cdot \frac{1}{2} m v_x^2$$

$$2 \cdot \frac{1}{2} m \left(\frac{1}{3} v^2\right)$$

$$\frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} m v^2\right) \text{ kiineettinen energia } E_{kin}$$

Isotrooppinen eli suunnalla ei väliä:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$= v_x^2 + v_x^2 = 2v_x^2$$

$$= 3v_x^2$$

$$\Rightarrow F = \frac{2}{3} E_{kin} \cdot \frac{N}{L_x}$$

Ja siis paine

$$P = \frac{F}{A} = \frac{F}{L_y L_z} = \frac{2}{3} E_{kin} \cdot \frac{N}{L_x L_y L_z}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_V$

eli

$$P = \frac{2}{3} E_{kin} \cdot \frac{N}{V} \Rightarrow PV = \left(\frac{2}{3} E_{kin} \right) N$$

ottaen samat

Vertaa ideaalikaasulakiin :

$$PV = nRT = N \left(\frac{k_B T}{N_A} \right)$$

$\frac{N}{N_A} \quad k_B \cdot N_A$

\Rightarrow

$$\frac{2}{3} E_{kin} = k_B T$$

\Rightarrow

$$E_{kin} = \frac{3}{2} k_B T$$

Lämpötilassa T olevien hiukon keskimääräinen liike-energia.

Ekvipartitio teoreema:

tasapainotilassa kaikkien suljetun systeemin vapausasteissa sitoutuneena sama määrä energiaa $\frac{1}{2} k_B T$

Pistemäinen atomi: 3 vapausastetta (x, y, z)
 $\rightarrow \frac{3}{2} k_B T$ energia per atomi

Kaksiatominen molekyyli: (esim. O_2, H_2, N_2)
 3 parivaapausastetta (x, y, z)
 2 kiertovapausastetta
 $\Rightarrow \frac{5}{2} k_B T$ per molekyyli

(jos sallitaan myös värähtelyt +2 vapausastetta)

Lämpökapasiteetit

Kaasun energia sitoutuu siis sen hitujen vapausasteisiin. Jos haluamme nostaa lämpötilaa määrän ΔT tarvitsemme siis energian määrän!

$$\Delta E = \underbrace{\frac{d}{2} k_B (T + \Delta T) \cdot N}_{\text{energia lopussa}} - \underbrace{\frac{d}{2} k_B T \cdot N}_{\text{energia alussa}}$$

d vapausastetta (yksiatomisen kaasu $d=3$, katriatomisen kaasu $d=5$, jne...)
 yhden hitun E hitujen lkm

$$= \frac{d}{2} k_B \Delta T \cdot N$$

$N = m \cdot N_A$
" R/N_A "

$$= \frac{d}{2} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot \Delta T \cdot m \cdot N_A$$

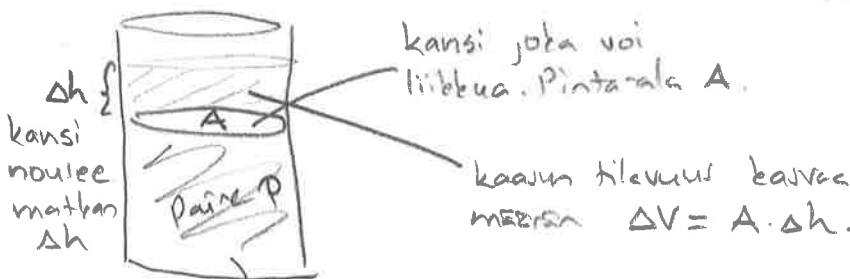
$$\Delta E = \frac{d}{2} R \cdot \underbrace{m}_{\text{ainemäärä moleiissa}} \cdot \underbrace{\Delta T}_{\text{lämpötilan muutos}}$$

molaarinen ominaislämpökapasiteetti vakio tilavuudessa V

$$\therefore C_V = \frac{d}{2} R$$

Yllä oletettiin implisiittisesti, että tilavuus ei muutu.

Entä jos kaasun paine laajenee?



laajentuneessa (nosttuneessa kantta) ΔV

kaasu tekee työn $W = - \underbrace{P}_{\text{voima}} \cdot \underbrace{A \cdot \Delta h}_{\text{matka}} = -P \Delta V$

Kaasun lämmitys määrän ΔT vaatii nyt

sisä lämpöenergia:

kaasun tilavuuden-
muutoksen edellyttämä työ

$$\Delta E = \underbrace{\frac{d}{2} R_m \Delta T}_{\text{kaasun molekyylien energian lisäys}} + P \Delta V$$

kaasun molekyylien
energian lisäys

Ideaalikaasulain: $PV = nRT$

$$\Rightarrow V = \frac{nR}{P} \cdot T$$

vakiokun paine: P vakio

$$\Rightarrow \Delta V = \frac{nR}{P} \cdot \Delta T$$

\Rightarrow

$$\Delta E = \frac{d}{2} R_m \Delta T + R \frac{nR}{P} \Delta T$$

$$= \left(\frac{d}{2} + 1 \right) R_m \Delta T$$

$$\boxed{C_p = \left(\frac{d}{2} + 1 \right) R = C_v + R}$$

molaarinen lämpökapasiteetti
vakio paineessa.

ENTROPIA

Makrotila

- systeemin tilan makroskooppinen kuvailu
- Vain vähän keskimääräistä suureita:
 P, V, T, n, E, S, \dots

Mikrotila

- mikrooskooppinen tarkka kuvailu
- kaikki systeemin vapausasteet

$\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$
(kaikkien hitujen paikat)

+ muut vapausasteet!

$\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \dots, \vec{v}_N$

$\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}_N$

etc.

Yhtä makrotilaa vastaa (hyvin) monta mikrotilaa.

Häiritellään makrotilan entropia

$$S = k_B \ln \Omega$$

↑ makrotilaa vastaavien mikrotilojen lukumäärä

Termodynaaminen tasapainotila on tila jonka entropia on maksimaalinen, eli sitä vastaava mikrotiloja eniten.

⇒ kombinatorisista syistä systeemit maksimoivat entropian.

(Jos systeeminissä hyvin paljon vapausasteita (monta hitua!) on entropian kasvu väistämätön.)

Kuinka suuri siis jonkin makrotilan P, V, T entropia on?

Eli kuinka moni mikrotila vastaa ko. makrotilaa?

Mitä suurempi tilavuus V , sitä enemmän paikkoja minne N hiukasta voidaan jakaa. Tilavuusvapausasteisiin (sis. paikkavapausasteet) liittyvä mikrotilakombinaatioita määrä (karkeasti)

$$\Omega_V \sim V^N$$

(kun V tai N kasvaa, kasvaa myös kombinaatioiden määrä Ω_V).

Vastavasti jos tiedämme lämpötilan, tiedämme myös sisäenergian E . Tämä energia jakautuu systeemin kaikkien hiukkasten vapausasteiden kesken. Lämpötilaa T vastaavien mikrotilojen lukumäärä (karkeasti)

$$\Omega_T \sim T^N \quad (\text{tai } E^N)$$

Yhteensä erikista kombinaatioita $\Omega \sim \Omega_T \cdot \Omega_V$

\Rightarrow

$$S(V, T) = k_B \ln \Omega = k_B \ln(\Omega_T \cdot \Omega_V)$$

$$= k_B \ln \Omega_T + k_B \ln \Omega_V$$

$$\sim k_B \ln E^N + k_B \ln V^N$$

$$= N k_B \ln E + N k_B \ln V$$

ei täsmällinen lause vaan suunta-arvion entropian skaalautumisesta eri makrosuureiden suhteen!

Oleellista:

jos E kasvaa
 $\Rightarrow S$ kasvaa

jos E pienenee
 $\Rightarrow S$ pienenee

jos V kasvaa
 $\Rightarrow S$ kasvaa

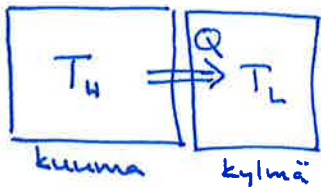
jos V pienenee
 $\Rightarrow S$ pienenee

mahdollista myös:
 V kasvaa & E pienenee
 $\Rightarrow S$ pysyy samana jne...

Entropian suuruus ei ole kiinnostava (eikä edes aina hyvin määritelty) mutta muutos on:

Clausius:
$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T(Q)}$$
 reversiibelille (palautuvalle) prosessille

jos $T = \text{vakio}$ (isoterminen prosessi)
 $\Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$



$\Delta S_H = -\frac{Q}{T_H}$ kuumen entropia pienenee
 $\Delta S_L = \frac{Q}{T_L}$ kylmän entropia kasvaa

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_L = -\frac{Q}{T_H} + \frac{Q}{T_L} = Q \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right) > 0$$

kokonais-entropia kasvaa.

kuumasta osasta poistuu lämpöä
 $\Rightarrow E$ pienenee
 $\Rightarrow S_H$ pienenee

kylmään osaan siirtyä lämpöä
 $\Rightarrow E$ kasvaa
 $\Rightarrow S_L$ kasvaa

kokonaisenergia jakautuu tasaisemmin \rightarrow mikrotilojen lukumäärä kasvaa
 \rightarrow entropia kasvaa
 $S = S_L + S_H$

Maxwell-Boltzmann jakauma

Kaasussa (lämpötila T) myös hitujen liike-energiat jakautuneet eksponentiaalisesti:

Maxwellin (-Boltzmannin) vauhtijakauma

$$f(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{k_B T}}$$

eksponentiaalinen
jakauma liike-energioille $\frac{1}{2}mv^2$.
" $e^{-E/k_B T}$ "



keskiarvo

$$v_{\text{avg}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$v_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

ja vielä

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

erilaisia tilastollisia
tunnuslukuja joita voidaan
laskea Maxwell-Boltzmann-jakaumalle.