

IDEALIKAASUN OMINAISLÄMPÖT c_v, c_p - MIKROSKOOPPISEN KUVA

TÄSSÄ PIENI MAISTAINEN STATISTISTA FYSIIKKA.

KLASSINEN TERMODYNAMIIKKA ENNUSTAA, ETTÄ MIKROSKOOPPISET KAASUT VOIDAAN TARKASTELLA IDEALIKAASUNA, SEN (PÄÄ) OMINAISLÄMPÖJEN EROTUS ON $c_p - c_v = R$.
TEORIA EI KUITENKAAN ENNUSTA, MITÄ ARVOJA c_p JA c_v ERI KAASUILLE TULISI OLLA. TÄMÄ VAATII MIKROSKOOPPISEN LÄHESTYMISTAVAN.

STATISTISISSA FYSIIKASSA (TAI STATISTISISSA MEKANIKAISSA KUTEN SITÄ JOSKUS KUTSUTAAN) IDEALIKAASUN MÄÄRITTELEVÄT OMINAISUUDET OVAT:

- MOLEKYYLIT OVAT PISTEMÄISIÄ.
- MOLEKYYLIEN VÄLILLÄ OLEVAT VUOROVAIKUTUKSET OVAT HÄVIÄVÄN PIENIÄ.
- MOLEKYYLIEN TÖRMÄYKSET SEILIÖN SEINIIN OVAT ELASTISIA (EI TÄRKEÄ NYT MEIDÄN TARKASTELUMME KANNALTA).

OMINAISLÄMPÖJEN VÄLIEROINEN SISÄLTYY AINA TYÖ, JONKA VAADITTAAN PITÄMÄÄN SYSTEMI TIETYSSE PAINEESSA.
ME KUITENKIN TIEDÄMME JO, ETTÄ $c_p = c_v + R$, JOTEN HALUAMME MÄÄRITTÄÄ NIMENOMIIN c_v :N.
KESKEINEN KYSYMYS ON: MILLÄ ERI TAVOIN MOLEKYYLIT VOIVAT VASTAIDATA ENERGIAA JA MITEN TÄMÄ RIIPPUU LÄMPÖTILASTA? (MUISTA: $c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$)

TOISEN VUOSEN STATISTISEN FYSIIKAN PERUSKURSSILLA (PHYS-C0220) JOHDAMME TULOKSEN, JONKA OTAMME NYT "HYVÄSSÄ USHOSIA" ILMAN YSITYISUOHTAISEMPAA TODISTUSTA. TÄMÄ TULOS TUNNETAAN YLEISESTI NIMELLÄ KLASSINEN EKUIPARTITIOTEOREEMA ("TASAJAKO ~~TEOREEMA~~ TEOREEMANA).

EUVIPARTITIOTEOROSMA SANOO:

" SYSTEMIN LÄMPÖTILAN OLLESSA KYLLIN KORUVA (*)
JOKINEN SYSTEMIN VAPAUASTE MUOTO αx^2
(α JONIN VERANNOLLISUUSKORROIN) KONTRIBUOI KESKIMÄÄRÄIN
MÄÄRÄN $\frac{1}{2} k_B T$ SYSTEMIN KOKONAISENERGIAN."
(k_B ON BOLZEMANNIN VÄLIE SIIS.)

AVATAAN TÄTÄ HIEMMÄN. KYLLIN KORUVA LÄMPÖTILAN
ON EHTO SILLE, ETTÄ MATALAMMILLA LÄMPÖTILOILLA
YHÄ ENENEVISSÄ MÄÄRÄIN TÄRKEÄT TULEVA AINEN
KVANTTIMEKANINEN LUONNE EI VIELÄ OLE KRIITTINEN
TILASSA. ME TOIMIMME KURSSILLA PÄÄOSIN LÄMPÖTILOISSA
T_N 300 K ("HUONEENLÄMPÖTILAN"), JOSSOIN TILANNE
ON OK.

VAPAUASTEOLU VOI FYSIIKASSA (KIN) OLLA MONTA
MERKITYSTÄ. TÄSSÄ YHTEYDESSÄ SILLE TARHOITETAAN
YUSITTAISTÄ TERMÄ KOKO SYSTEMIN ENERGIAFUNKTIOS-
KATSOAAN NYT MITÄ TÄSTÄ TULOSSA SEURAA
IDEALISUUS TAPAUSSESSÄ.

1. YKSIATOMINEN KASU (MOLEKYLI = YUSI ATOMI; ESIM. JOUKOSUT)



IDENLIKUUDELLUUS EI AIKUSEMMAN MÄÄRITELMÄMME
MUKAN OLE HIUKKASTEN VÄLISIÄ VUOROVAIKUTUSIA.

YUSITTAISTEN ATOMIEN TAPAUSSESSÄ AINOA ENERGIAN
MUOTO ON KINETTINEN ENERGI, JOU LIITTY
MOLEKYLIIN ETENEMISEEN (TRANSLAATIO).

JOUAISEEN ATOMIIN LIITTYY KOLME VAPAUASTEITÄ, $\frac{1}{2} m v_x^2, \frac{1}{2} m v_y^2$
JOUU OVAT TOISISTAAN RIIPPUMATTOMI. TÄLLÖIN
SIIS EUVIPARTITIOTEOROSMAAN MUKAN YHDEEN ATOMIN
KESKIMÄÄRÄINEN ENERGI ON

$\langle E \rangle = 3 \cdot \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} k_B T$

JÄ KOKO SYSTEMIN SISÄENERGI ON $U = \frac{3}{2} N k_B T$
(N ATOMIA).

#) KÄTTÄMÄSSÄ ONGELMA TULEE VASTA
HUIN MÄÄRÄLLÄ
KÄMPÖTILOILLA, T \leq 100 K.

MUISTAMALLA, ETTÄ $k_B = \frac{R}{N_A}$ JA $n = \frac{N}{N_A}$,
VOIDAAN SISÄENERGIA KIRJOITTAA

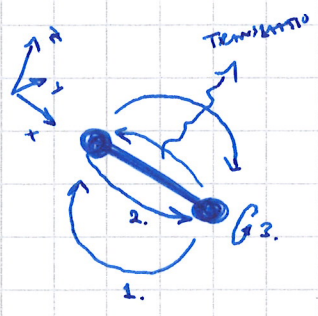
$$U = \frac{3}{2} N \cdot \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} nRT$$

TÄSTÄ VOIMME LASUOA OMINAISLÄMMÖN

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R \quad (\approx 12,47 \text{ J/mol K})$$

JA SIIS $c_p = c_v + R = \frac{5}{2} R \quad (\approx 20,75 \text{ J/mol K})$

2. KAKSIATOMINEN KAASU (ESIM. N₂, O₂, H₂)



KAKSIATOMISELLA MOLEKYYLILLÄ ON LUONNOLLISOSTI ETENEMISEEN (TARKEMMIN OTTAEN MASSAKESKIPISTÖN ETENEMISEEN) LIITTYVÄ KINEETTISTÄ ENERGIAT (TRANSLATIO). MOLEKYYLÄ KOHDAN TÄTÄ ENERGIAN ON KESKIMÄÄRIN, EDELLISKOHAN TAPAIN, $\frac{3}{2} k_B T$.

MUTTA TÄMÄN LISÄSI MOLEKYYLIN ATOMIT VOIVAT PYÖRIÄ MASSAKESKIPISTÖN YMPÄRI. PYÖRIMISAKSELITTA ON KOLME, KATSO OHEINEN KUVA, JA NIIHIN LIITTY ÖMÄT HITAVUUSMOMENTITSA. KOSKA PYÖRIMISEEN LIITTYVÄ ENERGIAT ON JUURI MUOTOA αX^2 (~~...~~ $I\omega^2$ TARKEMMIN OTTAEN, JOSKA I ON HITAVUUSMOMENTTI), OLETTAMISIMME, ETTÄ PYÖRIMISEEN LIITTYVÄ KESKIMÄÄRÄINEN ENERGIAT OLISI $3 \cdot \frac{1}{2} k_B T$. MUTTA NÄIN EI KUITENKAAN OLS.

KATSOAAN YLLE OLEVAT KUVAT. VOIMME HELPPOSTI KUVITELLA PYÖRIMISEN Y- JA Z-AKSELIEN YMPÄRI JA SYMMETRIAN PERUSTEELLA SANOA, ETTÄ NÄHIN LIITTYVÄN KESKIMÄÄRÄINEN ENERGIAN TULISI OLLA SAMAT (HITAVUUSMOMENTIT I_y, I_z SAMAT!)

X-AKSELIN TAPAUKSESSA VOIMME MYÖS KUVITELLA PYÖRIMISEN OLETTAEN, ETTÄ ATOMIT Ovat JONKINLAISIA PALLOJA (TMS.) TIETYLLE ETÄISYYDELLE TOISISTAN JA ETTÄ NÄMÄ PALLOT PYÖRIVÄT X-AKSELIN YMPÄRI.

MUTTA NÄIN KUITENKAAN EI OLE. ATOMIT KUN EIVÄT OLE PALLOJA JA KVANTTMEKANISESTI ASATELLEN SELKINEN ASIA KUN ATOMIN "KOHO" EI OLE MIELEKÄS.

(KUNSIATOMISOT)
MOLEKYYLIT EIVÄT VARASTOI ENERGIAA TÄMÄN KOLMANNEEN AKSELIN YMPÄRI PYÖRIMISEN SUHTEN. PYÖRIMISEN (ROTAATIO) LIITTYVÄ KESKIMÄÄRÄINEN ENERGIAT ON SIIS

$$2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = k_B T$$

JA KAASUN KOKONAISENERGIA ON

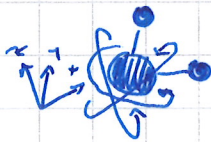
$$U = \frac{5}{2} n R T$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{5}{2} R$$

$$C_P = \frac{7}{2} R \quad (\approx 29,10 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)})$$

3. USEAMPIATOMINEN KAASU

NÄISSÄ TAPAUSSISSA MYÖS KOLMAS PYÖRIMISAKSELI ANTAA KONTRIBUUTION KOKONAISENERGIAAN, ESIM. TAPAUSSISSA H_2O , JOTEN ROTAATIO ANTAA SISÄENERGIAAN LISÄN



$\frac{3}{2} k_B T$ PER MOLEKYYLIT. TÄLLÖIN OLETTAISIMME, ETTÄ

~~MOLEKYYLIT~~
~~MOLEKYYLIT~~

$$C_V = 3R$$

$$C_P = 4R$$

MUTTA, MUTTA. OLEMME NYT JÄTTÄNEET HUOMIOIMATTA VIET YHDEN TAVAN VARASTOIDA ENERGIAT: ATOMIEN VÄRÄHTELYT. NYT TILANNE MUUTTUU HIEMAN MONIMUTAKSEMMAKSI, KUN MOLEKYYLIEIDEN KVANTTMEKANISEN LUONNE TÄYTY HUOMIOIDA.

ATOMIEN VÄRÄHTELYSPEKTRIT MOLEKYYLEISSÄ OVAT NIMITTÄIN KVANTTITUNEITA JA SE MITEN TIETTY VÄRÄHTELYMOODI VARASTOI ENERGIAT RIIPPUU LÄMPÖTILASTA.

NÄITÄ ASIOITA KÄSITELLÄN KURSSILLA PHYS-C0220
 TARKEMMIN. LYHYT VERSIO: VÄRÄHTELYN (VIBRATION)
 VAIKUTUS OMINAISLÄMPÖN VAIhtelee MOLEKYULI MOLEKYULILTA.
 KUN TIETTYN VÄRÄHTELYN LIITTYVÄ OMINAISMAASSUUS ON PIENI,
 ON SIIHEN LIITTYVÄ VIRITTÄMISEN ENERGIA PIENI JA
 TÄLLEIN VIBRATION VAIKUTUS NÄKYVY OMINAISLÄMPÖSSÄ
 ALEMMILLA LÄMPÖTILOILLA.

ESIM. TAPAUKSSA H_2 (HYVIN SUURI OMINAISMAASSUUS)
 VIBRATION VAIKUTUS NÄKYVY OMINAISLÄMPÖSSÄ VASTA
 LÄMPÖTILOISSA $T \approx 1000$ K.

TILANNE ON SAMANSUUNTAINEN MUILLA KEVYILLÄ KAASUILLA
 KUTEN N_2 , O_2 .

SEN SIIAN ~~KÄSITELTÄVÄ~~ USEAMPIATOMISISSA
 MOLEKYULEISSÄ ESIINTYVÄ MATALAMMAN TAAYUUDEN (LUE: ENERGIAN)
 VÄRÄHTELYT JOKA, KUTEN SANOTTA, KONTRIBUOI TAAYUS-
 KOHTAISESTI OMINAISLÄMPÖN ERI LÄMPÖTILA-ALVEILLA.

LOPPUHUOMIUTUKSINA: YHÄ VÄRÄHTELYMOODI ANTAA EKVIPARTITO-
 TEOREEMAN MUKAISESTI KESKIMÄÄRÄISEN ENERGIAN $k_B T$,
 JOSKA VÄRÄHTELYN LIITTYVÄ VAPUUSASTETTA: ^{KINEMATIINEN ENERGIA} JA ^{POTENTIALIENERGIA}
