

# 18 Aineen termiset ominaisuudet

---

18-1 Tilayhtälöt

18-2 Aineen mikroskooppinen rakenne

18-3 Ideaalikaasun molekyylimalli

18-4 Lämpökapasiteetti

18-5 Molekyylien nopeudet

18-6 Aineen olomuodot

---

# Johdanto

---

Luvussa 18 tarkastellaan aineiden (pääasiassa ideaalikaasun, mutta myös reaalikaasujen ja kiteisten aineiden) termodynaamisia ominaisuuksia yhdistäen makroskooppiset tilayhtälöt ja mikroskooppisen molekyylien kineettisen mallin.

---

# Tilayhtälö

---

Materiaalin tilaa kuvaavat muuttujat ovat *tilamuuttujia* (state variables). Materiaalien mekaanisia ominaisuuksia tutkittaessa tilamuuttujat ovat yleensä  $p$ ,  $V$ ,  $T$  ja  $n$  ( $m_{tot}$ ). Tässä luvussa  $m$  tarkoittaa aina yhden molekyylin massaa ja  $m_{tot}$  systeemin massaa.

Tilamuuttujien välistä yhteyttä kutsutaan *tilayhtälöksi* (equation of state). Joissakin tapauksissa tilamuuttujien välinen yhteys on niin yksinkertainen, että se voidaan kirjoittaa eksplisiittisesti yhdellä yhtälöllä.

---

## Kiinteän aineen tilayhtälö

Esimerkiksi kiinteälle aineelle pätevät tilavuuden lämpölaajenemista ja puristuvuutta kuvaavat yhtälöt

$$\begin{cases} \Delta V = \beta V_0 \Delta T \\ k = -\frac{\Delta V/V_0}{\Delta p} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \Delta V = \beta V_0 \Delta T \\ \Delta V = -k V_0 \Delta p \end{cases} ,$$

missä  $\beta$  on tilavuuden lämpölaajenemiskerroin ja  $k$  puristuvuuskerroin. Täten (vakiomassaiselle) kiinteälle kappaleelle voidaan kirjoittaa likimääräinen tilayhtälö

$$\begin{aligned} V &= V_0 + \beta V_0 \Delta T - k V_0 \Delta p \quad . \Rightarrow \\ V &= V_0 [1 + \beta(T - T_0) - k(p - p_0)] . \end{aligned}$$

## Kaasujen yhtälöt

---

Tarkastellaan seuraavaksi ideaalikaasua. Kirjoitetaan ideaalikaasun yhtälöt ainemäärän  $n$  ( $m_{tot} = nM$ ) funktiona. Kaasujen kokeellinen tutkiminen on johtanut seuraaviin havaintoihin

$V = \text{vakio} \cdot n$ , kun  $p$  ja  $T$  vakioita,

$pV = \text{vakio}$ , kun  $n$  ja  $T$  vakioita ja

$p = \text{vakio} \cdot T$ , kun  $n$  ja  $V$  vakioita.

---

## Ideaalikaasun tilayhtälö

---

Kun nämä havainnot yhdistetään, saadaan *ideaalikaasun tilayhtälö* (ideal gas equation)

$$pV = nRT ,$$

missä  $R$  on vakio. On osoittautunut, että (yleisen) kaasuvakion  $R$  arvo on sama kaikille kaasuille ja se on SI-yksiköissä

$$R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} .$$

Ideaalikaasuksi sanotaan kaasua, jolle ideaalikaasuyhtälö pitää paikkansa eksaktisti kaikissa paineissa ja lämpötiloissa.

---

# Todelliset kaasut

---

Todellisille kaasuille ideaalikaasuyhtälö on approksimaatio, joka pätee sitä paremmin, mitä pienempi paine ja suurempi lämpötila on. Normaaliolosuhteissa ideaalikaasuyhtälö on kuitenkin kohtuullinen approksimaatio, koska sen virhe on vain muutaman prosentin luokkaa.

Vaikka aikaisemmin määriteltiin Kelvin-asteikko reaalikaasun paineen avulla, niin oletetaan, että lämpötila-asteikko on jo määritelty materiaalien ominaisuuksista riippumattomalla tavalla.

---

# Ideaalikaasun tiheys

---

Ideaalikaasuyhtälö kaasun massan avulla on

$$pV = \frac{m_{tot} RT}{M},$$

josta voidaan ratkaista esimerkiksi kaasun tiheys

$$\rho = \frac{pM}{RT}.$$

Kaasusysteemille, jonka massa tai ainemäärä on vakio, pätee

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}.$$

---



## van der Waals -yhtälö

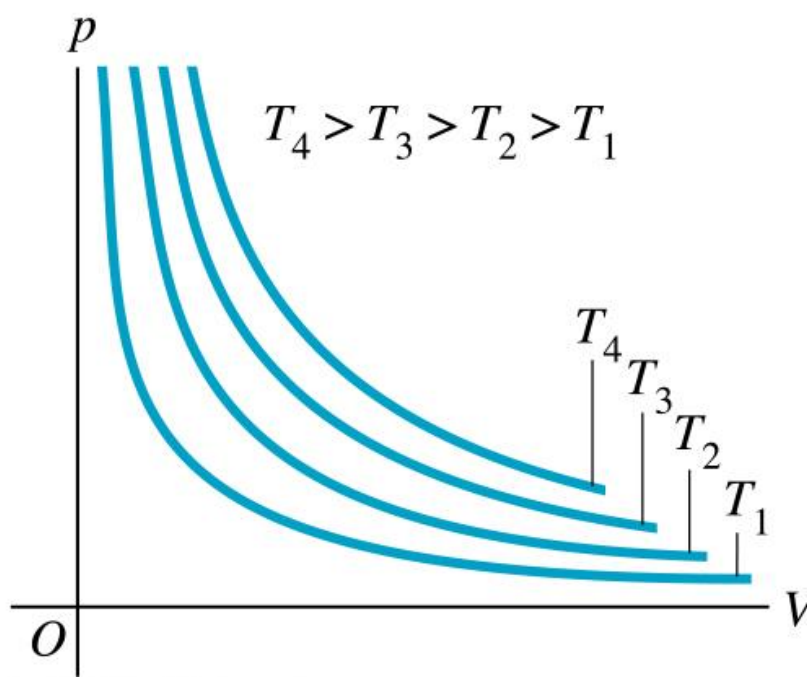
Ideaalikaasuyhtälö saadaan yksinkertaisesta molekyylimallista. Lähempänä reaalikaasujen tilanyhtälöä on ns. *van der Waals* yhtälö, joka huomioi molekyylien viemän tilavuuden (korvaus  $V \rightarrow V - bn$ ) sekä molekyylien välisen attraktiivisen voiman (korvaus  $p \rightarrow p + a(n/V)^2$ ). Yhtälö on

$$\left( p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - bn) = nRT ,$$

missä  $a$  ja  $b$  ovat kokeellisesti määrättäviä vakioita.

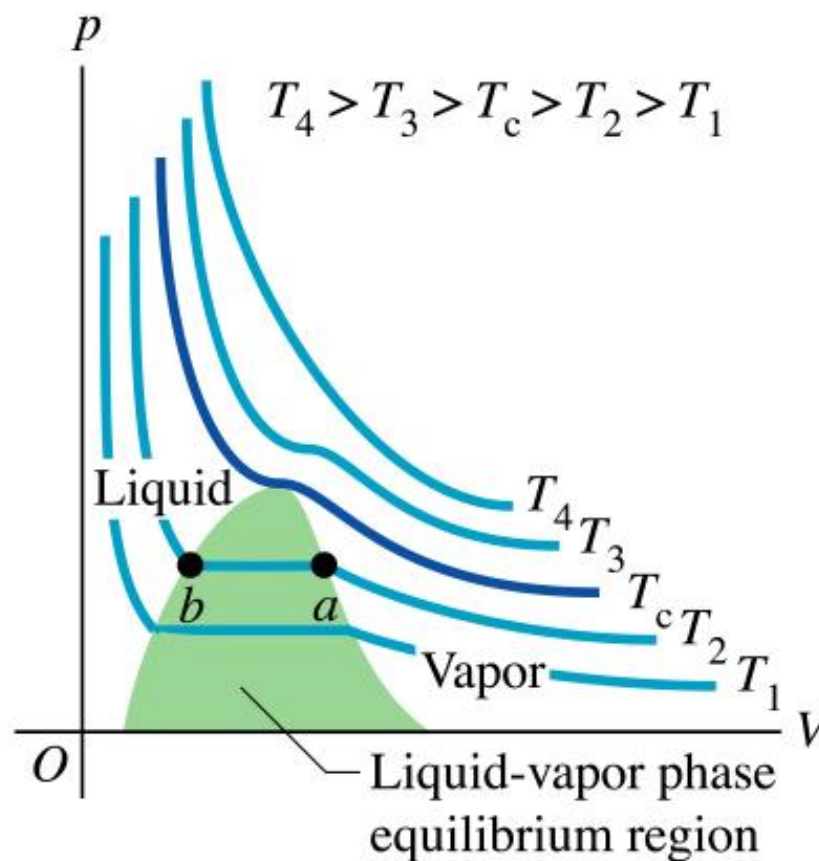
# Ideaalikaasuyhtälön kuvaaja

Ideaalikaasuyhtälön kuvaaja voidaan esittää esimerkiksi  $pV$ -koordinaatistossa. Esimerkiksi voidaan piirtää isotermejä (isotherm), joilla  $T = \text{vakio}$  eli  $p = \text{vakio}/V$ .



# Ideaalikaasuyhtälön kuvaaja

Reaalisen kaasun isotermeissä  $pV$ -koordinaatistossa näkyvät myös faasitransitiot ja niitä vastaavat faasitasapainon alueet.



## Esimerkki 18-1

Sukeltajan paineilmasäiliön tilavuus on 11,0 l. Tyhjänä sen paine on 1 atm ja lämpötila 21°C. Säiliö täytetään paineilmakompressorin avulla, jolloin säiliön lämpötila nousee 42°C:seen ja paine 207 atm:ään. Kuinka monta kilogrammaa ilmaa lisättiin? Ilman keskimääräinen moolimassa on  $28,8 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$

Tyhjässä säiliössä on ilmaa  $n_1 = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = 0,46 \text{ mol}$  ja

täydessä säiliössä  $n_2 = \frac{p_2 V_2}{RT_2} = 88,6 \text{ mol}$ . Lisätty

massa on  $m_{tot} = (n_2 - n_1)M = 2,54 \text{ kg}$ .

## Esimerkki 18-2

Laske ilmanpaine Mt. Everestin huipulla (8863 m) olettaen, että ilman lämpötila ja putoamiskiih-tyvyys ovat vakioita kaikilla korkeuksilla ja että ilmalle pätee ideaalikaasun tilayhtälö.

Väliaineen omasta painosta johtuva paineen muutos oli  $dp = -\rho g dy$  ja tiheys ideaalikaasuyhtälöstä

$$\rho = \frac{pM}{RT}. \text{ Sijoitetaan edelliseen } \Rightarrow dp = -\frac{pM}{RT} g dy$$

ja separoidaan muuttujat  $\Rightarrow \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} \int_0^y dy$  .

## Esimerkki 18-2 jatkuu

---

$$\Rightarrow \ln p - \ln p_0 = -\frac{Mg}{RT} y$$

$$\Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mg}{RT} y$$

$$\Rightarrow \frac{p}{p_0} = e^{-Mgy/RT}$$

$$\Rightarrow p = p_0 e^{-Mgy/RT} .$$

Mt. Everestin huipulla  $p = 0,33 \text{ atm} .$

---

# Molekyylit

---

Kaikki materiaalit koostuvat molekyyleistä. Kaasussa molekyylit liikkuvat vapaasti, kiinteässä aineessa ne ovat kiderakenteen mukaisessa järjestyksessä ja nesteessä voivat liikkua vähän. Molekyylien välinen voima on kaukana attraktiivinen ja lähellä repulsiivinen (siksi nesteitä ja kiinteitä aineita vaikea puristaa kokoon).

Yhdessä moolissa on Avogadron luvun mukainen määrä  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$  molekyyliä/mooli, joten materiaalin moolimassa on

$$M = N_A m .$$

---

## Ideaalikaasun kineettinen molekyylimalli

---

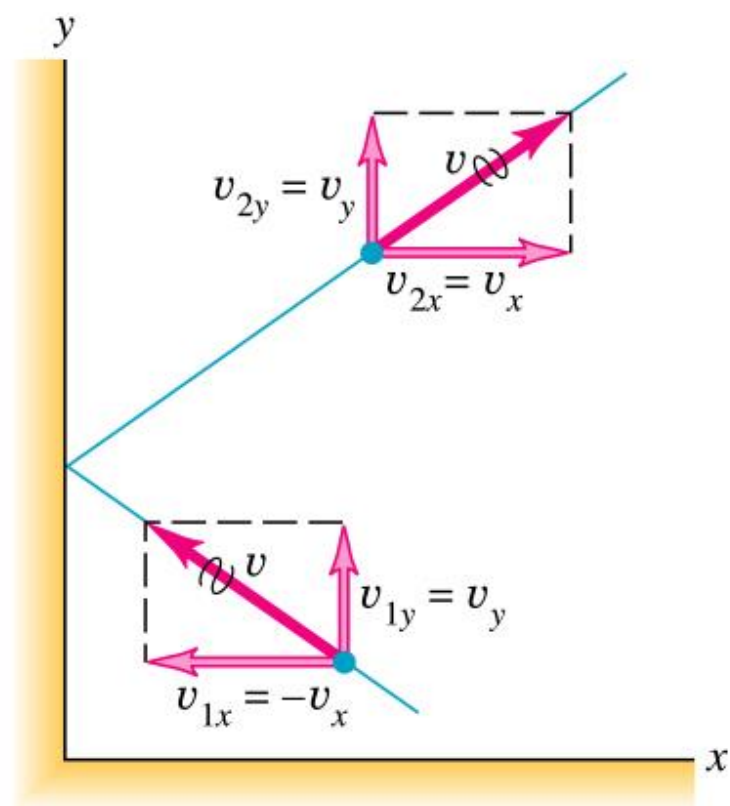
Ideaalikaasun kineettisen molekyylimallin oletukset:

1. Säiliössä, jonka tilavuus on  $V$ , on  $N$  kpl (hyvin suuri luku) identtisiä molekyylejä (massa  $m$ ).
  2. Molekyyli on pistemäinen hiukkanen.
  3. Molekyylit liikkuvat koko ajan Newtonin lakien mukaan, törmäykset seinämien kanssa ovat täysin kimmoisia.
  4. Säiliön seinät ovat massiiviset ja liikkumatta.
-



## Törmäysten paine

Lasketaan paine, jonka hiukkasten törmäykset kohdistavat säiliön seinään. Yhden molekyylin liikemäärän muutos x-suunnassa on  $\Delta p_x = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$  (elastinen törmäys).



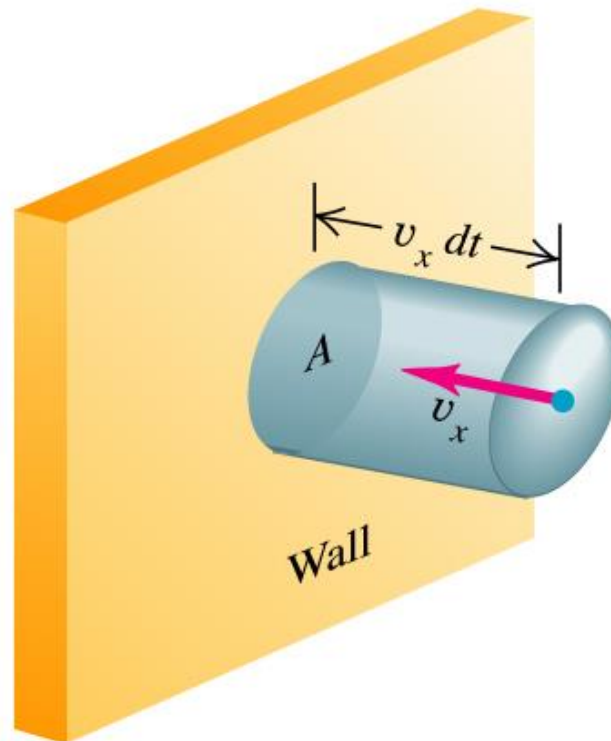
## Törmäysten paine

Pinta-alaan  $A$  törmää ajassa  $dt$  puolet tilavuudessa  $Av_x dt$  olevista hiukkasista, joiden tiheys on  $N/V$ .  
Törmäysten lukumäärä on

$$\frac{1}{2} \frac{N}{V} Av_x dt$$

ja kokonaisliikemäärän muutos

$$\begin{aligned} dP_x &= \frac{1}{2} \frac{N}{V} Av_x dt \cdot 2mv_x = \\ &= \frac{NAmv_x^2 dt}{V} . \end{aligned}$$



# Molekyylin nopeusjakauma

Newtonin toisen lain mukaan törmäysten seinämään kohdistama voima on

$$F = \frac{dP_x}{dt} = mv_x^2 A \frac{N}{V} .$$

Todellisuudessa kaikki molekyylit eivät liiku samalla nopeudella, joten  $v_x^2$  täytyy korvata  $(v_x^2)_{av}$ :lla. Koska nopeusjakauma on isotrooppinen, täytyy myös päteä

$$\begin{aligned} (v^2)_{av} &= (v_x^2)_{av} + (v_y^2)_{av} + (v_z^2)_{av} \\ \Rightarrow (v^2)_{av} &= 3(v_x^2)_{av} \quad \Rightarrow \quad (v_x^2)_{av} = (v^2)_{av} / 3 . \end{aligned}$$

## Molekyylien liike-energia

Tällöin voima on

$$F = m(v_x^2)_{av} A \frac{N}{V} = \frac{1}{3} m(v^2)_{av} A \frac{N}{V}$$

ja paine on

$$p = \frac{F}{A} = \frac{1}{3} m(v^2)_{av} \frac{N}{V} .$$

Molekyylisysteemin kokonaisliike-energia on nyt

$$K_{tr} = N \cdot K_{av} = N \cdot \frac{1}{2} m(v^2)_{av} ,$$

missä  $K_{av}$  on yhden molekyylin keskimääräinen kineettinen energia.

## Lämpötilan vaikutus

---

Paine voidaan nyt lausua muodossa

$$p = \frac{2}{3} \frac{K_{tr}}{V} \quad \Rightarrow \quad pV = \frac{2}{3} K_{tr} .$$

Verrataan tätä ideaalikaasun tilayhtälöön  $pV = nRT$ , jolloin nähdään, että

$$K_{tr} = \frac{3}{2} nRT .$$

---

# Yhden molekyylin liike-energia

Jos lausutaan ideaalikaasuyhtälössä ainemäärä molekyylin lukumääränä, niin saadaan

$$pV = nRT = \frac{N}{N_A} RT = kNT ,$$

missä  $k = R/N_A = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  on Boltzmannin vakio. Vastaavasti voidaan kirjoittaa molekyylin keskimääräinen liike-energia  $k$ :n avulla

$$K_{tr} = NK_{av} = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} kNT$$

$$\Rightarrow K_{av} = \frac{3}{2} kT .$$

# Molekyylin nopeus

Keskimääräistä kineettistä energiaa vastaava molekyylin nopeus  $v_{rms}$  on

$$K_{av} = \frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m(v^2)_{av} \Rightarrow$$
$$v_{rms} = \sqrt{(v^2)_{av}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

# Nopeusjakauma

---

Kineettisen molekyylimallin mukaan kaasumolekyy-leillä ei ole samaa nopeutta. Määritellään nopeuden *jakaumafunktio* (distribution function)  $f(v)$ , joka kertoo, että nopeusvälillä  $v$ :stä  $v + dv$ :hen olevien molekyylien lukumäärä on

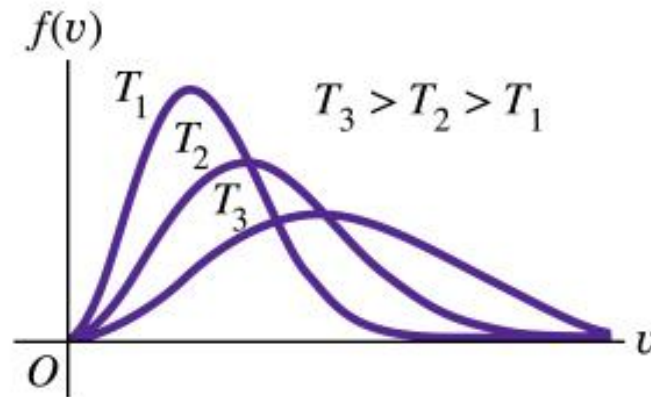
$$dN = N f(v) dv .$$

Jakaumafunktio kertoo siis myös todennäköisyyden, että satunnaisesti valitun molekyylin nopeus on kyseisellä välillä. Jakaumafunktion maksimia vastaavassa kohdassa (eli  $df/dv = 0$ ) nopeuden arvoa kutsutaan todennäköisimmäksi nopeudeksi  $v_{mp}$ .

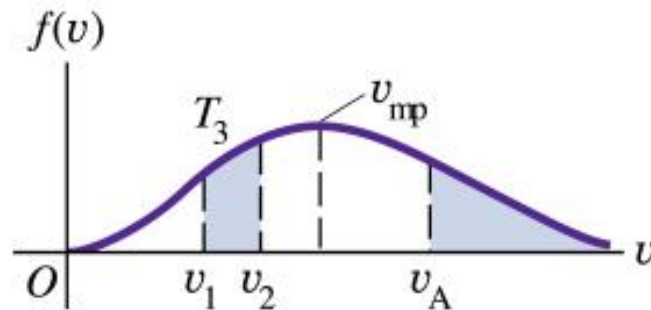
---



# Nopeusjakauma



(a)



(b)

## Keskimääräinen nopeus

Jos halutaan löytää molekyylien keskimääräinen nopeus, täytyy se laskea integroimalla yli jakauman

$$v_{av} = \frac{\int v dN}{\int dN} = \frac{\int v N f(v) dv}{N} = \int_0^{\infty} v f(v) dv .$$

Nopeuden neliön keskiarvo lasketaan vastaavasti kuin keskiarvo integroimalla yli jakauman

$$\left(v^2\right)_{av} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv .$$

# Maxwell-Boltzmann -jakauma

---

Nopeuden neliön keskiarvon neliöjuuri on ns. rms-nopeus

$$v_{rms} = \sqrt{(v^2)_{av}} .$$

Molekyylien todellinen nopeusjakauma on nimeltään *Maxwell-Boltzmann-jakauma*. Se voidaan johtaa tilastollisen mekaniikan avulla ja sen muoto on

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} .$$

---

# Karakteristiset nopeudet

Maxwell-Boltzmann-jakauman todennäköisin nopeus on

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}},$$

keskimääräinen nopeus

$$v_{av} = \sqrt{\frac{8kT}{m}}$$

ja rms-nopeus

$$v_{rms} = \sqrt{(v^2)_{av}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

# Molekyylin energia

---

Rms-nopeudesta laskettu molekyylin keskimääräinen energia on

$$K_{av} = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{1}{2} m \left( \frac{3kT}{m} \right) = \frac{3}{2} kT ,$$

mikä on yhtäpitävää kineettisen molekyylimallin kanssa.

---

## Ominaislämpökapasiteetin laskeminen

---

Tarkastellaan seuraavaksi, kuinka ominaislämpökapasiteetti voidaan laskea teoreettisesti. Molaarinen ominaislämpökapasiteetti vakiotilavuudessa määriteltiin

$$C_V = \frac{1}{n} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V .$$

Ideaalikaasun molekyylimallin mukaan molekyyli-systeemin liike-energia on

$$K_{tr} = \frac{3}{2} nRT .$$

---

## Lasku vakio-tilavuudessa

Vakio-tilavuudessa koko lämpömäärä  $dQ$ , joka systeemiin tuodaan, siirtyy molekyylien kineettiseksi energiaksi, joten

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{dK_{tr}}{dT}\right)_V = \frac{3}{2}nR ,$$

jolloin ominaislämpökapasiteetiksi saadaan yksinkertaisesti

$$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \frac{3}{2}R \approx 12,47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} .$$

## Ekvipartitioteoreema

---

Kokeellisesti on havaittu, että tulos pätee hyvin, jos kaasumolekyylä koostuu yhdestä atomista, mutta ei päde, jos kaasumolekyylä koostuu useammasta atomista. Useampiatomisilla kaasuilla energiaa voi varastoitua myös molekyylin pyörimisliikkeeseen, mutta kuinka paljon?

*Ekvipartitioteoreeman* mukaan jokaista liikkeen vapausastetta kohti varastoituu yhtä paljon energiaa. Eli jos molekyylillä on pelkkää translaatioliikettä, vapausasteita on kolme. Tällöin yhtä vapausastetta kohden jää energiamäärä  $kT/2$ .

---



## Kaksiatomiset molekyylit

---

Kaksiatomisilla molekyyeillä on kaksi rotaatiovapausastetta (kolmannella olematon hitausmomentti), joten ekvipartitioteoreeman mukaan kaksiatomisen molekyylin ominaislämpökapasiteetti on

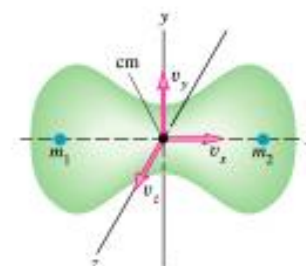
$$C_V = \frac{5}{2}R \approx 20,79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} .$$

Jos molekyyllissä on useampia atomeja, niin rotaatiovapausasteita on kolme.

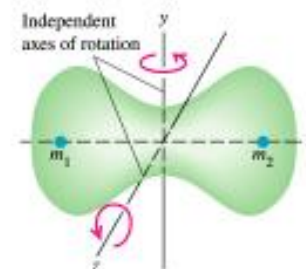
---

# Värähtelyvapausasteet

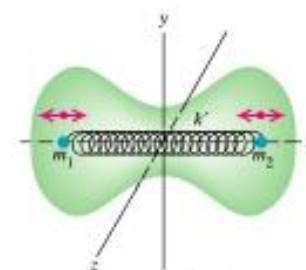
Lisäksi kaksiatominen molekyyli voi värähdellä. Tämä tuo molekyylille kaksi värähtelyvapausastetta, koska sekä värähtelyllä on sekä liike- että potentiaalienergiaa.



(a) Translational motion



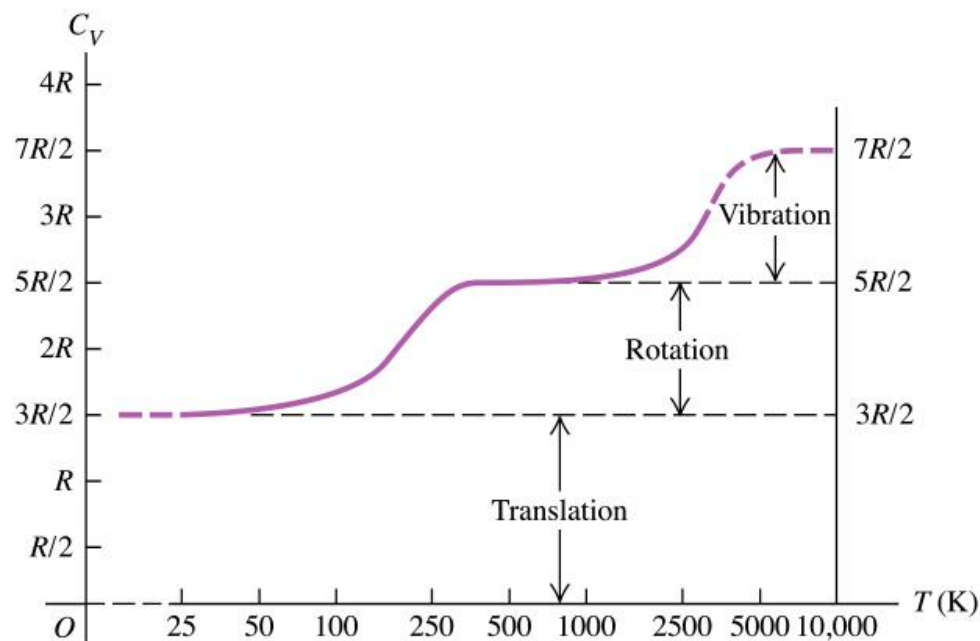
(b) Rotational motion



(c) Vibrational motion

# Lämpötilariippuvuus

Huoneenlämpötilassa värähtelyvapausasteet ovat “jäätäneet” (freeze out), koska molekyylin värähtelyenergia on kvanttimekaniikan mukaisesti kvantittunut. Myös rotaatiovapausasteet jäätyvät, mutta huoneenlämpötilaa pienemmissä lämpötiloissa. Useampiatomisilla molekyyleillä värähtelyjen syntyminen on helpompaa.

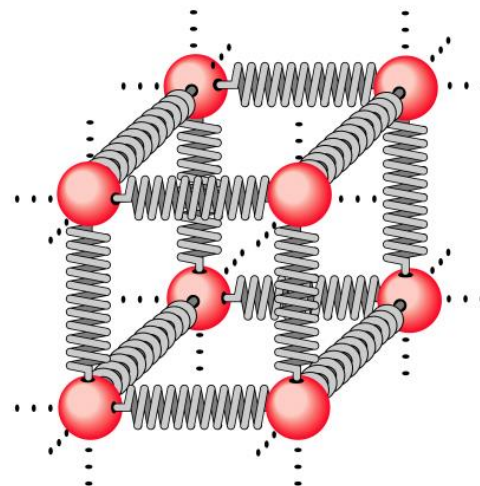


## Kiteinen aine

Kiteisen aineen ominaislämpökapasiteetti voidaan päätellä vastaavalla tavalla liikkeen vapausasteiden kautta. Kiteisen aineen atomit voivat liikkua ainoastaan värähdysliikettä. Koska atomien värähdysliikettä ei rajoiteta missään dimensiossa, on vibraatiovapausasteita  $3 \cdot 2 = 6$ , joten ominaislämpökapasiteetti on

$$C_V = 3R \approx 24,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} .$$

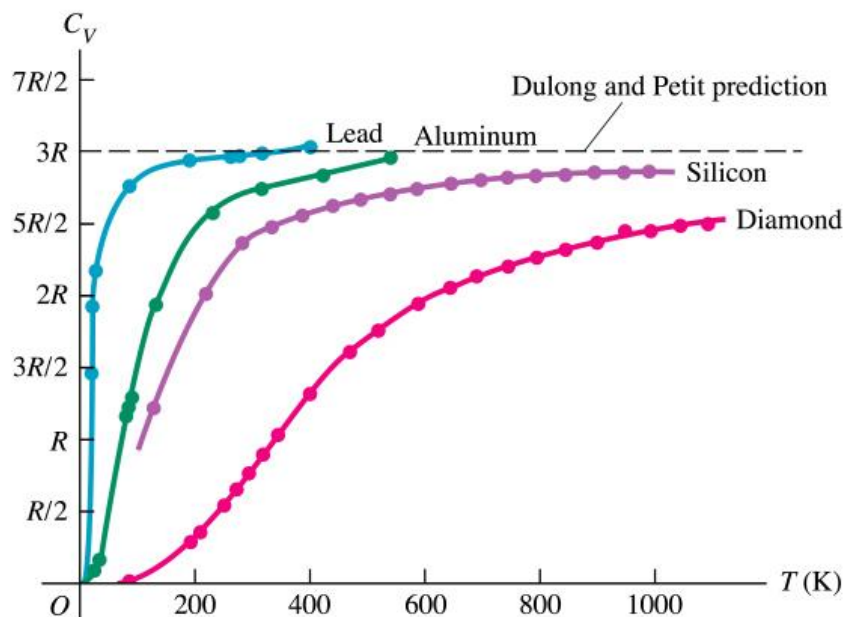
Tämä on sama tulos kuin Dulongin ja Petit'n sääntö.



Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.

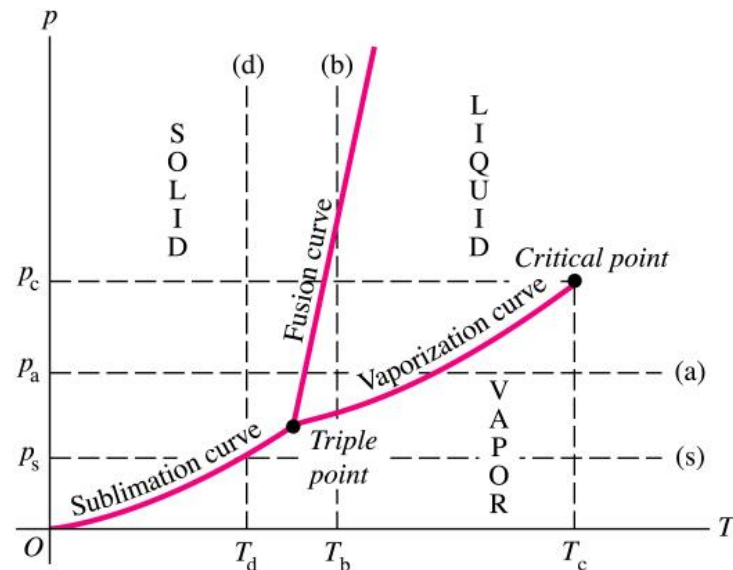
## Kiteisen aineen värähtely

Myös kiteisellä aineella värähtelyvapausasteet jäätyvät matalissa lämpötiloissa. Esimerkiksi timantissa sidoksien välillä on hyvin voimakas, joten värähtelyyn liittyvien kvantittuneiden energiatasojen erotus on suuri. Tästä syystä timantin lämpökapasiteetti noudattaa Dulongin ja Petit'n sääntöä vasta korkeissa lämpötiloissa ( $> 1000\text{K}$ ).



# Faasidiagrammit

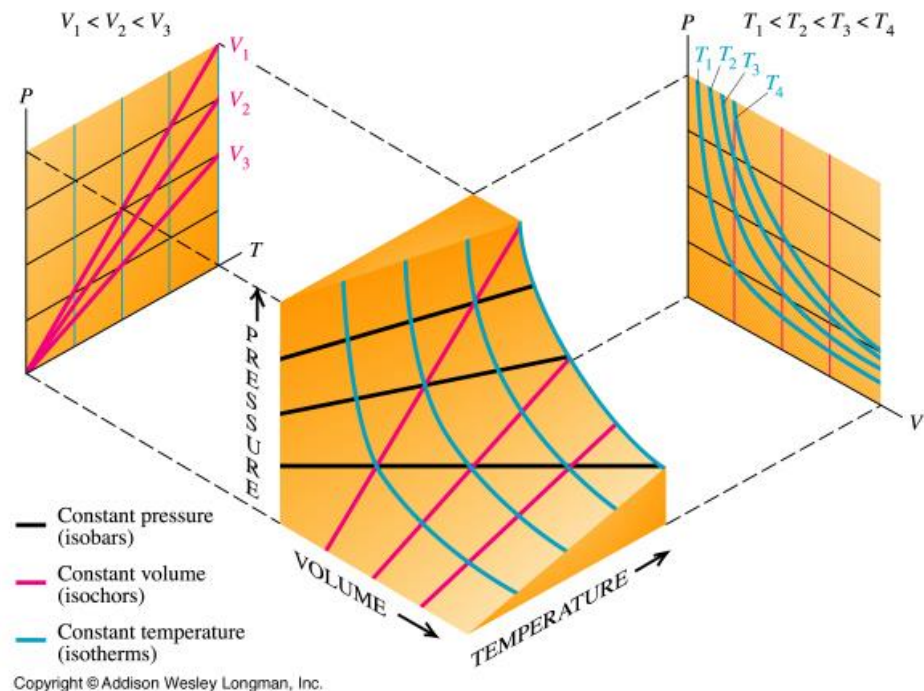
Faasitransitioita voidaan kuvata ns. *faasidiagrammilla* (phase diagram). Esimerkiksi  $pT$ -koordinaatistossa kussakin paineessa on vain yksi lämpötila, jossa kaksi faasia ovat tasapainossa. Nämä pisteet muodostavat käyrän  $pT$ -koordinaatistoon. Kolmoispiste on ainoa piste, jossa kolme olomuotoa on tasapainossa. *Kriittinen piste* (critical point) on piste, jota suuremmissa paineissa neste muuttuu kaasuksi tai päinvastoin ilman faasitransitiotia.



# Ideaalikaasun faasidiagrammi

Tilayhtälö voidaan esittää kolmiulotteisessa  $pVT$ -koordinaatistossa pintana. Faasitasapainoalueiden projektio  $pT$ -tasoon antaa edellä mainitun faasidiagrammin. Projektio voidaan tehdä myös  $pV$ -tasoon.

Kuvassa  
ideaalikaasun  
faasidiagrammi.



# Reaalikaasun faasidiagrammi

Kuvassa reaalikaasun faasidiagrammi.

