

# Κινητική Θεωρία των Αερίων

## Θεμελιώδεις έννοιες της κινητικής θεωρίας των αερίων

- Κάθε αέριο αποτελείται από μεγάλο αριθμό μορίων που βρίσκονται σε μεγάλες αποστάσεις σε σύγκριση με την διάμετρο τους
- Έχουν ορισμένη μάζα αλλά αμελητέο όγκο
- Μόρια – τυχαίες κινήσεις, ελαστικές κρούσεις
- Μόνο μεταφορική κίνηση απουσία άλλων κινήσεων
- Δεν υπάρχουν άλλες αλληλεπιδράσεις, ελκτικές ή απωστικές μεταξύ των μορίων
- Αριθμός Μορίων,  $N$
- Μάζα μορίου,  $m$
- Ταχύτητα,  $c$

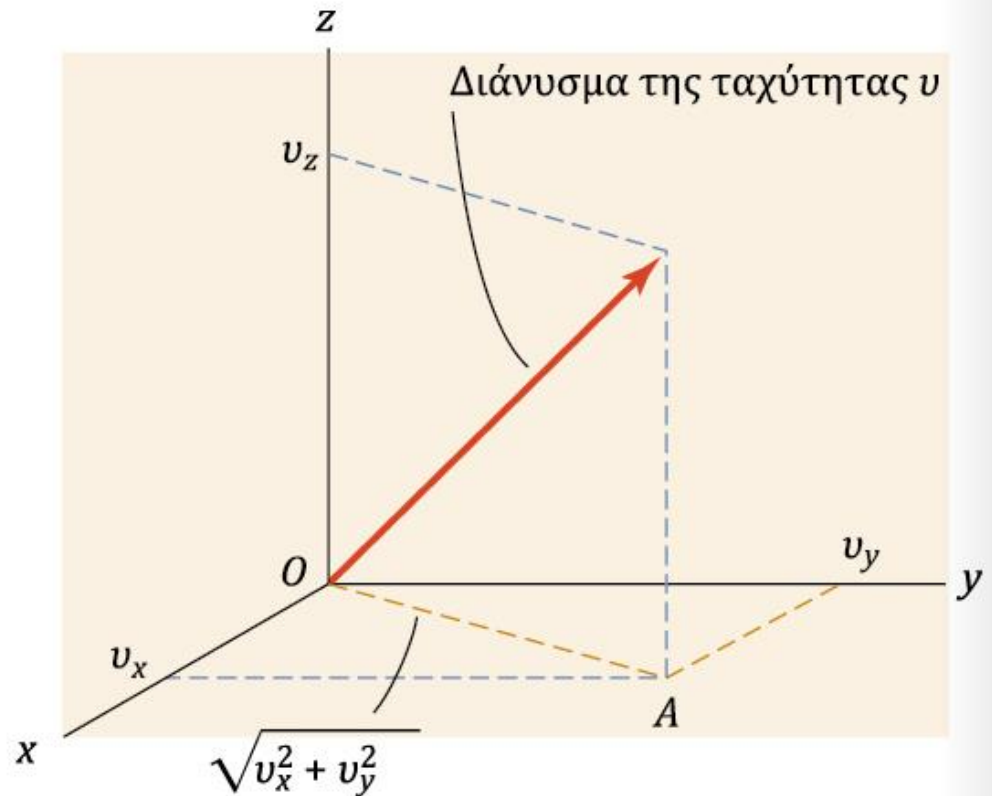
# Διάνυσμα της ταχύτητας

Αέριο αποτελείται από  $N$  μόρια  
με μάζα  $m$  και βρίσκεται σε  
κυβικό δοχείο ακμής  $l$

Τυχαία κίνηση των μορίων

Ταχύτητα: διανυσματικό μέγεθος  
Ανάλυση σε τρεις συνιστώσες

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$



Θεωρητική εξαγωγή των νόμων των αερίων

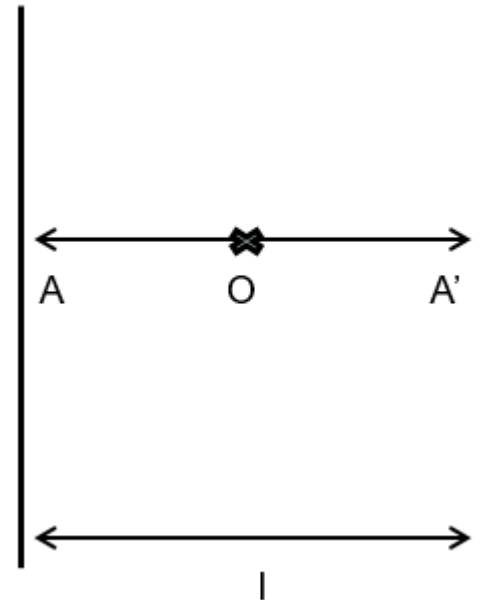
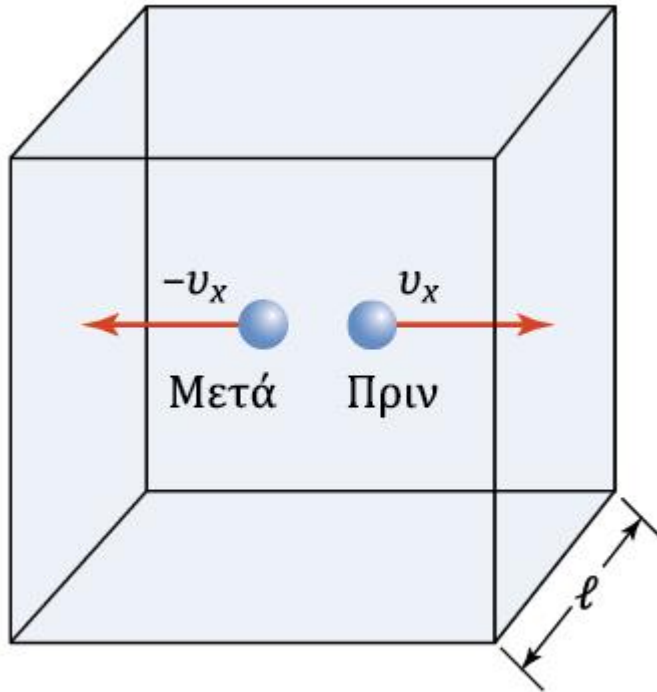


# Θεωρητικοί Νόμοι (1)

$P = f(N, m, c)$  – A' νόμος (Boyle)

Υπολογισμός δύναμης που ασκεί ένα μόριο στο τοίχωμα (πίεση αερίου)

Κίνηση ενός μορίου κατά τον x-άξονα (πλήρης διαδρομή)



## Θεωρητικοί Νόμοι (2)

$$\begin{aligned}\Delta \text{ύναμη} &= \text{μάζα} \times \text{επιτάχυνση} = \text{μάζα} \times \text{απόσταση} \times (\text{χρόνος})^{-2} \\ &= \text{ορμή} \times (\text{χρόνος})^{-1}\end{aligned}$$

Η δύναμη κατά τον x-άξονα και η αντίστοιχη μεταβολή της ορμής:

$$f_1 = \frac{\Delta J}{\Delta t}$$

$$\Delta J = mu_x - (-mu_x) = 2mu_x \quad (\text{ανά σύγκρουση})$$

Δύο συγκρούσεις ανά διαδρομή

$$\Delta J_{\text{ολ}} = 2(2mu_x) = 4mu_x$$

$$\text{Μήκος} = 2l \quad \text{και} \quad \text{Ολικός Χρόνος} = \frac{2l}{u_x}$$

## Θεωρητικοί Νόμοι (2)

$$f_1 = \frac{4mu_x}{(2l/u_x)} = \frac{2mu_x^2}{l}$$

$$F_1 = \frac{2mu_x^2}{l} + \frac{2mu_y^2}{l} + \frac{2mu_z^2}{l} = \frac{2m}{l} (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)$$

$$F_1 = \frac{2m}{l} u^2$$

για N-μόρια

$$F_N = \frac{2m}{l} (u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_N^2) = \frac{2mN}{l} \frac{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_N^2}{N}$$

$$F_N = \frac{2mN}{l} \overline{u^2} \text{ (όλα τα μόρια δεν έχουν την ίδια ταχύτητα)}$$

Μέση τιμή του τετραγώνου της ταχύτητας

Ο αριθμός των μορίων είναι πολύ μεγάλος και υπάρχει κατανομή ταχυτήτων

## Θεωρητικοί Νόμοι (3)

$$\text{Πίεση} = \frac{\text{Δύναμη}}{\text{Επιφάνεια}} = \frac{\frac{2mN\overline{u^2}}{l}}{6l^2} = \frac{mN\overline{u^2}}{3l^3}$$

$$V = l^3$$

$$P = \frac{1}{3} \frac{Nm\overline{u^2}}{V}$$

Νόμος Boyle

$$PV = \frac{1}{3} Nm\overline{u^2} = C_1 = f(T)$$

Εξάρτηση της ταχύτητας από την θερμοκρασία  
(θεωρητική επιβεβαίωση πειραματικής παρατήρησης)

Η πίεση είναι ευθέως ανάλογη με την μέση κινητική ενέργεια των μορίων

# Κινητική ενέργεια και θερμοκρασία

Δεύτερος Νόμος της Κινητικής Θεωρίας

$$T = k' \frac{\overline{mu^2}}{2}$$
$$\frac{P}{T} = \frac{2}{3k'} \frac{N}{V} \Rightarrow PV = kNT$$

Εξήγηση των εμπειρικών νόμων των αερίων

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow N = \frac{mN_A}{M}$$



## Θεωρητικοί Νόμοι (5)

Αντικατάσταση στον νόμο του Boyle

$$PV = kN_A T \frac{m}{M} = C_1$$

Άρα  $C_1 = f(T, m, M)$

$$\frac{V}{T} = \frac{kN_A m}{PM} = C_2 = f(m, M, P)$$

$$\frac{PV}{T} = \frac{kN_A m}{M} = C_3 = f(m, M)$$

$$\frac{PV}{nT} = R = kN_A$$

$k$  : σταθερά Boltzmann, σταθερά αερίων ανά μόριο  
 $= R/N_A = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

## Προβλέψεις της Θεωρίας (1)

A) για 1mol

$$PV_m = \frac{1}{3} N_A m \overline{u^2} = \frac{1}{3} M \overline{u^2}$$

$$PV_m = k N_A T = RT$$

$$\sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Μικρή διαφορά από την μέση ταχύτητα των μορίων – υπολογισμός από την μέτρηση της θερμοκρασίας

Π.χ.  $N_2$  στους  $27^\circ\text{C}$  (πλήρης επιβεβαίωση)

Ποία η θερμοκρασία ενός ακίνητου μορίου ?

$$\sqrt{\overline{u^2}} = 517.2 \text{ ms}^{-1}$$

## Προβλέψεις της Θεωρίας (2)

B) Μέση κινητική ενέργεια μεταφορικής κίνησης

Μέτρηση της κινητικής ενέργειας από την θερμοκρασία ? –  
δεν υπάρχει πειραματική μέθοδος για την επαλήθευση

$$E_{\mu} = N_A \overline{\varepsilon_{\mu}} = N_A \frac{\overline{mc^2}}{2} = \frac{3}{2} \frac{N_A mc^2}{3} = \frac{3}{2} RT$$

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_V = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{3}{2} RT \right) \right]_V = \frac{3}{2} R$$

Υπολογισμός από την θερμοχωρητικότητα

Επαλήθευση για He, Ne, Ar, Kr, ατμούς Hg – σημαντικές αποκλίσεις για τα υπόλοιπα αέρια (λόγω ύπαρξης και άλλων μορφών ενέργειας)

# Κατανομή μοριακών ταχυτήτων κατά Maxwell-Boltzmann (1)

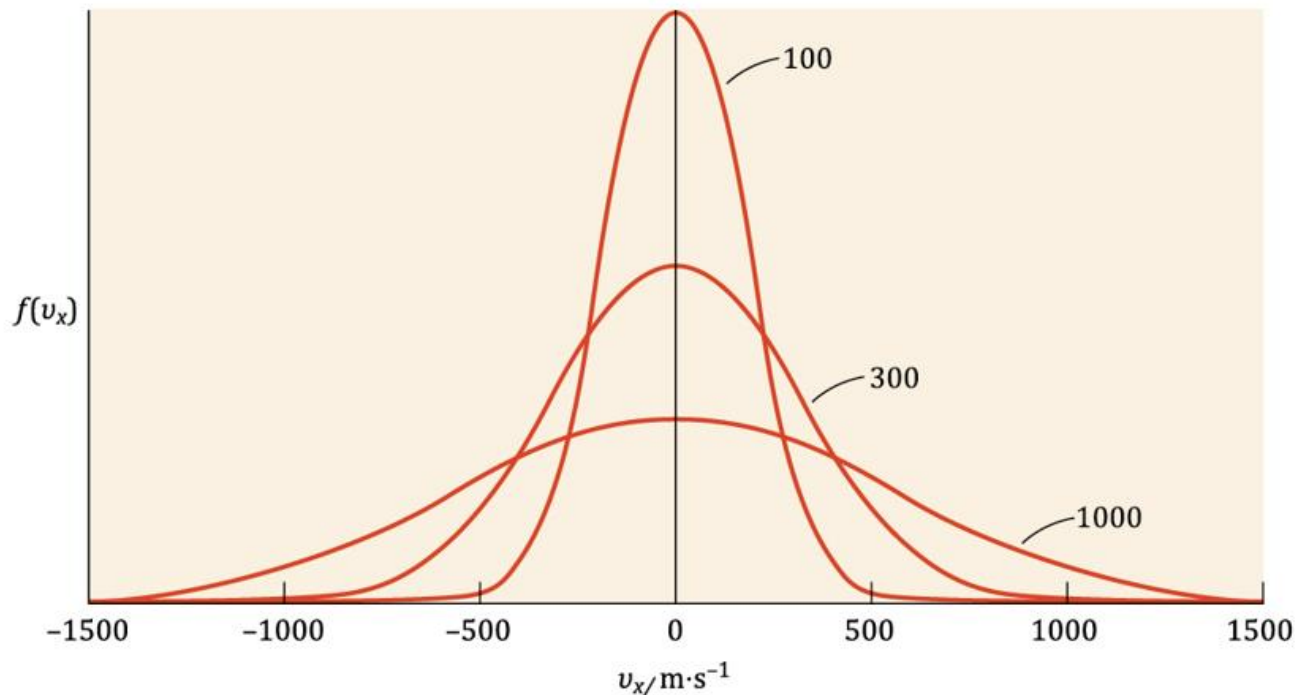
$C_v, C_p = f(\text{μέση ενέργεια μορίων}(T))$

Ταχύτητα : από 0 έως  $\infty$

Γνώση της κατανομής ταχυτήτων σε χημικές αντιδράσεις  $u_x, u_y, u_z$

Πιθανότητα Κατανομής

Για ταχύτητες  $u_x$  έως  $u_x + du_x$  :  $f(u_x) \cdot du_x$



## Κατανομή μοριακών ταχυτήτων κατά Maxwell-Boltzmann (2)

$$f(u_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{mu_x^2}{kT}}$$

Εξίσωση Maxwell-Boltzmann

$f(u_x)du_x$  (για  $u_x \rightarrow u_x + du_x$ )

(x/)  $N_A$  (προεκθετικός παράγοντας και εκθέτης) -  $m \rightarrow M$ ,  $k \rightarrow R$

$$f(c) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{Mc^2}{RT}} c^2$$

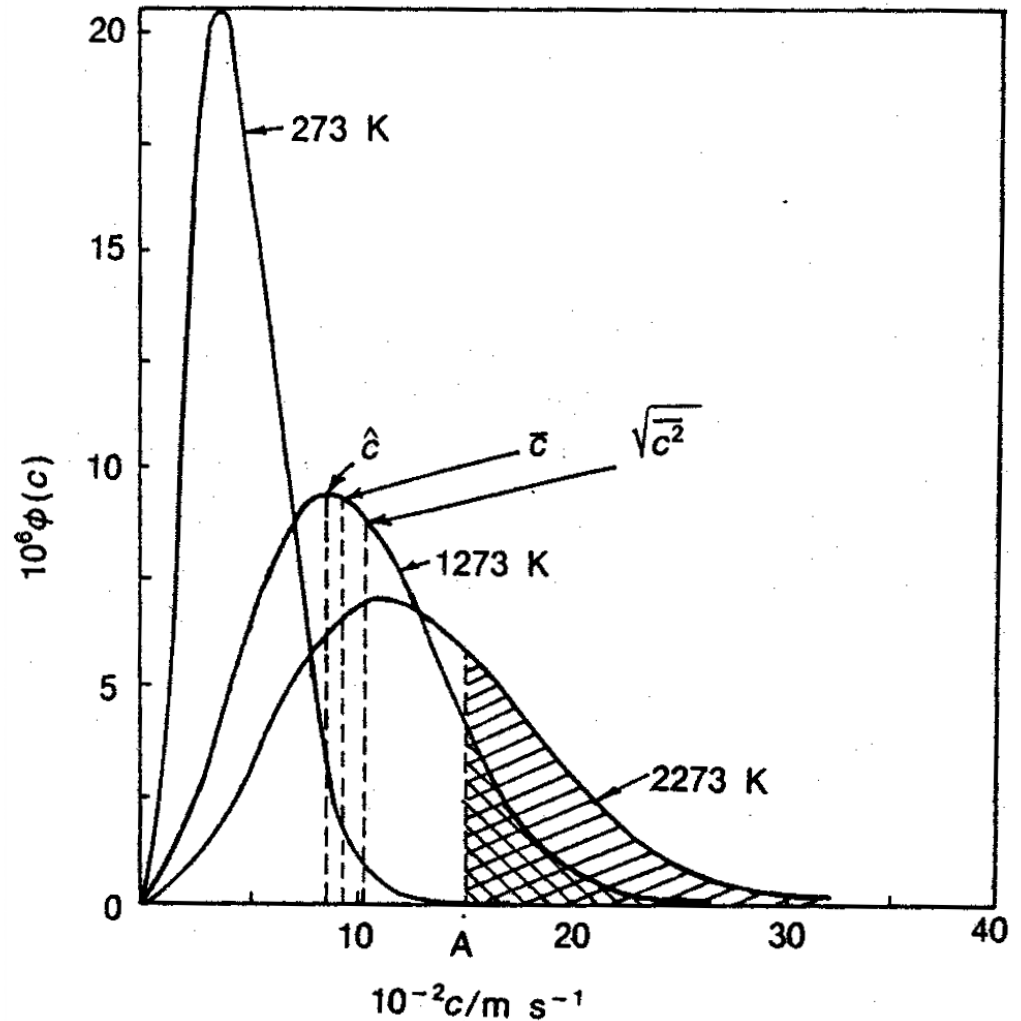
# Κατανομή μοριακών ταχυτήτων κατά Maxwell-Boltzmann (3)

$\bar{c}$  : μέση ταχύτητα

$\overline{c^2}$  : μέση τετραγωνική ταχύτητα

$\hat{c}$  : πιθανότερη ταχύτητα

$\sigma_c^2$  : διασπορά της κατανομής



A : ελάχιστη ταχύτητα μορίων για την αντίδραση μεταξύ των

# Κατανομή μοριακών ταχυτήτων κατά Maxwell-Boltzmann (4)

Μέση ταχύτητα μορίων

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Μέση τετραγωνική ταχύτητα μορίων (ταύτιση με το αποτέλεσμα της κινητικής θεωρίας)

$$\overline{c^2} = \int_0^{\infty} c^2 \varphi(c) dc = \frac{3RT}{M}$$

Πιθανότερη ταχύτητα μορίων (αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης – πρώτη παράγωγος = 0)

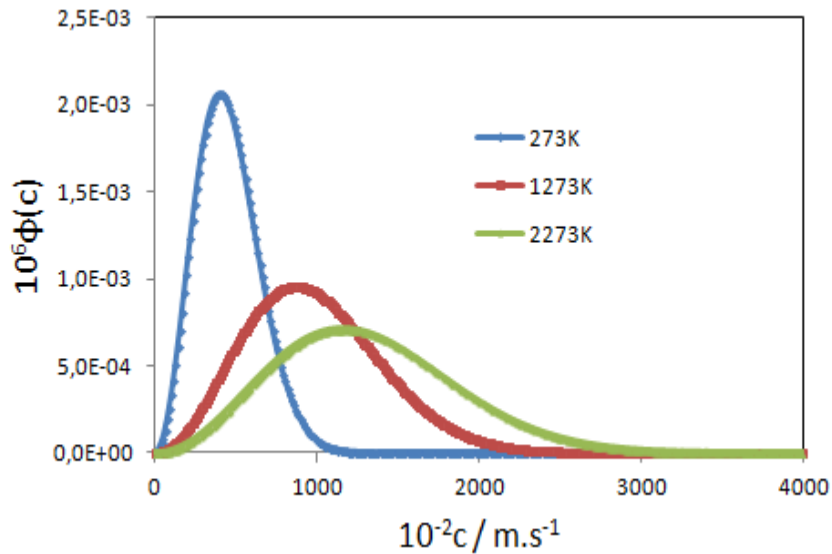
$$\hat{c} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$\bar{c} : \sqrt{\overline{c^2}} : \hat{c} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} : \sqrt{2} = 1 : 1.09 : 0.89$$

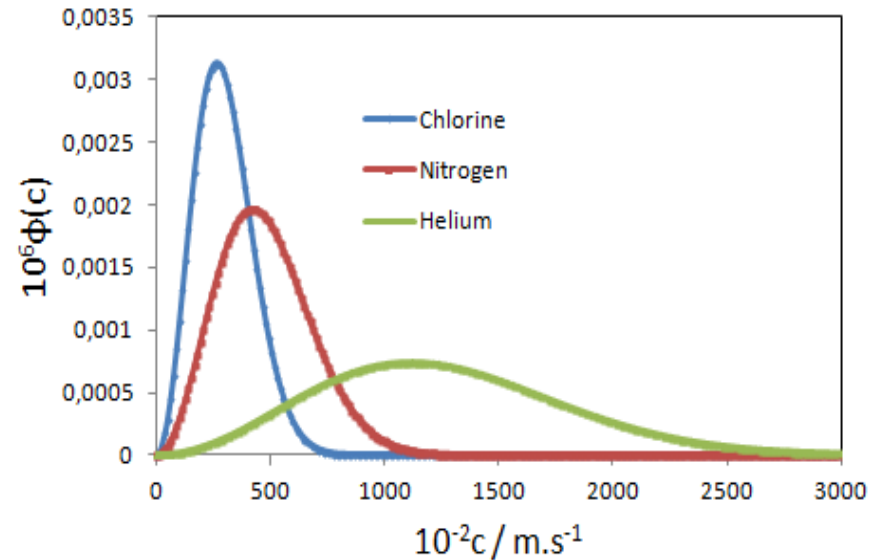
Η αναλογία των διαφόρων εκφράσεων της ταχύτητας είναι πάντα σταθερή

Εξάρτηση των ταχυτήτων από την θερμοκρασία και το μοριακό βάρος

# Κατανομή μοριακών ταχυτήτων κατά Maxwell-Boltzmann (5)



Επίδραση Θερμοκρασίας



Επίδραση Μοριακού Βάρους

$\text{Cl}_2 : 71, \text{N}_2 : 28, \text{He} : 4$

Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα και διευρύνει την κατανομή της  
Η αύξηση του μοριακού βάρους μειώνει την ταχύτητα και μειώνει το εύρος της κατανομής της



# Κατανομή μοριακών ταχυτήτων κατά Maxwell-Boltzmann (6)

Διασπορά της κατανομής  
(αυξάνει με τη θερμοκρασία - πιο  
ευρεία κατανομή,  
μειώνεται με το MB, πιο στενή  
κατανομή)

Το κλάσμα για  $C > C_1$  δίνεται  
από το εμβαδό της  
καμπύλης από  $C_1$  έως  $\infty$

$$\sigma_c^2 = \int_0^{\infty} (c - \bar{c})^2 \varphi(c) dc$$

$$\sigma_c^2 = \overline{c^2} - \bar{c}^2 = \frac{3RT}{M} - \frac{8RT}{\pi M} = 0.45 \frac{RT}{M}$$

$$\frac{N_{C \gg A}}{N} = \int_A^{\infty} \varphi(c) dc$$

$$E_{2273K} > E_{1273K}$$

# Συχνότητα Συγκρούσεων (1)

Υπολογισμός μέσου αριθμού συγκρούσεων (ανά s και ανά m<sup>2</sup>)

Συχνότητα συγκρούσεων, Z

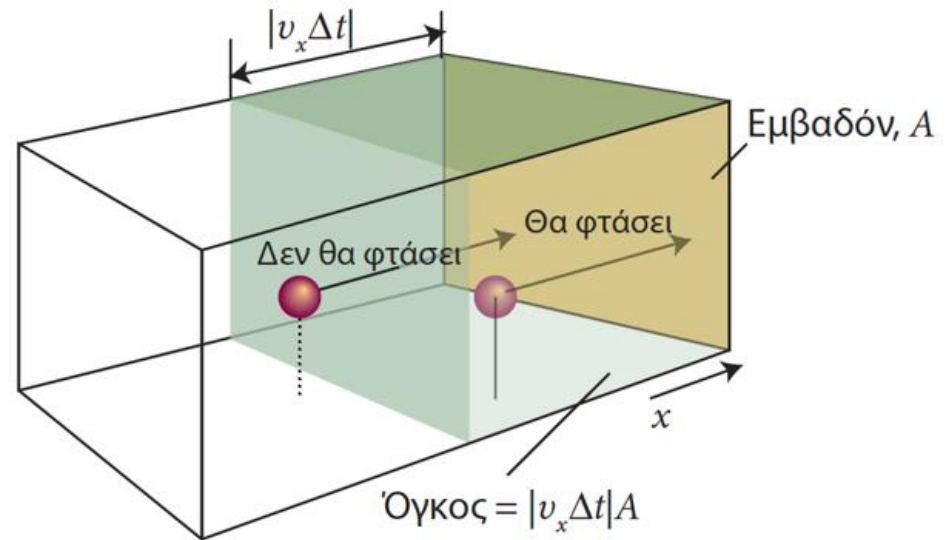
$$\text{Όγκος} = 1 * \bar{u}_y$$

$$Z = N^* \bar{u}_y$$

$$\bar{u}_y (0 \text{ έως } \infty) = \int_0^{\infty} u_y \varphi(u_y) du_y = \frac{1}{4} \bar{c}$$

$$Z = \frac{1}{4} N^* \bar{c} \quad (1 \text{ διεύθυνση})$$

$$Z = \frac{1}{2} N^* \bar{c} \quad (2 \text{ διευθύνσεις})$$



Χρησιμότητα :

A) υπολογισμός αριθμού μορίων σε μοριακή δέσμη

B) ταχύτητα προσρόφησης

Γ) αντιδράσεις αερίων σε στερεούς καταλύτες

## Συχνότητα Συγκρούσεων (2)

Πειραματικά μεγέθη για τον υπολογισμό του  $Z$  :  $N^*$  (P, T),  $M$

$$PV = NkT \Rightarrow P = \left( \frac{N}{V} \right) kT = N^* kT$$

$$N^* = \frac{P}{kT} \quad \bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$Z = \frac{1}{4} N^* \bar{c} = \frac{1}{4} \frac{P}{kT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = P \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M kT}}$$

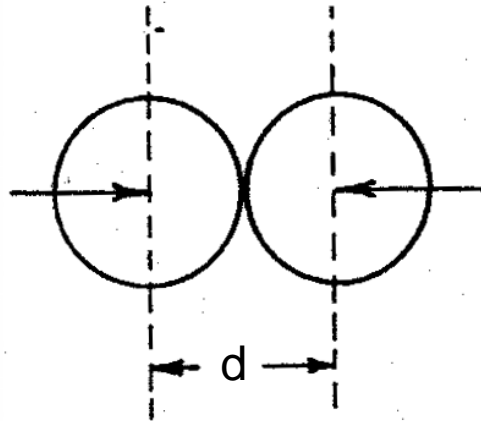
# Συχνότητες συγκρούσεων μορίων (1)

Συχνότητα συγκρούσεων σε ομογενή φάση =  $f$  (μεταξύ των μορίων συγκρούσεις)

$$Z = f(N^*, c, d)$$

Πυκνότητα μορίων του αερίου,  $N^* = (N/V)$

Θεωρούμε τα μόρια ως σκληρές, άκαμπτες σφαίρες διαμέτρου  $d$



$d$  : διάμετρος σύγκρουσης (απόσταση των κέντρων των μορίων στο σημείο της πλησιέστερης επαφής - κρούση)

## Συχνότητες συγκρούσεων μορίων (2)

Ενεργός διατομή σύγκρουσης

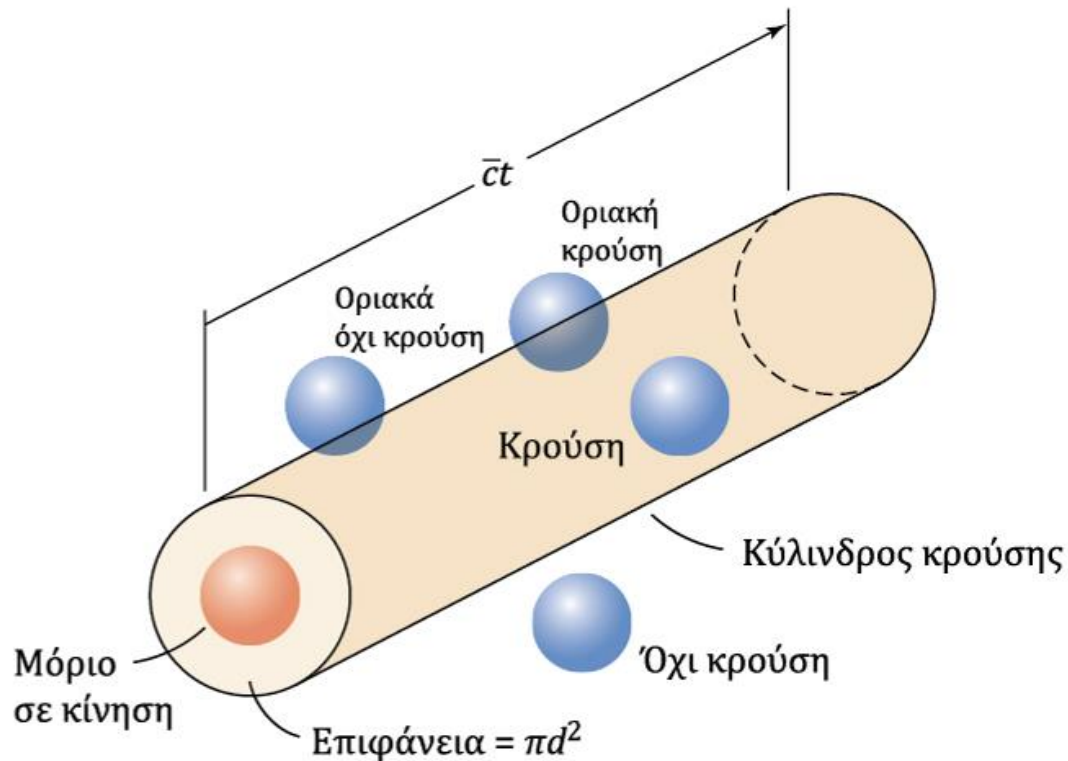
$$\pi d^2$$

Όγκος σάρωσης ανά  $s$

$$\pi d^2 \bar{c}$$

Αριθμός συγκρούσεων ανά μόριο ανά  $s$

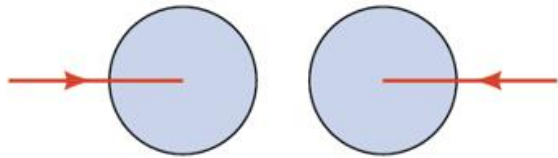
$$\pi d^2 \bar{c} N^*$$



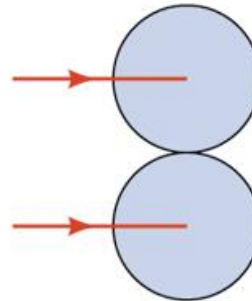
## Συχνότητες συγκρούσεων μορίων (3)

Κίνηση και των υπολοίπων μορίων

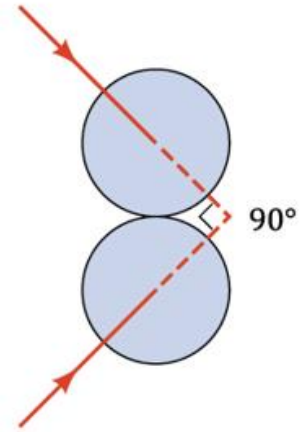
Σχετική ταχύτητα συγκρουόμενων μορίων (από 0 έως 2\*μέση ταχύτητα)



(α)



(β)



(γ)

Σχετική  
ταχύτητα

$$2\bar{c}$$

$$0$$

$$\sqrt{2}\bar{c}$$

## Συχνότητες συγκρούσεων μορίων (4)

$$\bar{c} \rightarrow \bar{c}\sqrt{2} \quad \text{Μέση σχετική ταχύτητα}$$
$$Z_A = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{c} N^* \quad (\text{s}^{-1})$$

Αριθμός συγκρούσεων ανά s όλων των μορίων ανά  $\text{m}^3$  :

πολλαπλασιάζουμε το  $Z_A$  επί  $N^*$  και διαιρούμε με το 2 (διότι σε κάθε σύγκρουση χρειάζονται δύο μόρια)

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 \bar{c} (N^*)^2 \quad (\text{s}^{-1})$$

## Συχνότητες συγκρούσεων μορίων (5)

Εάν πρόκειται για ανόμοια μόρια τα  $Z_{AA}$  και  $Z_{BB}$  δεν λαμβάνονται υπόψη  
(συχνότητα διμοριακών συγκρούσεων)

$$Z_{AB} = Z_{\text{ολικ.}} - Z_{AA} - Z_{BB}$$
$$d \rightarrow \frac{d_A + d_B}{2}$$
$$\bar{c}\sqrt{2} \rightarrow \sqrt{c_A^2 + c_B^2}$$

$\mu_M$  : ανηγμένη γραμμομοριακή μάζα

$$\sqrt{c_A^2 + c_B^2} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A} + \frac{8RT}{\pi M_B}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \frac{1}{\mu_M}}$$
$$Z_{AB} = \pi \left( \frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_M}} N_A^* N_B^*$$

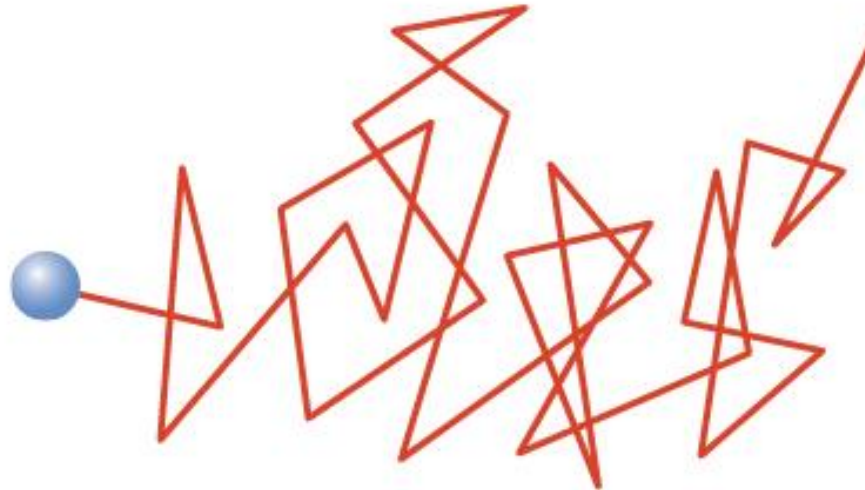


# Μέση ελεύθερη διαδρομή (1)

Πειραματικός προσδιορισμός του  $\sigma$  - φαινόμενα μεταφοράς

**Μέση ελεύθερη διαδρομή** : απόσταση ανάμεσα σε διαδοχικές συγκρούσεις  
(μεταφορά της ιδιότητας πριν την σύγκρουση)

$Z_A$  : συχνότητα συγκρούσεων  $\rightarrow 1/Z_A$  : μέσος χρόνος ανάμεσα σε δύο διαδοχικές συγκρούσεις



## Μέση ελεύθερη διαδρομή (2)

$$Z_A, Z_{AA}, Z_{AB} = f(N^*, \bar{c}, d)$$

$$(N^*, \bar{c}) \leftarrow P, T, M$$

$\lambda$  = (μέση ταχύτητα) x (μέσος χρόνος μεταξύ δύο κρούσεων)

$$\lambda = \bar{c} \left( \frac{1}{Z_A} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N^*}$$

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P} = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 P N_A}$$

$d \ll \lambda$  : μέγεθος μορίων αμελητέο σε σύγκριση με την μεταξύ των απόσταση

# Κινητική θεωρία των Φαινομένων Μεταφοράς (1)

A) ΔΙΑΧΥΣΗ (πειραματικά με  
ραδιοϊσότοπα ή αυτοδιάχυση)

A' Νόμος **Fick**

$$J = -D \frac{\theta c}{\theta x}$$

$$D = \frac{1}{2} l \bar{c} = \left( \frac{kT}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{m^{1/2} \sigma^2 P} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

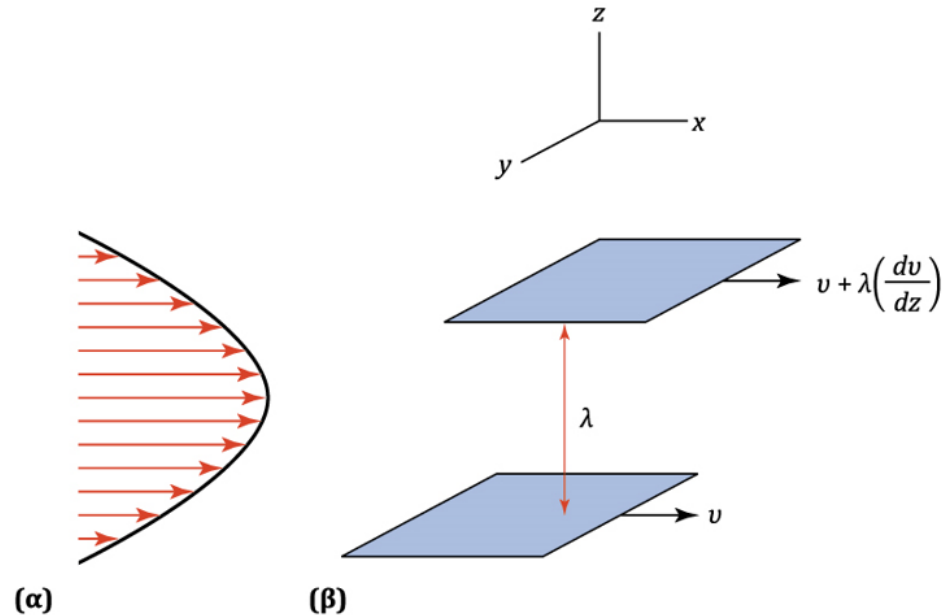
B) ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ –  
επαληθεύεται πειραματικά  
εκτός από τις χαμηλές πιέσεις

$$J = -k_T \frac{\theta T}{\theta x}$$

$$k_T = \frac{1}{2} \frac{N^*}{N_A} c_V \bar{c} l = \frac{c_V \bar{c}}{2\sqrt{2} N_A \pi \sigma^2} \neq f(P)$$

## Κινητική θεωρία των Φαινομένων Μεταφοράς (2)

### Γ) ΙΞΩΔΕΣ (για αέρια) – Νόμος NEWTON



$du/dz$ : βάθμωση ταχύτητας

Ανάπτυξη μιας δύναμης έλξης ή τριβής ανάμεσα στα γειτονικά στρώματα η οποία αποδίδεται στο φαινόμενο του ιξώδους

Εφαρμογή εξωτερικής δύναμης για την διατήρηση της βάθμωσης της ταχύτητας

# Ιξώδες αερίων

Η δύναμη είναι ευθέως ανάλογη

A) της επιφανείας του στρώματος A  
και

B) της βάθμωσης της ταχύτητας

$$F_x = -n \frac{\theta u_x}{\theta z}$$

$$n = \frac{1}{2} N^* \bar{m} \bar{c} l = \frac{1}{2} \rho \bar{c} l = \frac{\sqrt{\frac{kmT}{\pi^3}}}{\sigma^2}$$

$$n \neq f(P, \rho)$$

Το ιξώδες αυξάνει με την θερμοκρασία, μη-γραμμική εξάρτηση ( $T^{1/2}$ )

Εξήγηση της ανεξαρτησίας από την πίεση και την πυκνότητα του αερίου : διπλασιασμός της πίεσης → διπλασιασμό φορέων ανά μονάδα όγκου – υποδιπλασιασμός της μέσης ελεύθερης διαδρομής (μεταφορά ορμής στην μισή απόσταση της προηγούμενης)

ΠΡΟΣΟΧΗ: για τα υγρά είναι διαφορετική η εξάρτηση από την θερμοκρασία

# Νόμοι Διάχυσης και Έκχυσης του Graham (1)

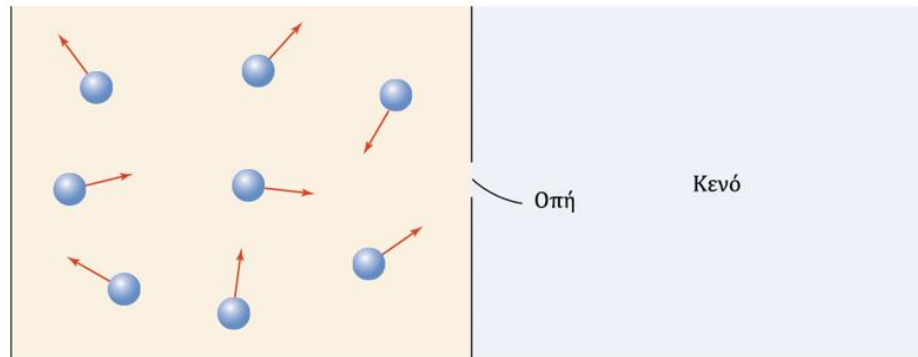
Διάχυση αερίου: απόδειξη μοριακή κίνησης – διασπορά της μυρωδιάς ενός αρώματος

Πλήρης ανάμειξη δύο αερίων όταν έρθουν σε επαφή

Έκχυση: μεταφορά ενός αερίου από περιοχή υψηλής πίεσης σε περιοχή χαμηλής πίεσης μέσω οπών σε πορώδες ή 'αδιαπέραστο' τοίχωμα

Απαραίτητη προϋπόθεση για την έκχυση: η μέση ελεύθερη διαδρομή να είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με την διάμετρο της οπής

Αριθμός των μορίων που διέρχονται είναι ίσος με τον αριθμό των μορίων που συγκρούονται με μια επιφάνεια του τοιχώματος με μέγεθος ίσο με το εμβαδό της οπής



## Νόμοι Διάχυσης και Έκχυσης του Graham (2)

Διάχυση: μαζική ροή

Έκχυση: μοριακή ροή

Ταχύτητα εκχύσεως αερίων (effusion)  
(εξαρτάται από P και T)

Αέριο σε P, T

A : εμβαδό επιφάνειας

π.χ. H<sub>2</sub>, He

Ταχύτητα εκχύσεως,  $Z_A = Z \cdot A$

$$Z_A = ZA = AP \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M kT}} \sim \sqrt{\frac{1}{M}}$$

Για δύο αέρια στις ίδιες συνθήκες

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Εφαρμογή της έκχυσης: διαχωρισμός των ισοτόπων <sup>235</sup>U και <sup>238</sup>U

Σχετική αφθονία: 0.72% και 99.28% αντίστοιχα – μόνο το <sup>235</sup>U είναι σχάσιμο υλικό

Μετατροπή σε εξαφθοριούχο ουράνιο & Διαχωρισμός μέσω διαδοχικών σταδίων έκχυσης διαχωρίζονται,

το <sup>238</sup>UF<sub>6</sub> είναι βαρύτερο από το <sup>235</sup>UF<sub>6</sub>

Ρυθμός φωτοσύνθεσης – μόρια διοξειδίου του άνθρακα

# Ισοκατανομή της ενέργειας

## Βαθμοί ελευθερίας

Διάμετρος Πυρήνα Ατόμου :  $\sim 10^{-15}\text{m}$

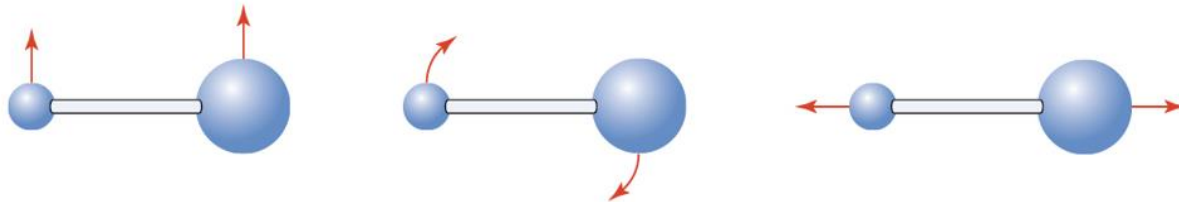
Διάμετρος Ατόμου :  $\sim 10^{-10}\text{m}$

Για ένα άτομο χρειάζονται 3 συντεταγμένες στον χώρο για την περιγραφή της κίνησης του – 3 βαθμοί ελευθερίας (β.ε.)

Για μόριο με  $n$ -άτομα :  $3n$  συντεταγμένες – Αριθμός Βαθμών Ελευθερίας του Μορίου

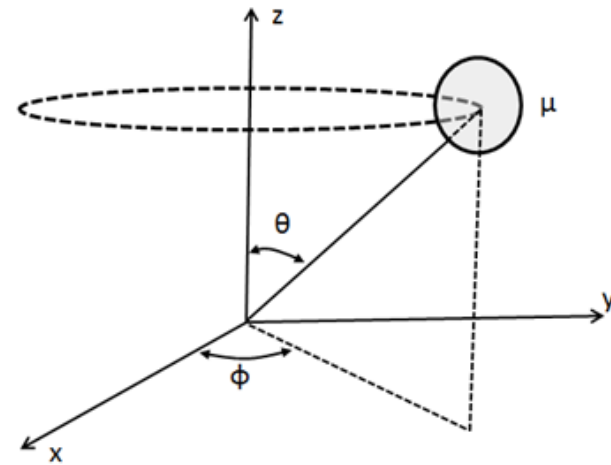
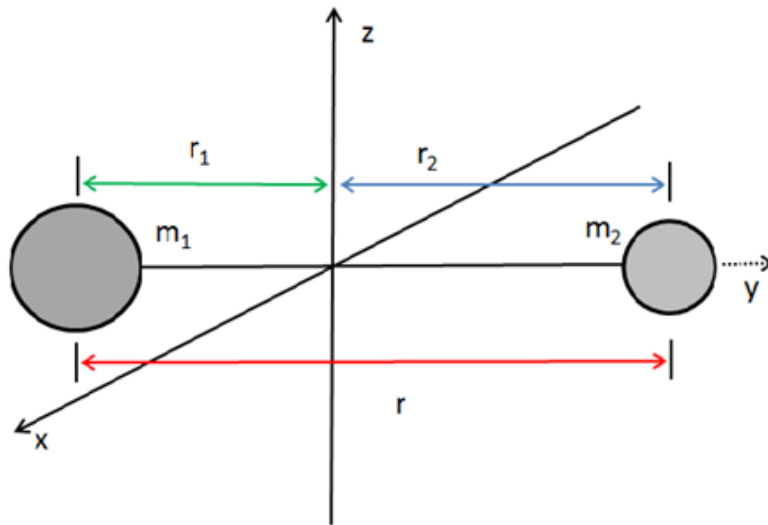
Κίνηση του κέντρου βάρους του μορίου : **3 β.ε.**

Βαθμοί Ελευθερίας υπόλοιπων κινήσεων (εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας) :  **$3n-3$**   
(αποδίδονται σε περιστροφικές κινήσεις και σε δονήσεις)





# Βαθμοί Ελευθερίας Περιστροφής (1)



Διατομικό Μόριο :

2 β.ε. περιστροφής, CO, H<sub>2</sub>, HCl, N<sub>2</sub>

Πρότυπο Αλτήρα

**Ροπή αδράνειας : I**

Για το κέντρο μάζας :  $m_1 r_1 = m_2 r_2$

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2$$

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2$$

$$\text{Ανηγγμένη μάζα, } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

## Βαθμοί Ελευθερίας Περιστροφής (2)

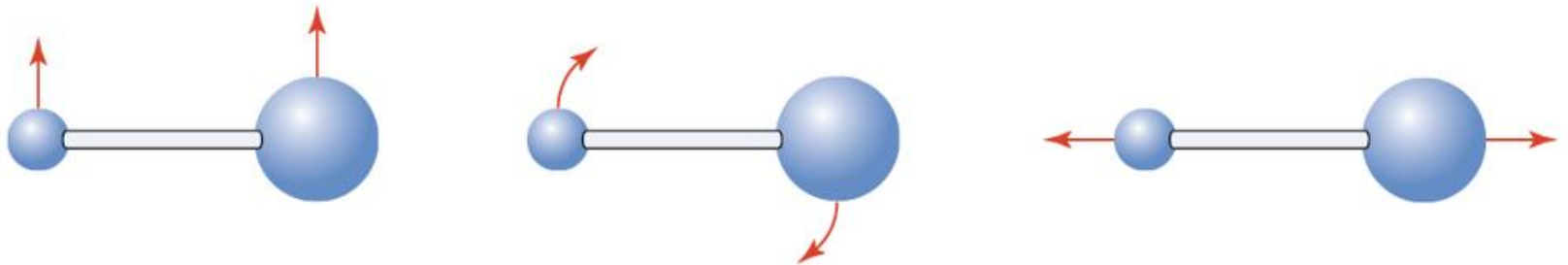
Δύο συντεταγμένες είναι αρκετές για την περιγραφή (πολικές συντεταγμένες)

Το ίδιο ισχύει για τα τριατομικά γραμμικά μόρια, π.χ.  $\text{CO}_2$

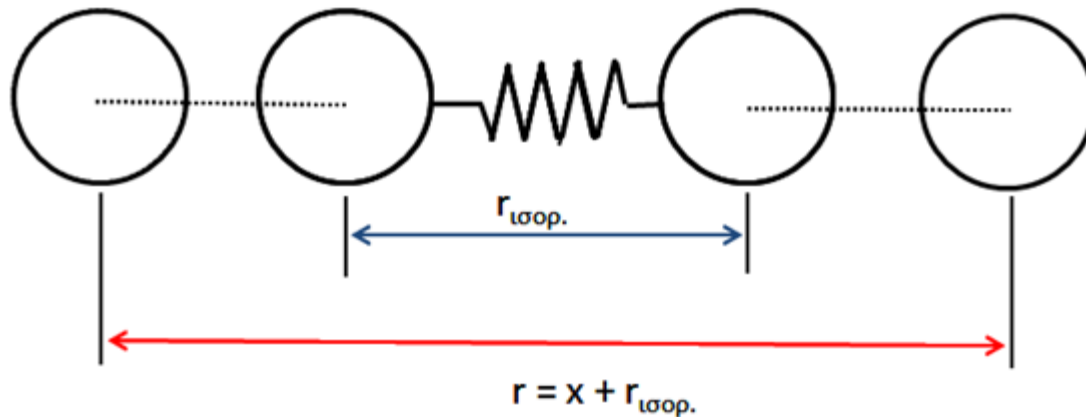
Για τα μη-γραμμικά, π.χ.  $\text{H}_2\text{O}$  : 3 β.ε. περιστροφής

### Βαθμοί Ελευθερίας Περιστροφής

- |    |                                  |   |
|----|----------------------------------|---|
| 1. | Μονοατομικά                      | 0 |
| 2. | Διατομικά – Γραμμικά Πολυατομικά | 2 |
| 3. | Μη-γραμμικά Πολυατομικά          | 3 |



## Βαθμοί Ελευθερίας Δόνησης (1)



Γραμμικό (3n-5) β.ε και Μη-γραμμικό (3n-6) β.ε.  
Πρότυπο Αρμονικού Ταλαντωτή

$$\mathbf{x} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_{ισορ.}$$

Δύναμη επαναφοράς αντίθετη στην μετατόπιση

Νόμος Hooke :  $\mathbf{F} = -\mathbf{k}\mathbf{x}$

Ολική Ενέργεια = Κινητική Ενέργεια + Δυναμική Ενέργεια

## Βαθμοί Ελευθερίας Δόνησης (2)

$$F = -\frac{dU}{dx}$$

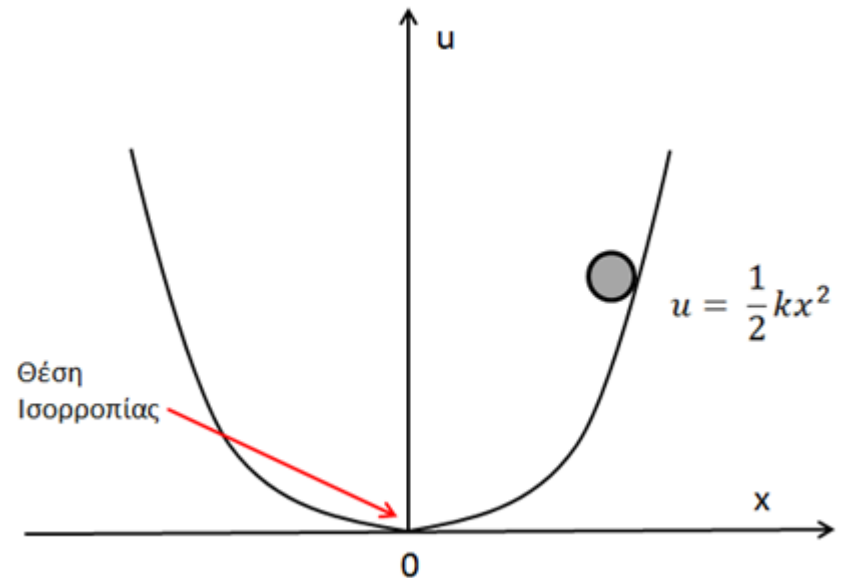
$U(x)$  : Δυναμική Ενέργεια

$$\frac{dU}{dx} = kx$$

$$U = \frac{1}{2}kx^2 + I$$

$$U = \frac{1}{2}kx^2 \text{ (για } x = 0, U = 0 \text{ και } I = 0)$$

$$E = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}\mu u^2$$

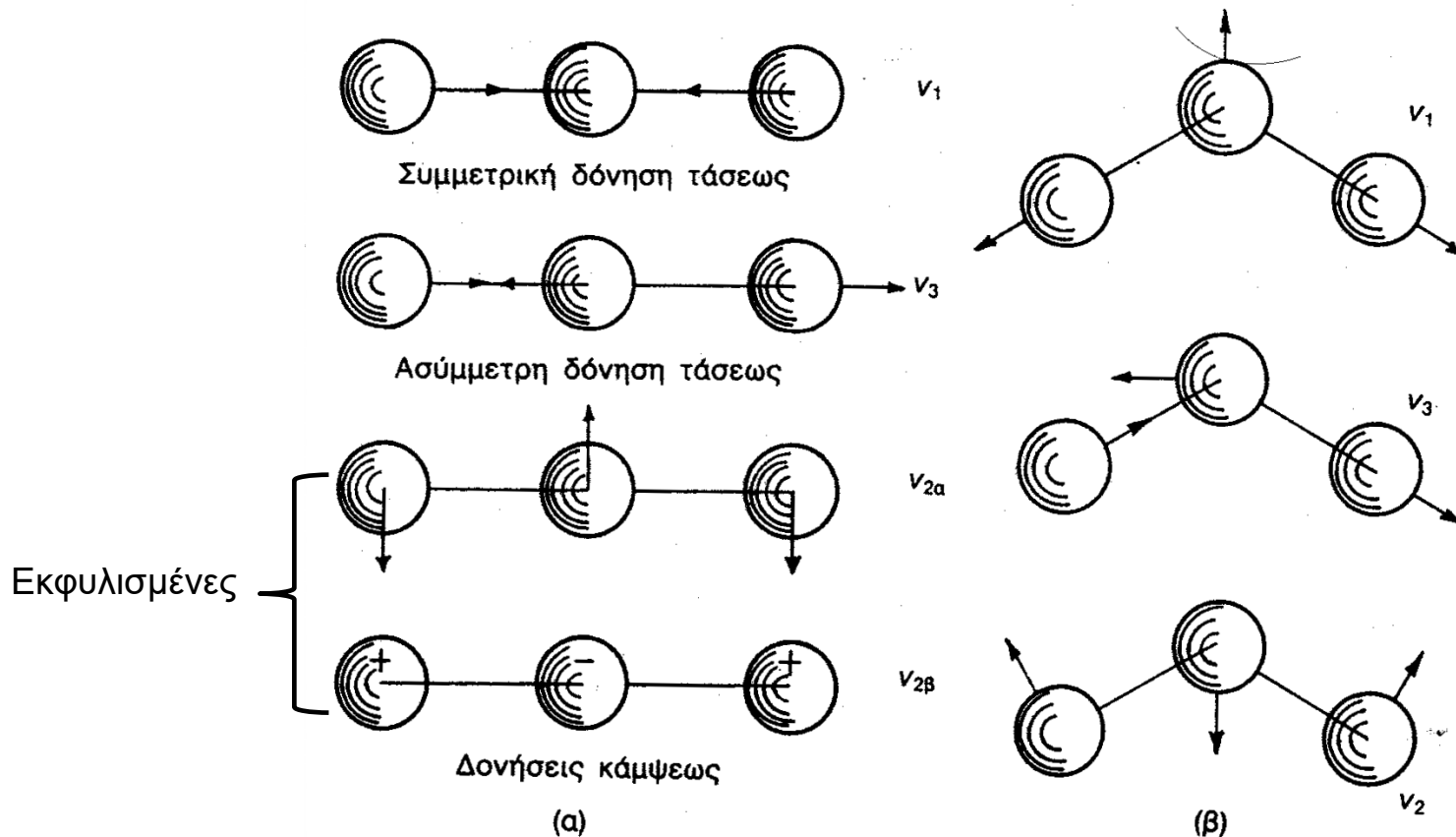


# Πολύπλοκες δονήσεις σε πολυατομικό μόριο (1)

Ανάλυση σύνθετης δόνησης σε απλές δονήσεις (κανονικές μορφές δόνησης)

Δονήσεις τάσεων (μεταβολή μήκους)

Δονήσεις κάμψεων (μεταβολή γωνίας)



## Πολύπλοκες δονήσεις σε πολυατομικό μόριο (2)

Εκφυλισμένες Δονήσεις : δονήσεις με την ίδια Συχνότητα

Γραμμικά μόρια :  $3n-5$  β.ε. Δόνησης

Μη-γραμμικά μόρια :  $3n-6$  β.ε. Δόνησης

Πραγματικά Μόρια

Παραμορφωμένες δονήσεις λόγω

α) Επίδρασης φυγοκέντρου δύναμης και

β) Μη-αρμονικότητας στις δονήσεις

# Αρχή Ισοκατανομής της Ενέργειας

Ενέργεια ανά βαθμό ελευθερίας μεταφορικής κίνησης:  $\frac{1}{2}(RT)$

Ενέργεια ανά βαθμό ελευθερίας περιστροφικής κίνησης:  $\frac{1}{2}(RT)$

Ενέργεια ανά βαθμό ελευθερίας δόνησης:  $RT$  (διπλάσια : λόγω δυναμικής και κινητικής ενέργειας)

Ολική Ενέργεια,  $E$  (άθροισμα των επιμέρους μορφών ενέργειας)

$$E = E_{\text{μετ.}} + E_{\text{περιστρ.}} + E_{\text{δόν.}}$$

$$E = (\beta.\epsilon. - \mu.\kappa) \frac{1}{2} RT + (\beta.\epsilon. - \pi.\kappa) \frac{1}{2} RT + (\beta.\epsilon. - \delta\omicron\nu.) RT$$

Αριθμός ατόμων στο μόριο	Ολικός αριθμός β.ε.	β.ε – μ.κ.	β.ε.- π.κ	β.ε. – δόνησης	Ολική ενέργεια ανά mol	$C_V$ ανά mol
1	3	3	0	0	$3/2(RT)$	$3/2(R)$
2	6	3	2	1	$7/2(RT)$	$7/2(R)$
3(γρ.)	9	3	2	4	$13/2(RT)$	$13/2(R)$
3(μ-γρ)	9	3	3	3	$6RT$	$6R$
n(γρ.)	3n	3	2	3n-5	$(3n-5/2)RT$	$(3n-5/2)R$
n(μ-γρ.)	3n	3	3	3n-6	$(3n-3)RT$	$(3n-3)R$



# Θερμοχωρητικότητα

Η ειδική θερμότητα μιας ένωσης είναι η ενέργεια που απαιτείται για την αύξηση της θερμοκρασίας 1g της κατά 1°C ή 1 K

Θερμοχωρητικότητα: ενέργεια που απαιτείται για την αύξηση μιας ορισμένης ποσότητας μιας ένωσης κατά 1K

Δίνεται από το γινόμενο της ειδικής θερμότητας επί την μάζα της ένωσης σε g και μετριέται σε joules ανά kelvin

Ορίζεται ως

$$C = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

Εξαρτάται από τον τρόπο που γίνεται η θέρμανση ορισμένης ποσότητας αερίου υπό σταθερό όγκο ή υπό σταθερή πίεση

Σε σταθερή πίεση το αέριο θα διασταλεί

# Θερμοχωρητικότητα

Για την θερμοχωρητικότητα σε σταθερό όγκο:

$$C_V = \left( \frac{\theta U}{\theta T} \right)_V$$

Γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα,  $\bar{C} = \frac{C}{n}$

Ειδική θερμότητα, γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα: εντατικές ιδιότητες

Θερμοχωρητικότητα: εκτατική ιδιότητα

Για ένα μονοατομικό αέριο:

$$\bar{C}_V = \left[ \frac{\theta \left( \frac{3}{2} RT \right)}{\theta T} \right]_V = \frac{3}{2} R = 12.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Για ένα διατομικό αέριο:

$$\bar{C}_V = \left[ \frac{\theta \left( \frac{7}{2} RT \right)}{\theta T} \right]_V = \frac{7}{2} R = 29.10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

# Ανωμαλία Θερμοχωρητικοτήτων

Διατομικά Αέρια  $C_v = (7/2)R$  (θεωρητική πρόβλεψη)

Διαφορετική για τα διάφορα αέρια

Αυξάνεται με την θερμοκρασία – ασυνεχής μεταβολή

Σε συνήθη θερμοκρασία,  $C_v = (5/2)R$

Κβαντική θεωρία (ασυνεχής τρόπος πρόσληψης ενέργειας)

Κβάντα ενέργειας (κβάντα μ.κ. < κβάντα π.κ. << κβάντα δόνησης)

Διατομικά Αέρια - Θερμοχωρητικότητα

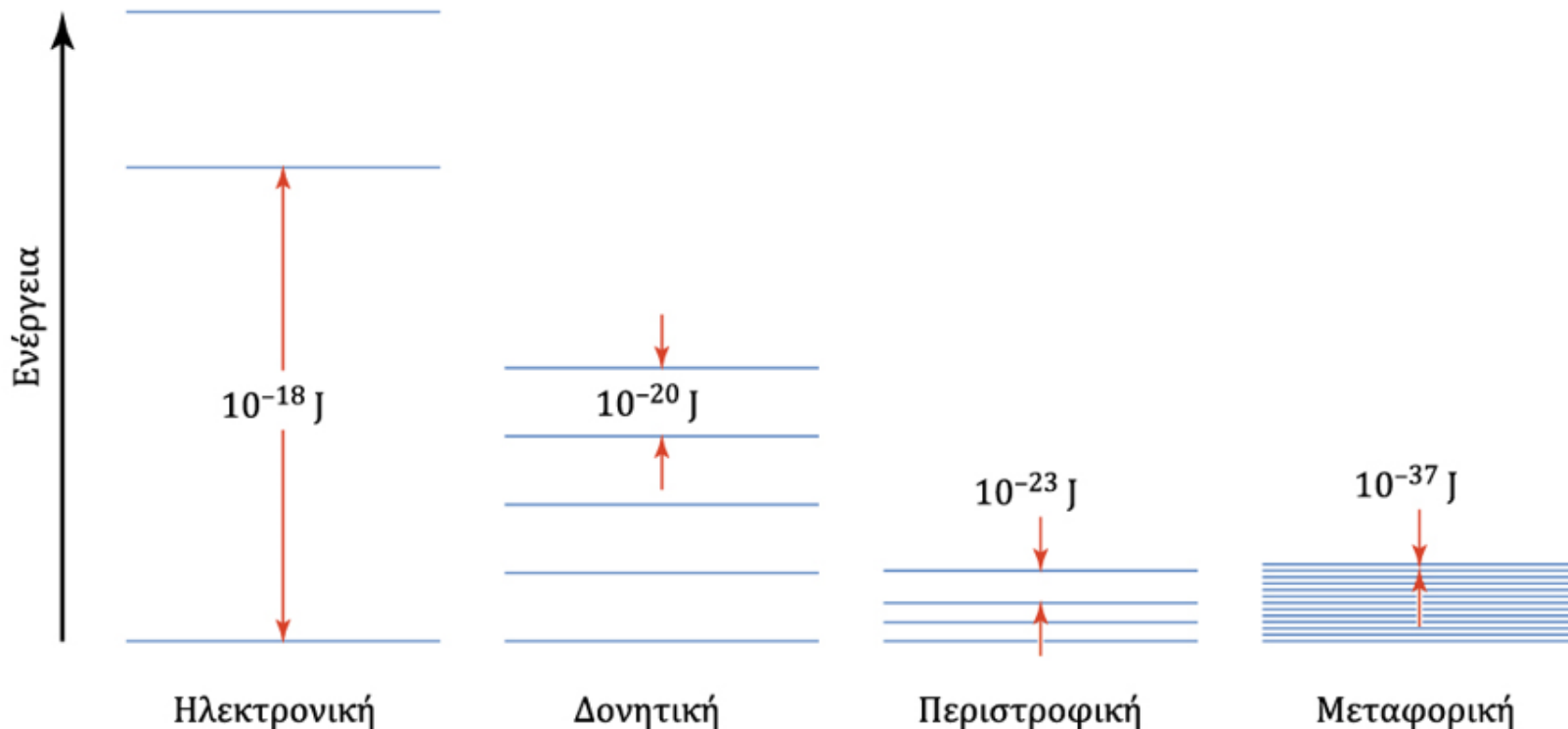
Χαμηλή θερμοκρασία :  $(3/2)R$

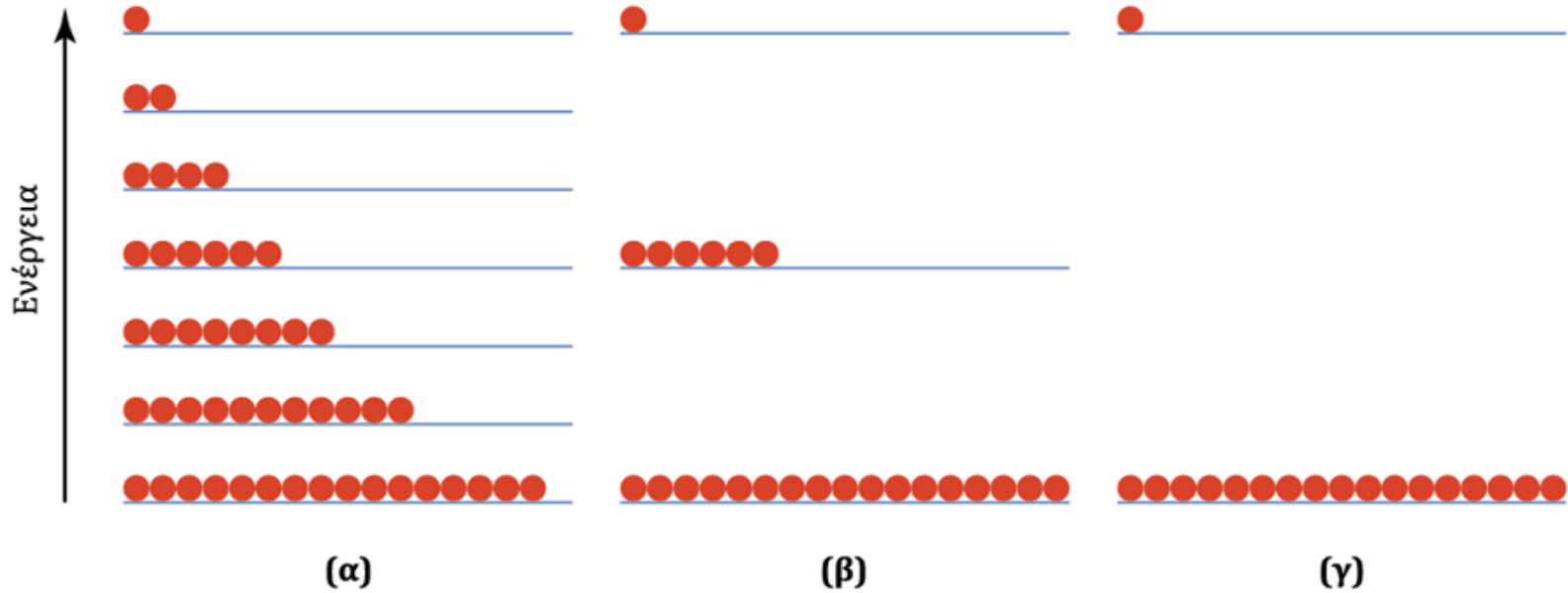
Συνήθη θερμοκρασία :  $(5/2)R$

Υψηλή θερμοκρασία :  $(7/2)R$

Προσεγγιστικές αποστάσεις ενεργειακών επιπέδων που σχετίζονται με

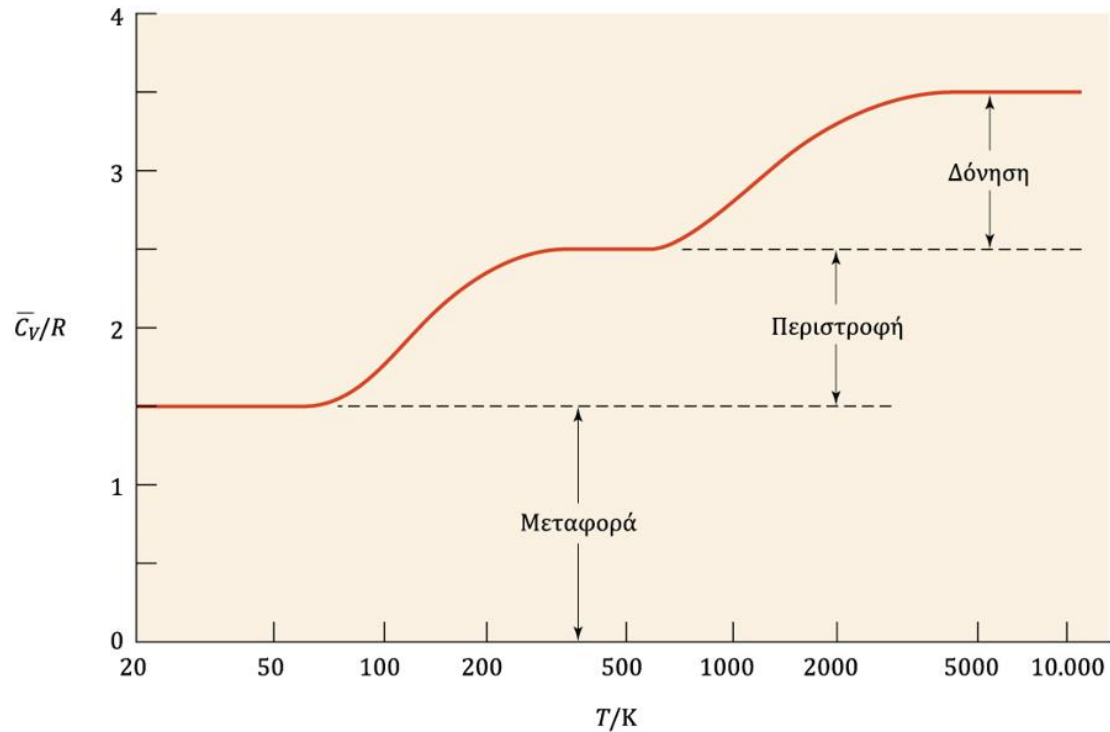
- μεταφορικές
- περιστροφικές
- δονητικές και
- ηλεκτρονιακές κινήσεις





Σχηματική απεικόνιση του νόμου κατανομής του Boltzmann σε ορισμένη πεπερασμένη θερμοκρασία για τρεις διαφορετικούς τύπους ενεργειακών επιπέδων

Εάν η ενεργειακή απόσταση είναι μεγάλη σε σύγκριση με τον όρο  $k_B T$ , τα μόρια θα συσσωρευθούν στο χαμηλότερο επίπεδο ενέργειας



Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα ενός ιδανικού διατομικού μορίου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία

Σε θερμοκρασία δωματίου μόνο η μεταφορική και η περιστροφική κίνηση συνεισφέρουν στην θερμοχωρητικότητα

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες συνεισφέρουν και οι δονήσεις, ενώ οι ηλεκτρονιακές κινήσεις συνεισφέρουν σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες