



Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

Εργαστήριο Φυσικοχημείας Ι

ΧΗΜ-311

Γ' εξάμηνο 2024-25

Ιδανικά αέρια

Κινητική Θεωρία των Αερίων

(Εργαστηριακή άσκηση Α5)

Υπεύθυνοι Εργαστηρίου

Νικόλαος Στρατηγάκης

Βασίλειος Παπαδημητρίου

Ταξιάρχης Στεργιαννάκος

Αντικείμενο

Μελέτη κατανομής ταχυτήτων και ενεργειών σε ιδανικό αέριο (προσομοίωση)

Πειραματική διάταξη – Μετρήσεις

Προσομοίωση ιδανικού αερίου με μικρά υάλινα σφαιρίδια (hard spheres)

Προσδιορισμός πληθυσμιακών κατανομών ταχύτητας

Θεωρητικό υπόβαθρο

Κινητική θεωρία αερίων

Κατανομή ταχυτήτων και ενεργειών σε ιδανικό αέριο (Maxwell-Boltzmann)

Στατιστική θερμοδυναμική

Βιβλιογραφία : AtΦΧ – Φυσικοχημεία (Atkins, de Paula, Keeler), Κεφ. 1, 13

EG – Γενική Χημεία (Ebbing, Gammon), Κεφ. 5

CHEM3 – ΧΗΜΕΙΑ³, Κεφ.8

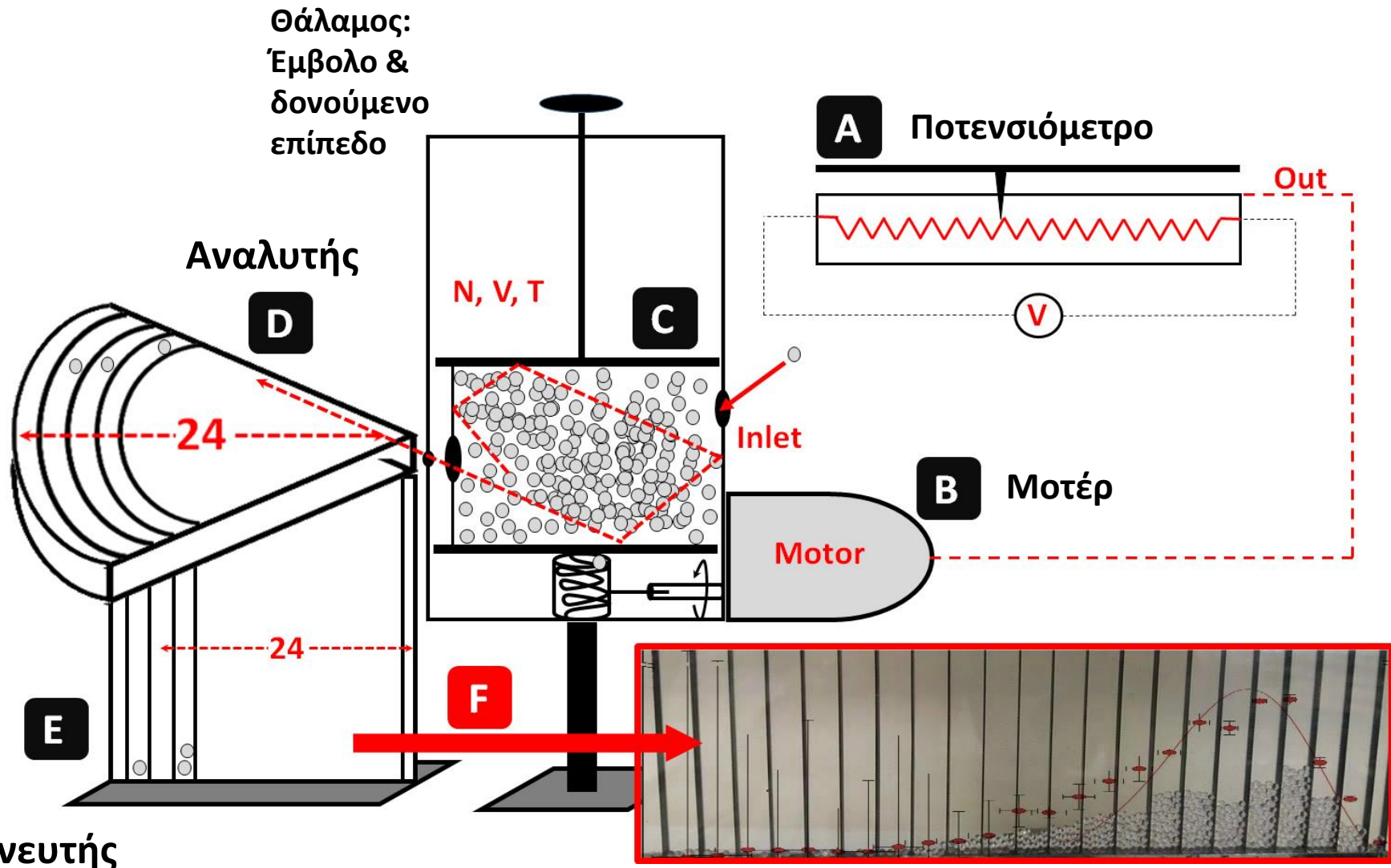
Άσκηση Α6 : Κατανομή Ταχυτήτων κατα Maxwell

Πειραματική διάταξη



Άσκηση A6 : Κατανομή Ταχυτήτων κατα Maxwell

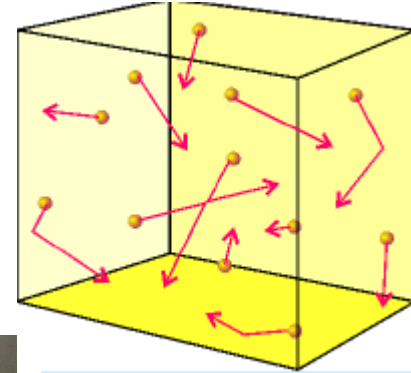
Πειραματική διάταξη (σχηματικό διάγραμμα)



Ανιχνευτής

Άσκηση Α6 : Κατανομή Ταχυτήτων κατα Maxwell

Πειραματική διάταξη (θάλαμος)



Άσκηση Α6 : Κατανομή Ταχυτήτων κατα Maxwell – Σύνοψη περιγραφή

- Δοχείο σταθερού όγκου εφοδιασμένο με ηλεκτρομηχανικά παλλόμενο επίπεδο.
- Ηλεκτροκινητήρας συζευγμένος με ροοστάτη μεταβλητής αντίστασης για την παροχή σταθερής τροφοδοσίας ρεύματος και συνεπώς την επαγόμενη, σταθερής συχνότητας, ταλάντωση του επιπέδου.
- Στροβοσκόπιο με παλλόμενη λυχνία Χε μεταβλητής συχνότητας, για τον προσδιορισμό, μέσω συντονισμού της συχνότητας του δονούμενου επιπέδου.
- Ισομεγέθη υάλινα σφαιρίδια για την προσομοίωση των μορίων του αερίου.
- Φίλτρο ταχυτήτων που καθορίζει το διάνυσμα των ταχυτήτων των μορίων που θα αναλυθούν.
- Αναλυτής: 24 ομόκεντρα και ισαπέχοντα διαζώματα/τόξα που διαχωρίζονται μεταξύ τους με ισοϋψή άκαμπτα πετάσματα.
- Ανιχνευτής: 24 διαμερίσματα προσαρτημένα στον αναλυτή, όπου καταγράφεται ο αριθμός των μορίων που κατανεμήθηκαν στα αντίστοιχα διαζώματα του αναλυτή.

Άσκηση Α6 : Κατανομή Ταχυτήτων κατα Maxwell – Ενδεικτικά δεδομένα

Αριθμός σφαιριδίων ανά διάζωμα / κελί

Αριθμός κελιού	1 ^η μέτρηση (2400 rpm)	2 ^η Μέτρηση (2396 rpm)	3 ^η Μέτρηση (2460 rpm)
1	15	10	2
2	22	21	24
3	32	43	38
4	60	68	59
5	42	37	42
6	47	37	58
7	45	35	39
8	38	44	41
Συνολικός αριθμός σωματιδίων N	407	413	397

Άσκηση Α6 : Κατανομή Ταχυτήτων κατα Maxwell – Ενδεικτικοί υπολογισμοί

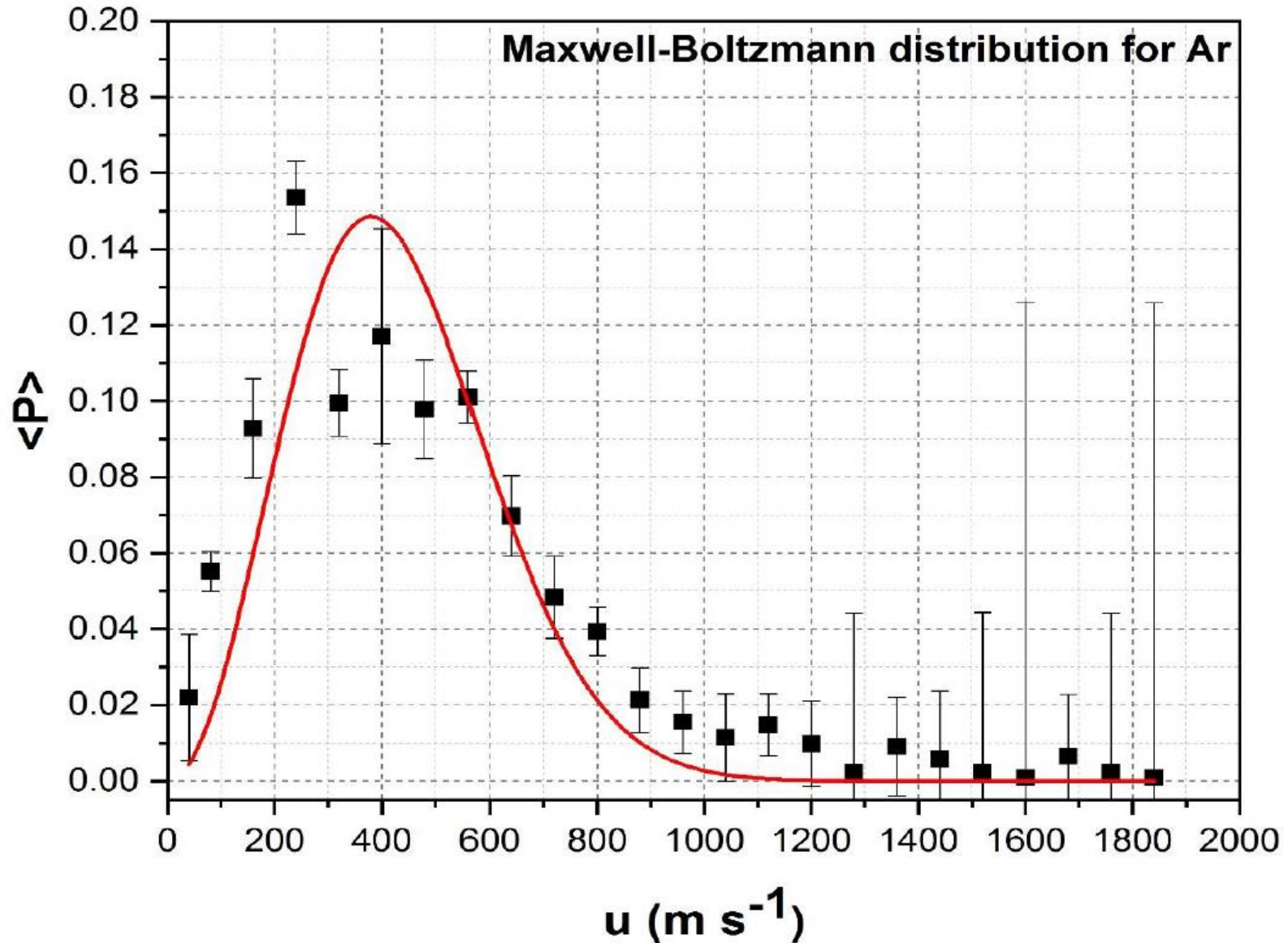
Κλάσμα σφαιριδίων ανά διάζωμα, $N_i/N \leftrightarrow$ πιθανότητα ταχύτητας, $f(u)du$

Ομάδα Β3, Εργαστηριακή αναφορά 2022-23

Διάζωμα	Ταχύτητα (m s ⁻¹)	Πιθανότητα 1 ^{ης} μέτρησης	Πιθανότητα 2 ^{ης} μέτρησης	Πιθανότητα 3 ^{ης} μέτρησης	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση
1	40	0.0369	0.0242	0.00504	0.0220	0.0160
2	80	0.0541	0.0508	0.0605	0.0551	0.00489
3	160	0.0786	0.104	0.0957	0.0928	0.0130
4	240	0.147	0.165	0.149	0.154	0.00962
5	320	0.103	0.0896	0.106	0.0995	0.00870
6	400	0.115	0.0896	0.146	0.117	0.0283
7	480	0.111	0.0847	0.0982	0.0978	0.0129
8	560	0.0934	0.107	0.103	0.101	0.00686
9	640	0.0590	0.0799	0.0705	0.0698	0.0105
10	720	0.0590	0.0484	0.0378	0.0484	0.0106
11	800	0.0369	0.0460	0.0353	0.0394	0.00580
12	880	0.0295	0.0169	0.0176	0.0214	0.00705
13	960	0.0172	0.0194	0.0101	0.0155	0.00486
14	1040	0.00491	0.0194	0.0101	0.0115	0.00733

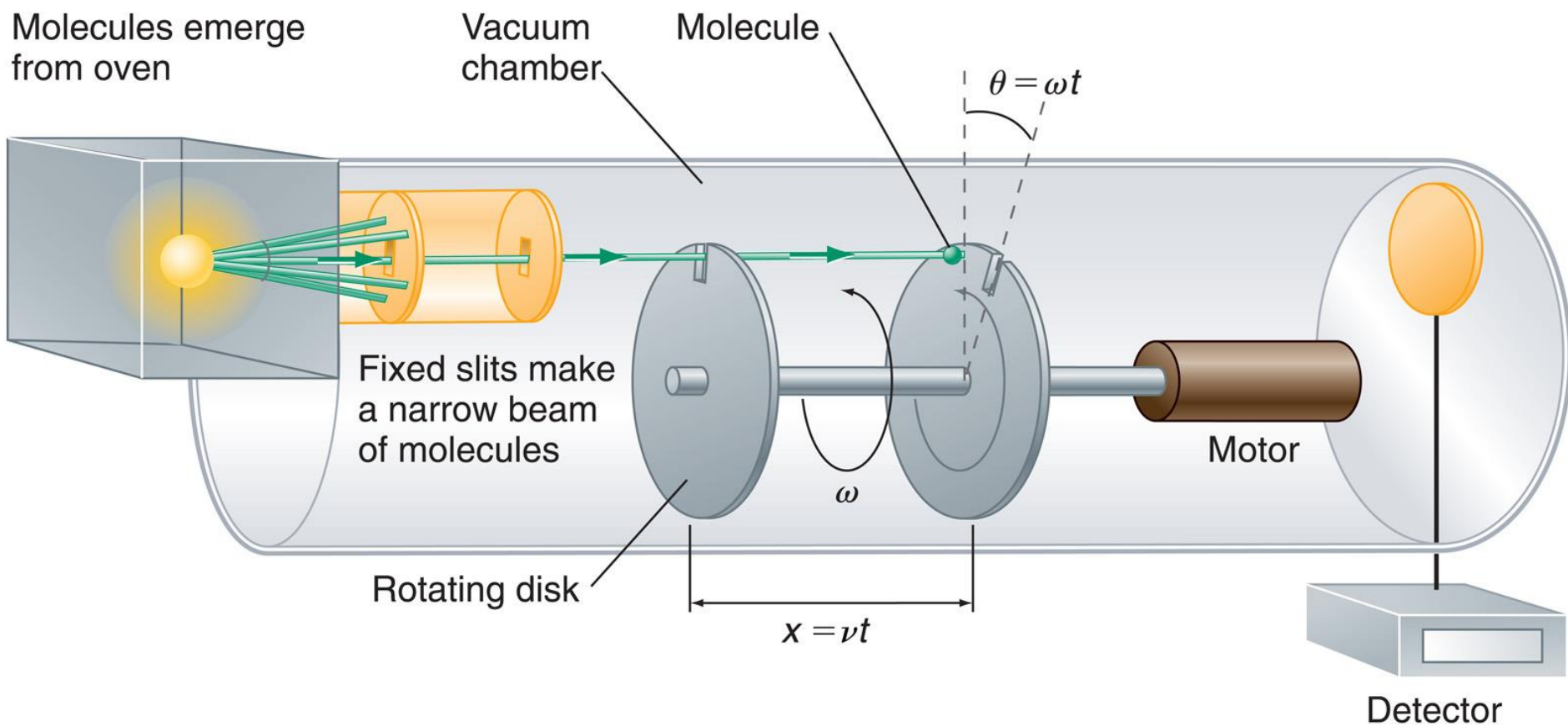
Άσκηση Α6 : Κατανομή Ταχυτήτων κατα Maxwell

Ομάδα Β3, Εργαστηριακή αναφορά 2022-23



Διάγραμμα 1 : Σχηματική αναπαράσταση της συνάρτησης κατανομής ταχυτήτων Maxwell-Boltzmann για το Αργό (Ar).

Πείραμα μέτρησης κατανομής ταχυτήτων κατά Maxwell

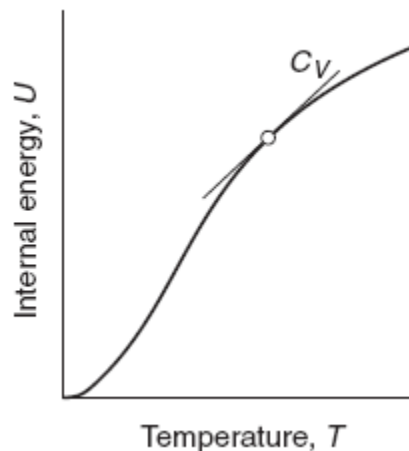


© 2010 Pearson Education, Inc.

- Αν η απόσταση μεταξύ των 2 δίσκων είναι 10 cm να επιλέξετε την κατάλληλη γωνία θ μεταξύ των ανοιγμάτων και την κατάλληλη συχνότητα περιστροφής ω , ώστε να επιτευχθεί διέλευση σωματιδίων Ar, που έχουν τη μέγιστη ταχύτητα σε $T=298$ K.

Ορισμός ιδανικού αερίου

$$pV = nRT \quad \text{ή} \quad pV_m = RT \quad \text{Καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων}$$



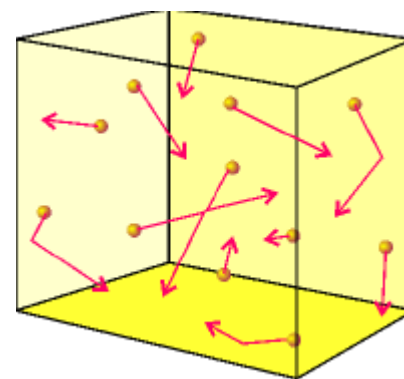
$$U = f(T)$$

Θεμελιώδης εξίσωση
ιδανικού αερίου

$$R = 8.3141 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (= N_A k_B)$$

$$R = 0.0820575 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m = 22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ (STP)}$$



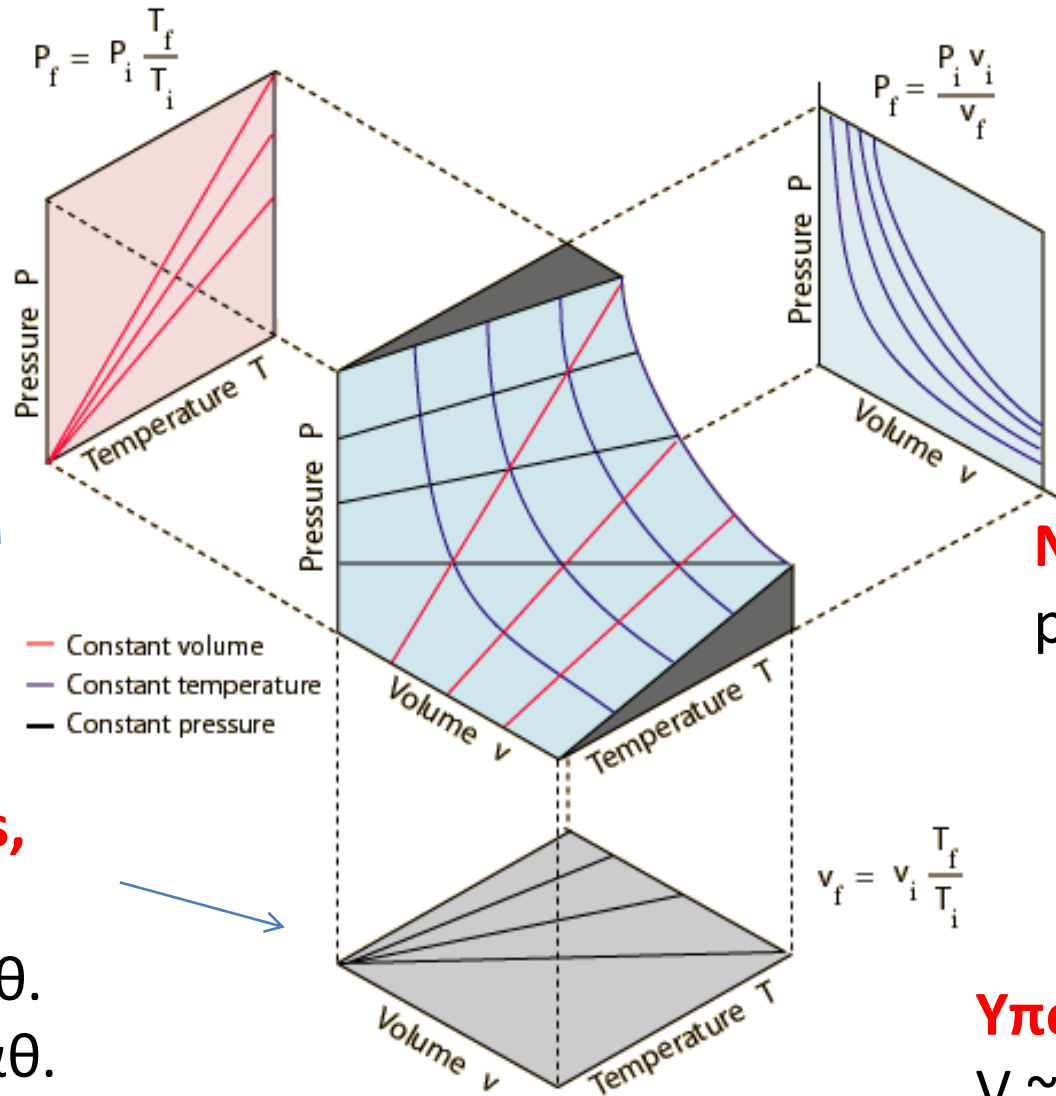
Χαρακτηριστικά ιδανικού αερίου

Σωματρία (μόρια) = τέλειες σφαίρες (σημεία)

Ελαστικές κρούσεις μεταξύ μορίων και με τοιχώματα δοχείου ($E_{KIN} = \text{σταθ.}$)

Όγκος μορίων αμελητέος (σε σχέση με δοχείο)

Ιδανικά αέρια



Νόμος του Boyle
 $pV = \text{σταθ.}$

**Νόμοι Charles,
Gay-Lussac**

$V \sim T, p = \text{σταθ.}$
 $p \sim T, V = \text{σταθ.}$

Υπόθεση Avogadro
 $V \sim n, p, T = \text{σταθ.}$

P.W. Atkins, J. de Paula, Physical Chemistry

$$pV = nRT \quad \text{ή} \quad pV_m = RT$$

Καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων

Αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά → πραγματικά αέρια

Χαρακτηριστικά πραγματικού αερίου

ΣωματΙΑ (μόρια) = έχουν σχήμα και είναι συμπιεστά

Ελκτικές ή/και απωστικές δυνάμεις μεταξύ μορίων
(συνάρτηση απόστασης)

Όγκος μορίων πεπερασμένος

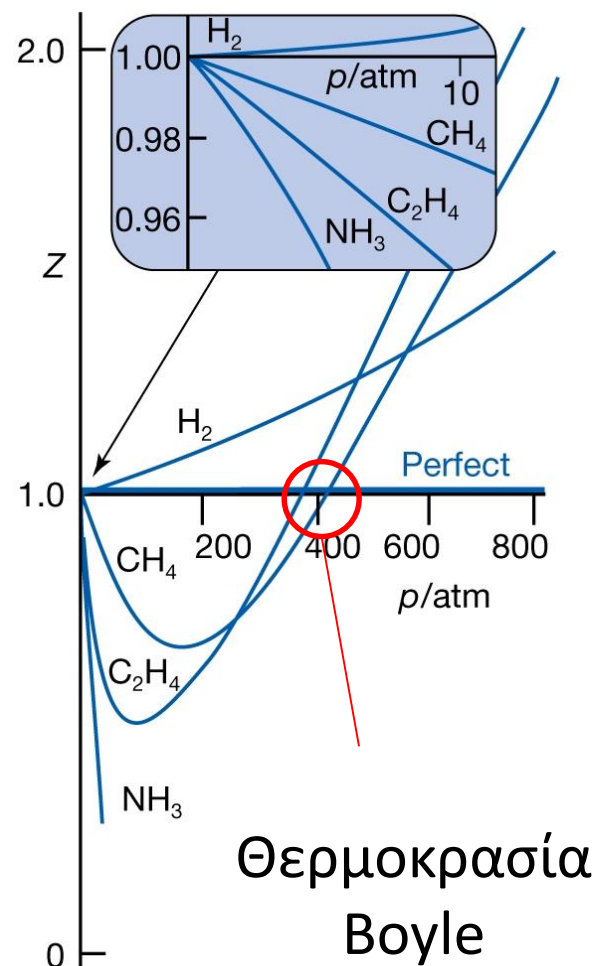
$$pV_m = ZRT \quad \mathbf{Z : παράγοντας συμπίεστότητας}$$

Το Z είναι μέτρο των ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΩΝ ΔΥΝΑΜΕΩΝ

$Z > 1$ Απωστικές δυνάμεις (συνήθως για υψηλές τιμές p)

$Z < 1$ Ελκτικές δυνάμεις (συνήθως για χαμηλές τιμές p)

Για ιδανικό αέριο : $Z = 1$ και $dZ/dp = 0$



Πραγματικά αέρια

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots\right)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial p} = B' + 2C'p + \dots \rightarrow B' (\neq 0) \text{ for } p \rightarrow 0$$

Επίσης $B = B(T)$

Αν $T = T_{\text{Boyle}}$ τότε : $B \rightarrow 0$

και το αέριο
συμπεριφέρεται ιδανικά.

Καταστατικές εξισώσεις Virial

Το αέριο προσεγγίζει ιδανική
συμπεριφορά όταν:

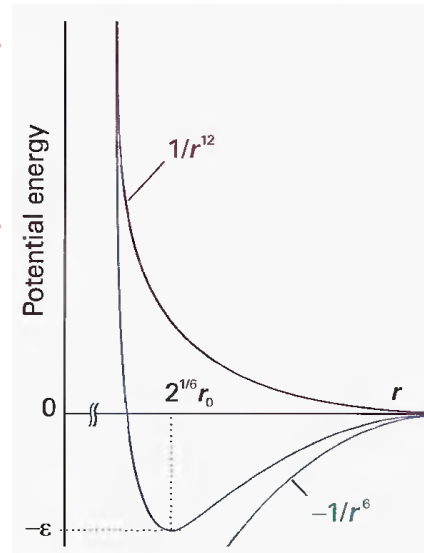
$$p \rightarrow 0 \quad \text{ή} \quad V_m \rightarrow \infty$$

Οι συντελεστές Virial σχετίζονται με
το δυναμικό μοριακών
αλληλεπιδράσεων $U(r)$

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Δυναμικό Lennard-Jones

P.W. Atkins, J. de Paula, Physical Chemistry



Πραγματικά αέρια

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

Καταστατική εξίσωση Van der Waals

b : Διορθωτικός παράγοντας για τον όγκο που καταλαμβάνουν τα μόρια του αερίου

b : χαρακτηριστικό του μεγέθους

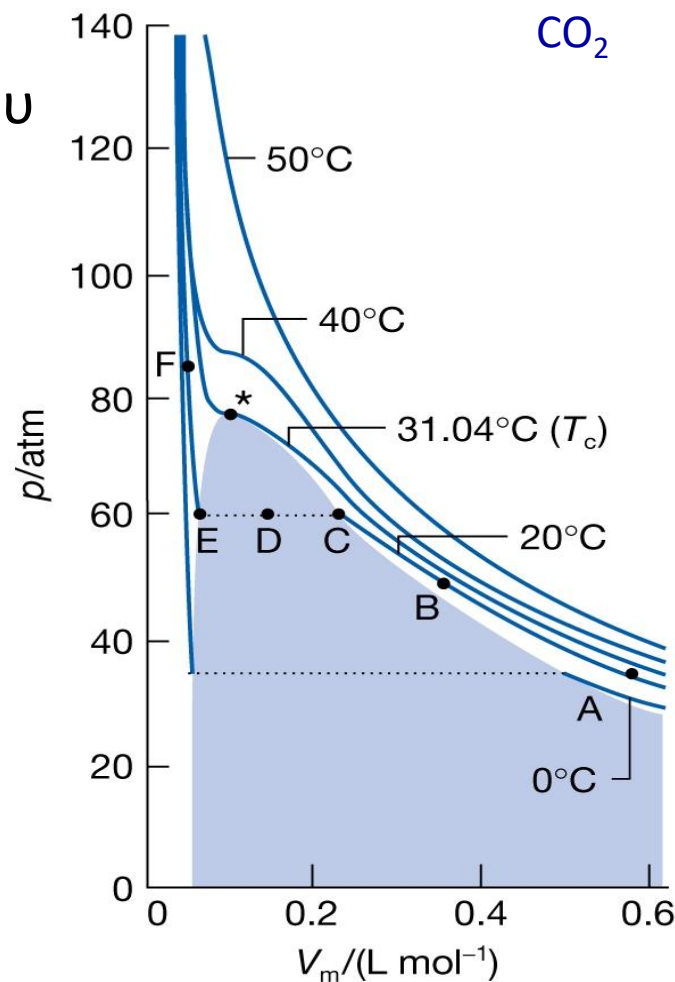
$\frac{a}{V_m^2}$: Διορθωτικός παράγοντας για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων

a : χαρακτηριστικό μοριακής δομής

$$T_{Boyle} = ??$$

Άσκηση

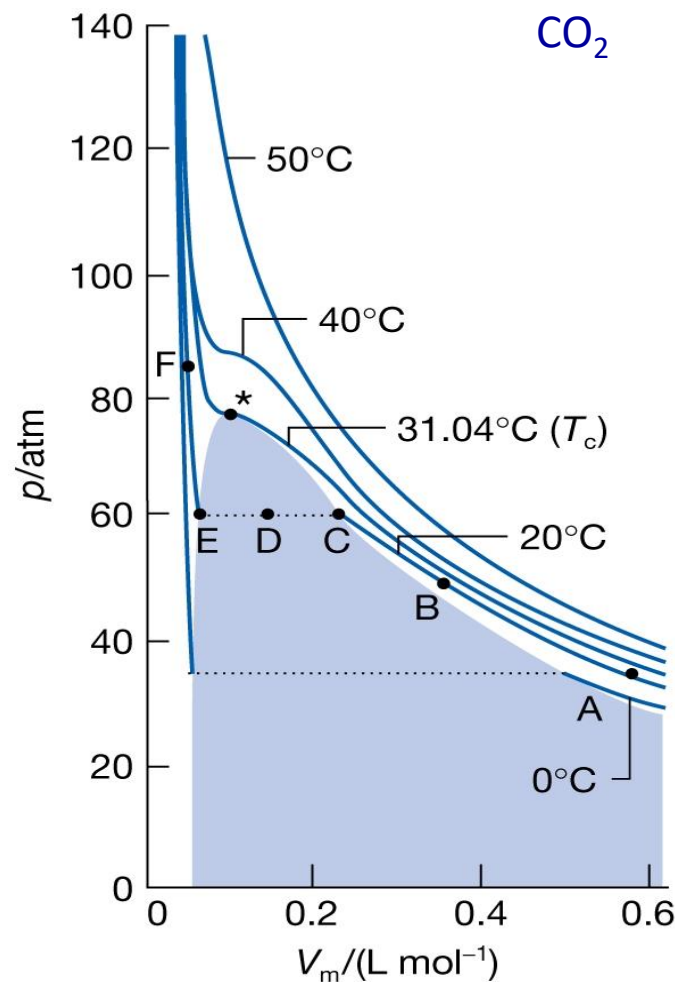
Να παρασταθεί γραφικά η καμπύλη Van der Waals για τα αέρια : He, Ar, N₂, CO₂, με βάση τις τιμές των σταθερών του Πίνακα 1Γ.3 (Φυσικοχημεία – Atkins, ΠΕΚ)



Άσκηση

Να παρασταθεί γραφικά η καμπύλη Van der Waals για τα αέρια : He, Ar, N₂, CO₂, με βάση τις τιμές των σταθερών του Πίνακα 1Γ.3 (Φυσικοχημεία Ι– Atkins, ΠΕΚ)

	a (dm ⁶ atm mole ⁻¹)	b (dm mole ⁻¹)
He	0.034	0.0237
Ar	1.345	0.0322
N ₂	1.390	0.0391
O ₂	1.360	0.0318
CO ₂	3.592	0.0427



Πραγματικά αέρια

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

Καταστατική εξίσωση Van der Waals

$$\frac{\partial P}{\partial V_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$V_c = 3b$$

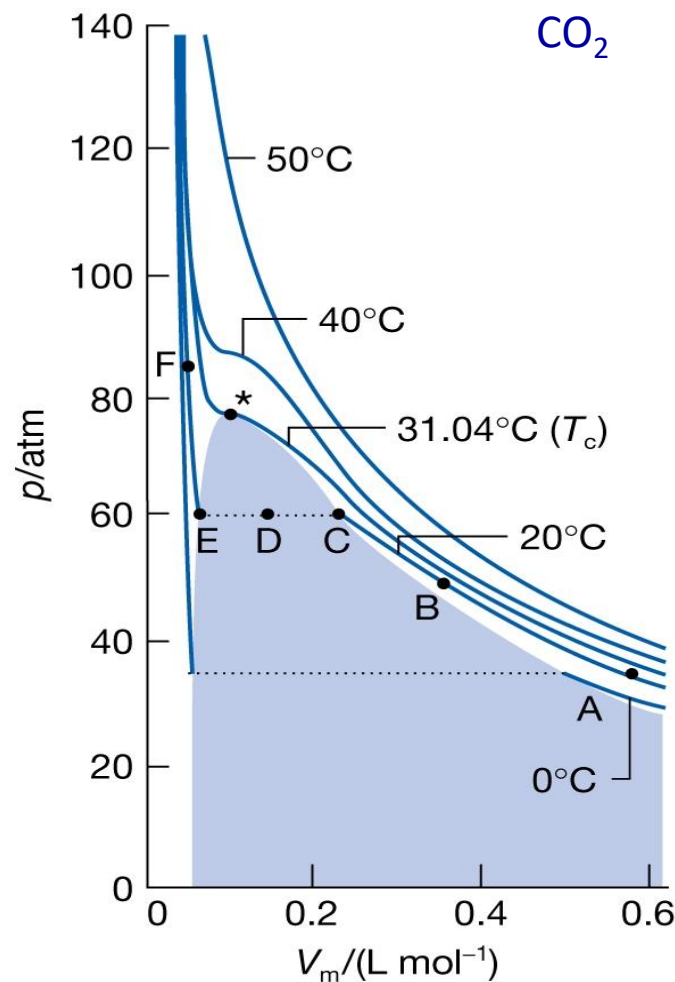
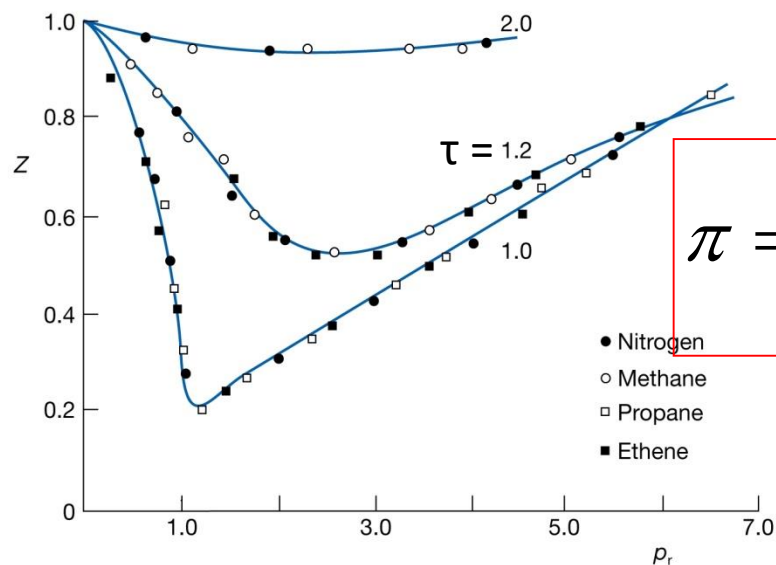
$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

$$\pi = \frac{8\tau}{3\phi - 1} - \frac{3}{\phi^2}$$



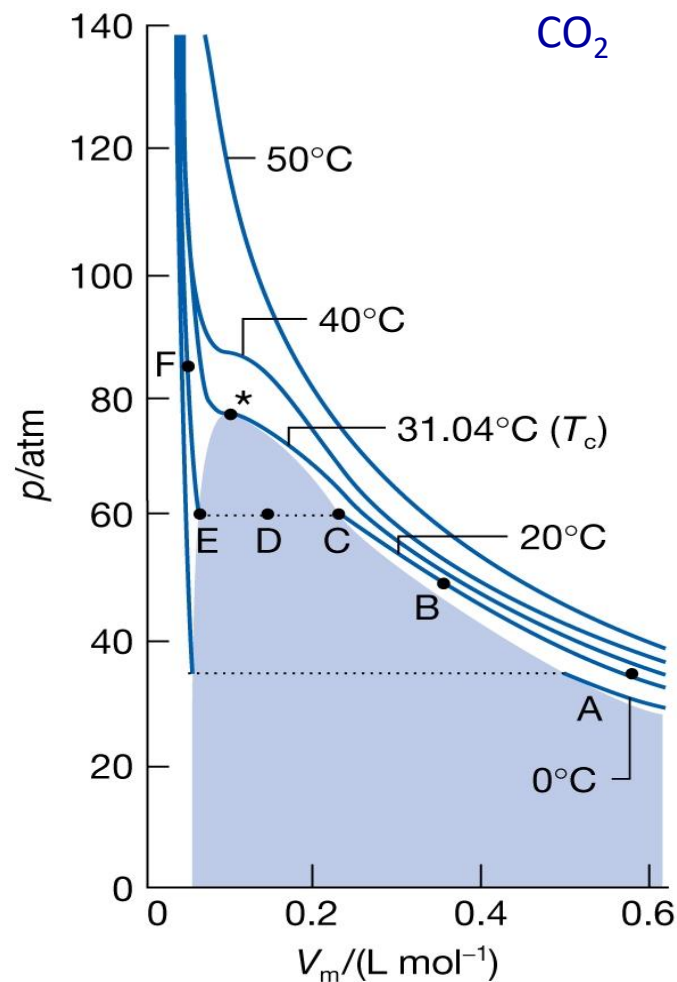
Πραγματικά αέρια

Άσκηση

Να παρασταθεί γραφικά η καμπύλη Van der Waals για τα αέρια : He, Ar, N₂, CO₂, με βάση τις τιμές των κρίσιμων σταθερών που δίνονται στον Πίνακα.

Critical Constants

	p_c (atm)	$V_{m,c}$ (cm ³)	T_c (K)
He	2.26	57.76	5.2
Ar	48.00	75.25	150.7
N ₂	33.54	90.10	126.3
O ₂	50.14	78.00	154.8
CO ₂	72.85	94.0	304.2



Κινητική Θεωρία των Αερίων

Η **Κινητική Θεωρία των Αερίων** περιγράφει σε μικροσκοπικό επίπεδο την κίνηση ατόμων/μορίων αερίου και παρέχει πληροφορίες για την κατανομή ταχυτήτων και την πίεση.

Χρησιμοποιείται για την περιγραφή και κατανόηση χημικών αντιδράσεων στην αέρια φάση καθώς και φαινομένων μεταφοράς (μάζας, ενέργειας).

Βασικά χαρακτηριστικά του μοντέλου

- 1) Ένα αέριο αποτελείται από πολύ μεγάλο αριθμό πολύ μικρών σωματιδίων (άτομα ή μόρια) που θεωρούνται τέλειες σφαίρες (hard spheres) μάζας m και διαμέτρου d .
Έστω λ : μέση ελεύθερη διαδρομή Τότε ισχύει : $\lambda \gg d$
- 2) Η ενέργεια του συστήματος είναι αποκλειστικώς κινητική (αγνοούνται εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας).
- 3) Η κίνηση είναι διαρκής και τυχαία. Τα μόρια του αερίου κινούνται σε ευθύγραμμη τροχιά (απουσία δύναμης) και η κίνησή τους περιγράφεται από τους νόμους του Νεύτωνα (κλασσική μηχανική) $[\Delta E \ll k_B T]$
- 4) Υφίστανται ελαστικές συγκρούσεις με άλλα μόρια και οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις είναι μόνο μεταφορικής ενέργειας.

Κινητική Θεωρία των Αερίων



Ο Ludwig Boltzmann ήταν Αυστριακός θεωρητικός φυσικός και φιλόσοφος. Υπήρξε από τους θεμελιωτές της Στατιστικής Φυσικής και Θερμοδυναμικής. Συνδύασε τη Θεωρία πιθανοτήτων στον 2ο Θερμοδυναμικό Νόμο, αποδεικνύοντας ότι η πιθανότερη κατάσταση ενός θερμοδυναμικού συστήματος είναι η κατάσταση ισορροπίας.



Ο Σκωτσέζος φυσικός James Clerk Maxwell ως προπτυχιακός στο Cambridge. Με άλλους επιστήμονες, ο Maxwell ανέπτυξε την κινητική θεωρία των αερίων, αλλά είναι ίσως πιο γνωστός για τη συμβολή του στον ηλεκτρομαγνητισμό με τις γνωστές εξισώσεις Maxwell.

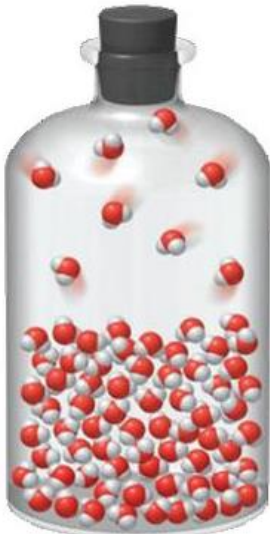
Πιθανότητες – Στατιστική Μηχανική

ΙΔΙΟΤΗΤΑ : Ο,τιδήποτε μετρήσιμο σχετικό με το σύστημα

ΣΥΛΛΟΓΗ : Σύνολο αντικειμένων με μετρήσιμες ιδιότητες (μεταβλητές / variables) π.χ.: άτομα, μόρια // ταχύτητα, κιν. ενέργεια

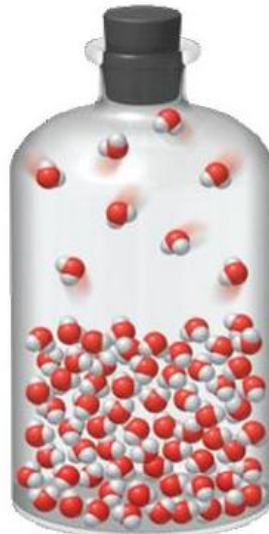
Μικροκανονική Συλλογή

Κλειστό σύστημα σε
ενεργειακή ισορροπία
και σταθερό όγκο



Κανονική Συλλογή

Κλειστό σύστημα σε
θερμική ισορροπία και
σταθερό όγκο



Μεγαλοκανονική Συλλογή

Ανοιχτό σύστημα σε
θερμική ισορροπία και
σταθερό όγκο



ΙΔΙΟΤΗΤΑ : Ο,τιδήποτε μετρήσιμο σχετικό με το σύστημα

ΣΥΛΛΟΓΗ : Σύνολο αντικειμένων με μετρήσιμες ιδιότητες (μεταβλητές / variables) π.χ.: άτομα, μόρια // ταχύτητα, κιν. ενέργεια

Διακριτές μεταβλητές

Το σύνολο τιμών της ιδιότητας είναι πεπερασμένος αριθμός εντός του δειγματικού χώρου (sample space).

Συνεχείς μεταβλητές

Άπειρες επιτρεπτές τιμές για τη μεταβλητή εντός του πεδίου τιμών το οποίο οριοθετείται από τις ακρότατες τιμές της μεταβλητής

ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ : Κλάσμα ατόμων/μορίων που φέρουν συγκεκριμένη τιμή της ιδιότητας

ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ (διακριτή μεταβλητή)

Έστω διακριτή μεταβλητή S που λαμβάνει τιμές $\{s_1, s_2, s_3, \dots, s_i, \dots, s_n\}$

Η ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ η μεταβλητή S να λάβει την τιμή s_i είναι :

$$P(s_i) = \frac{N(s_i)}{N}$$

Ισχύει :

$$\sum_i^n P(s_i) = P(s_1) + P(s_2) + \dots + P(s_n) = 1$$

Μέση τιμή (mean value, average) :

$$\langle S \rangle = \bar{S} = \sum_i^n s_i P(s_i)$$

Απόκλιση (Διασπορά) :

$$\delta s_i = s_i - \langle S \rangle$$

Στατιστικό σφάλμα :

$$(\delta S)^2 = \langle S^2 \rangle - \langle S \rangle^2$$

RMS (root mean square)

$$\sqrt{\langle S^2 \rangle}$$

ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ (συνεχής μεταβλητή)

Έστω συνεχής μεταβλητή X που λαμβάνει τιμές : $a \leq x_i \leq b$

ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ η μεταβλητή X να λάβει την τιμή $x_i + dx_i$: $P(x_i) = f(x_i)dx$

Η συνάρτηση $f(x)$ ονομάζεται πυκνότητα πιθανότητας.

Ισχύει :
$$\int_a^b f(x)dx = 1$$

$$f(x_i) = \frac{P(x_i)}{dx}$$

Μέση τιμή (mean value) :

$$\langle X \rangle = \int_a^b xf(x)dx$$

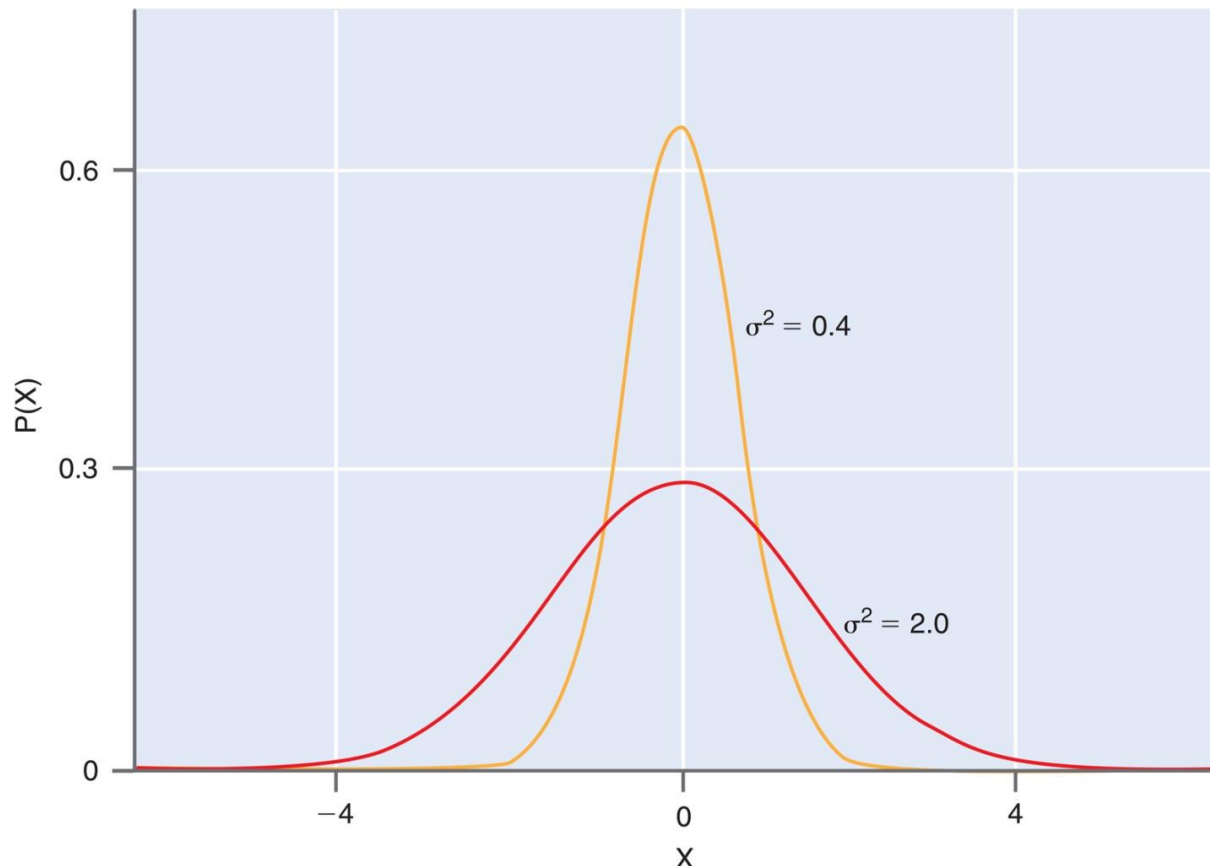
Απόκλιση (Διασπορά) : $\delta x_i = x_i - \langle X \rangle$

Στατιστικό σφάλμα :

$$(\delta X)^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$$

Συνάρτηση Gauss (κανονική κατανομή)

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - x_o)^2}{2\sigma^2}\right)$$



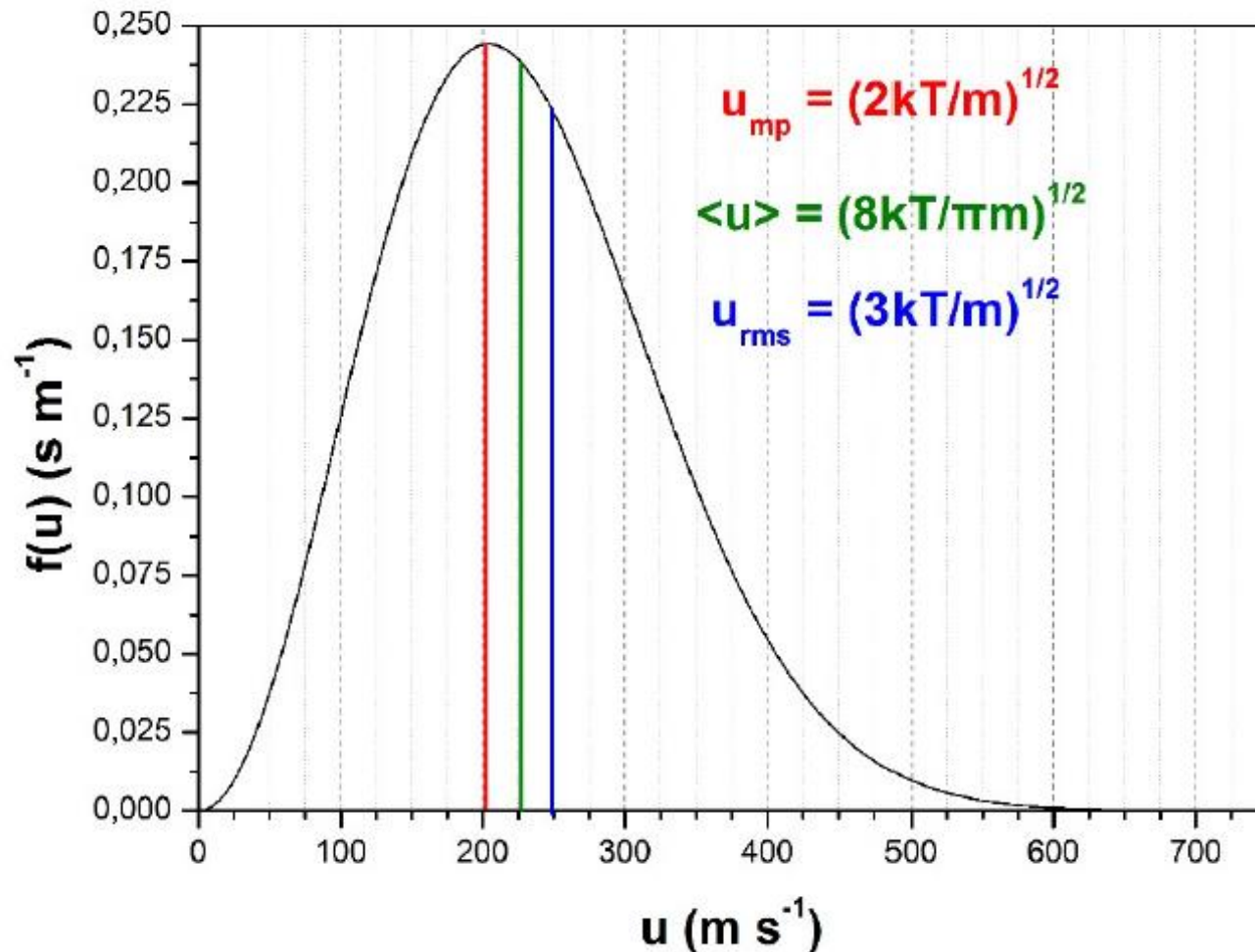
Να προσδιορίσετε το εύρος της κατανομής Maxwell στο ήμισυ του ύψους (Full width at half maximum, FWHM) συναρτήσει της παραμέτρου σ .

Σημειώνεται ότι συχνά γραμμές (κορυφές) σε φάσματα εκπομπής ή απορρόφησης ατόμων ή μορίων στην αέρια φάση εμφανίζουν προφίλ Doppler που περιγράφεται από συνάρτηση Gauss.

Ποιο κλάσμα μετρήσεων εμπεριέχεται στο κεντρικό τμήμα της καμπύλης που οριοθετείται εκατέρωθεν του κέντρου (0) κατά $\pm \sigma$?

Κατανομή ταχυτήτων κατά Maxwell

$$f(v) = \frac{dn}{n.dv} = 4\pi^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$



Κατανομή Ενέργειας κατα Boltzmann

Η κατανομή Boltzmann περιγράφει την πληθυσμιακή κατάληψη ενεργειακών επιπέδων σε σύστημα σωματιδίων, που ευρίσκονται σε θερμική ισορροπία, ως συνάρτηση της ενέργειας των επιπέδων ($E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$) και της θερμοκρασίας, T .

g_i : εκφυλισμός ενεργειακού επιπέδου

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

Ο παρονομαστής του κλάσματος ονομάζεται **συνάρτηση επιμερισμού** του συστήματος και περιλαμβάνει την ΠΛΗΡΗ στατιστική πληροφορία για το σύστημα.

Αποτελεί το κεντρικό στοιχείο της Στατιστικής Μηχανικής.

Κατανομή ταχυτήτων κατά Maxwell

Η πιθανότητα ένα σωματίδιο να έχει διανυσματική ταχύτητα (velocity) $\vec{v}$ ως $\vec{v}+d\vec{v}$ ή : v_x+dv_x , v_y+dv_y , v_z+dv_z είναι ανάλογη του εύρους του πεδίου τιμών ταχυτήτων και της τιμής της ταχύτητας.

$$f(\vec{v}) = f(\vec{v}_x, \vec{v}_y, \vec{v}_z) = f(\vec{v}_x) f(\vec{v}_y) f(\vec{v}_z)$$

Ανεξαρτησία κίνησης
στους 3 άξονες

$$\vec{v}_x \rightarrow \frac{1}{2} m v_x^2, \quad \vec{v}_y \rightarrow \frac{1}{2} m v_y^2, \quad \vec{v}_z \rightarrow \frac{1}{2} m v_z^2$$

Αντιστοίχιση
ταχύτητας –
κινητικής ενέργειας

$$f(\vec{v}_x, \vec{v}_y, \vec{v}_z) = K \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T}\right)$$

Κατανομή ταχύτητας
~ Κατανομή ενέργειας
(**Boltzmann**)

$$= K \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{m v_y^2}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{m v_z^2}{2k_B T}\right)$$

Κατανομή ταχυτήτων κατά Maxwell

Πιθανότητα ένα σωματίδιο να έχει ταχύτητα στη διεύθυνση x , μεταξύ v_x και $v_x + dv_x$,

$$f(\vec{v}_x) = K^{1/3} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{v}_x) dv_x = 1 \quad \text{Σύνολο πιθανότητας} = 1$$

$$K^{1/3} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = K^{1/3} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} = 1$$

$$K = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}$$

$$f(\vec{v}_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right)$$

Να εκφράσετε το K ως συνάρτηση της πιο πιθανής ταχύτητας v_p .
Πώς ερμηνεύετε το γεγονός ότι ο «συντελεστής αναλογίας» K εξαρτάται από την ταχύτητα?

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

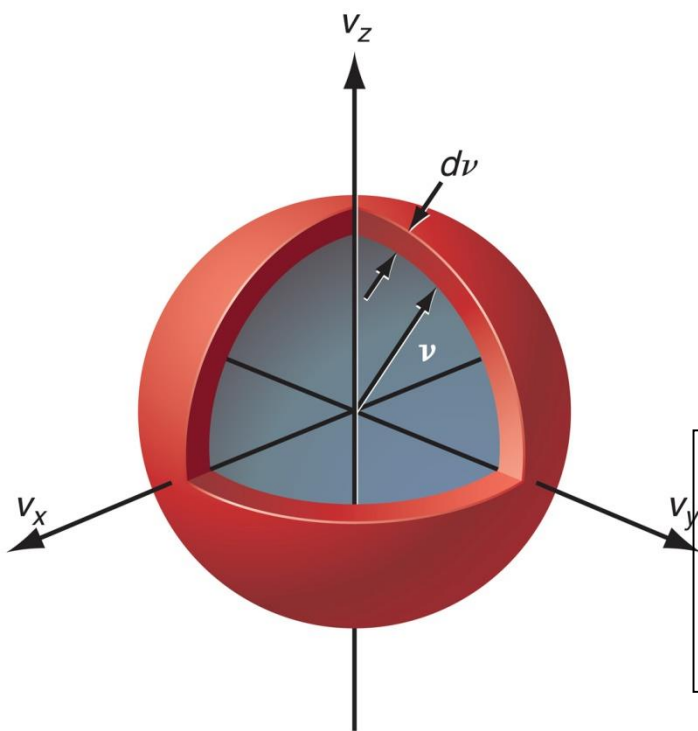
Κατανομή ταχυτήτων κατά Maxwell

Πιθανότητα ένα σωματίδιο να έχει ταχύτητα (speed) με μέτρο v ως $v+dv$, (ανεξαρτήτως διεύθυνσης)

$$f(\vec{v}) \rightarrow f(v)dv$$

$$f(v)dv = \iiint f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

$$= v^2 \iiint f(\vec{v}) \sin \theta d\theta d\phi dv$$



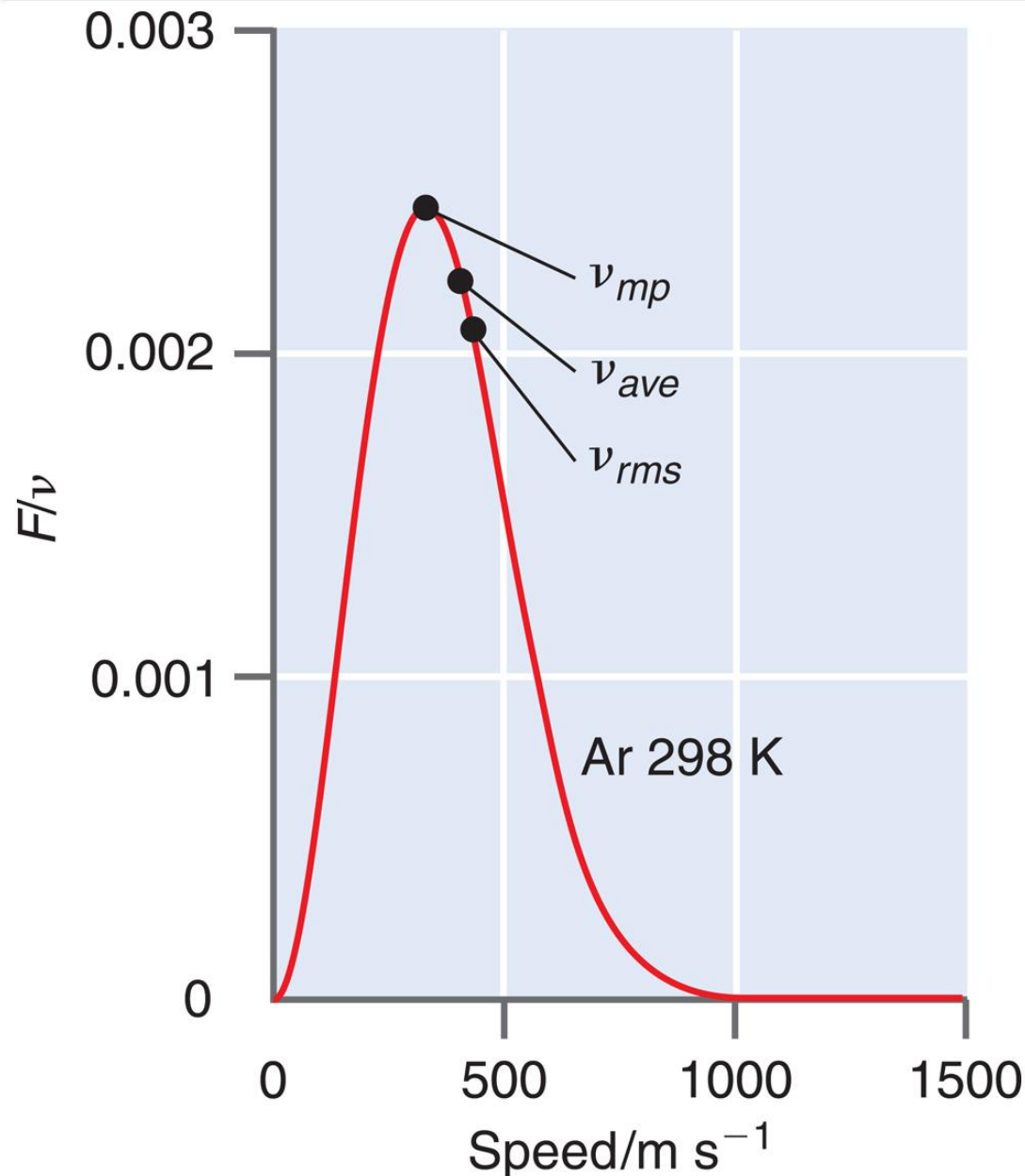
© 2010 Pearson Education, Inc.

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

Κατανομή Maxwell

- Να κάνετε γραφική παράσταση της κατανομής Maxwell για το Ne και το Ar σε θερμοκρασία $T = 100 \text{ K}$, 500 K και 1500 K .

Κατανομή ταχυτήτων κατά Maxwell



$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

- Να προσδιορίσετε τις παραπάνω ποσότητες στον αέρα για $P=1 \text{ atm}$, $T=298 \text{ K}$.

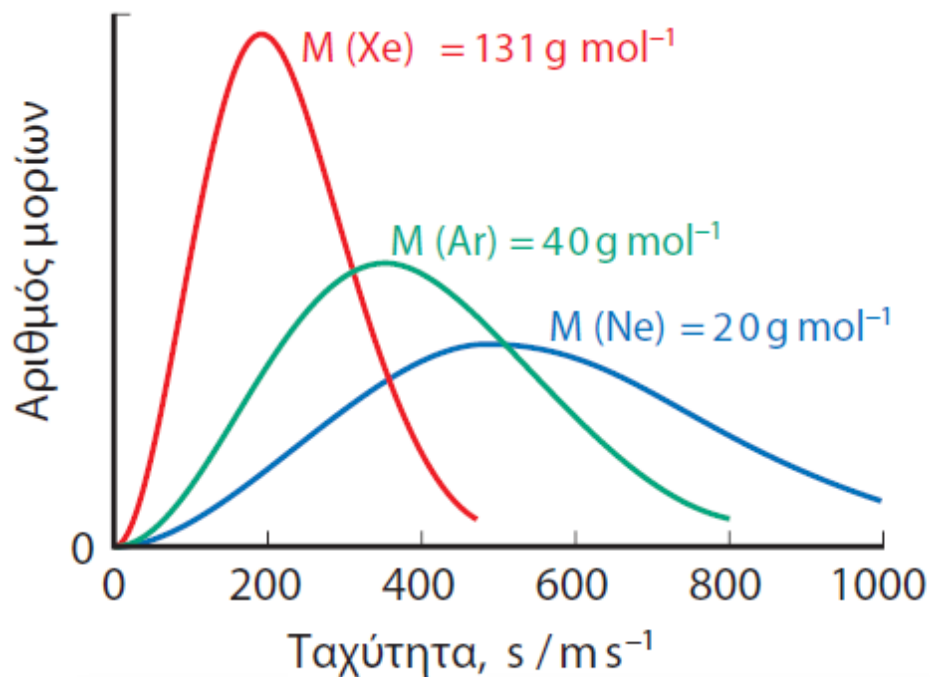
- Να συγκρίνετε τις τιμές με την ταχύτητα του ήχου στον αέρα.

- Να υπολογίσετε τη μέση κινητική ενέργεια ιδανικού αερίου.

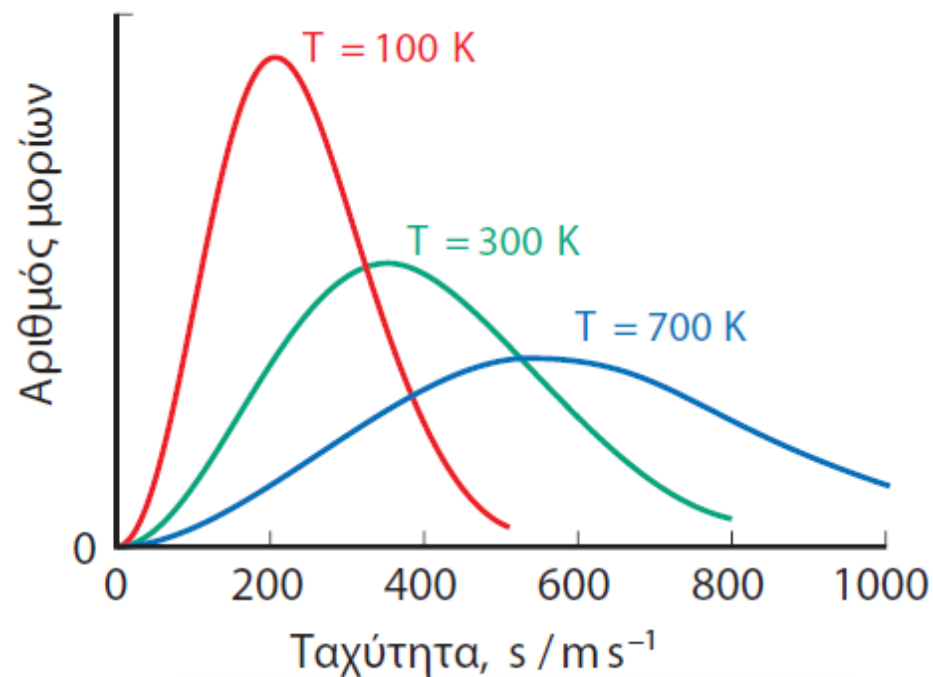
Κατανομή ταχυτήτων κατά Maxwell

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

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi R T} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2 / 2RT}$$

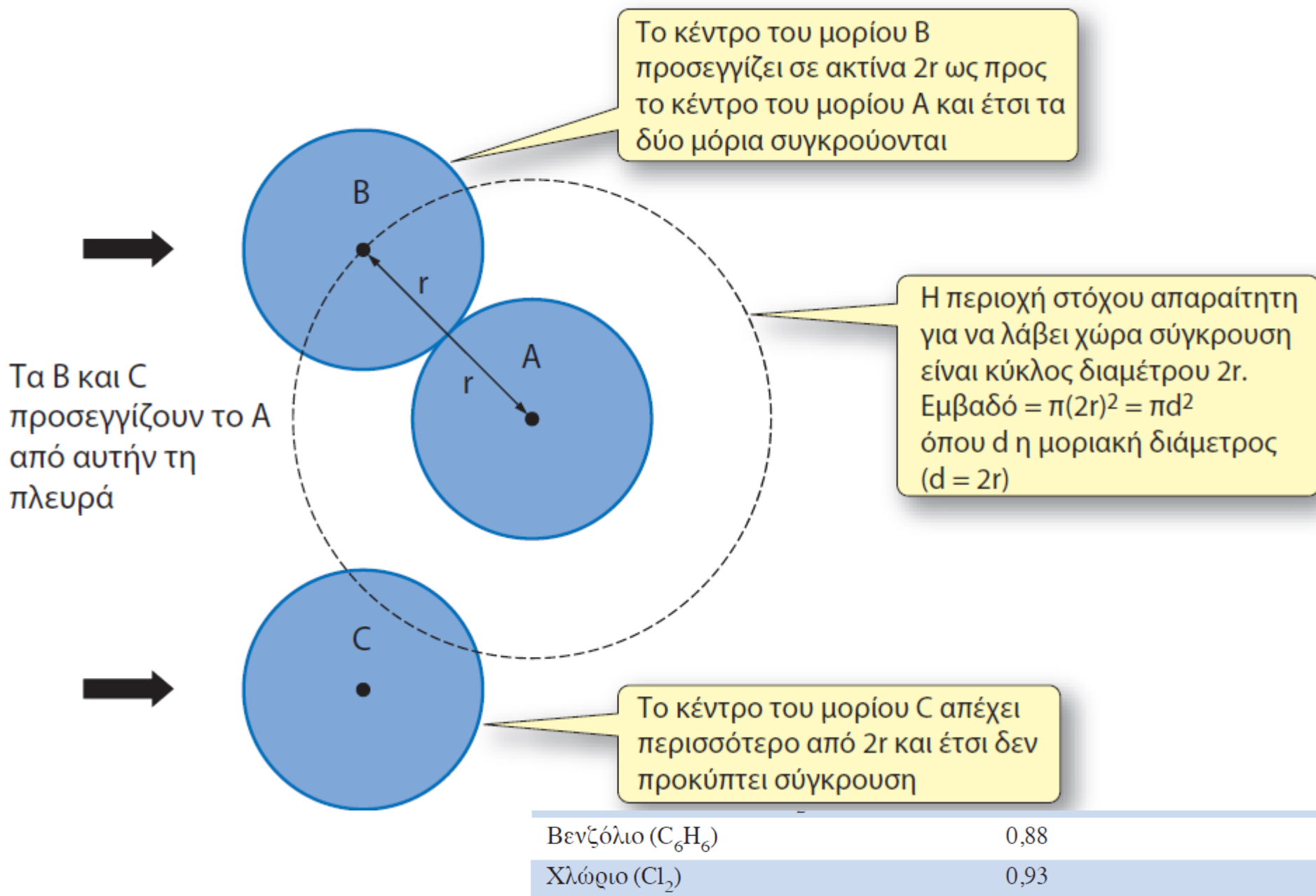


Για αέρια μεγαλύτερης μοριακής μάζας η μέση ταχύτητα είναι χαμηλότερη και η κατανομή των ταχυτήτων είναι λιγότερο ευρεία



Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ένα αέριο έχει υψηλότερη μέση ταχύτητα και ευρύτερη κατανομή ταχυτήτων

Ενεργός διατομή κρούσης (Collision cross-section)

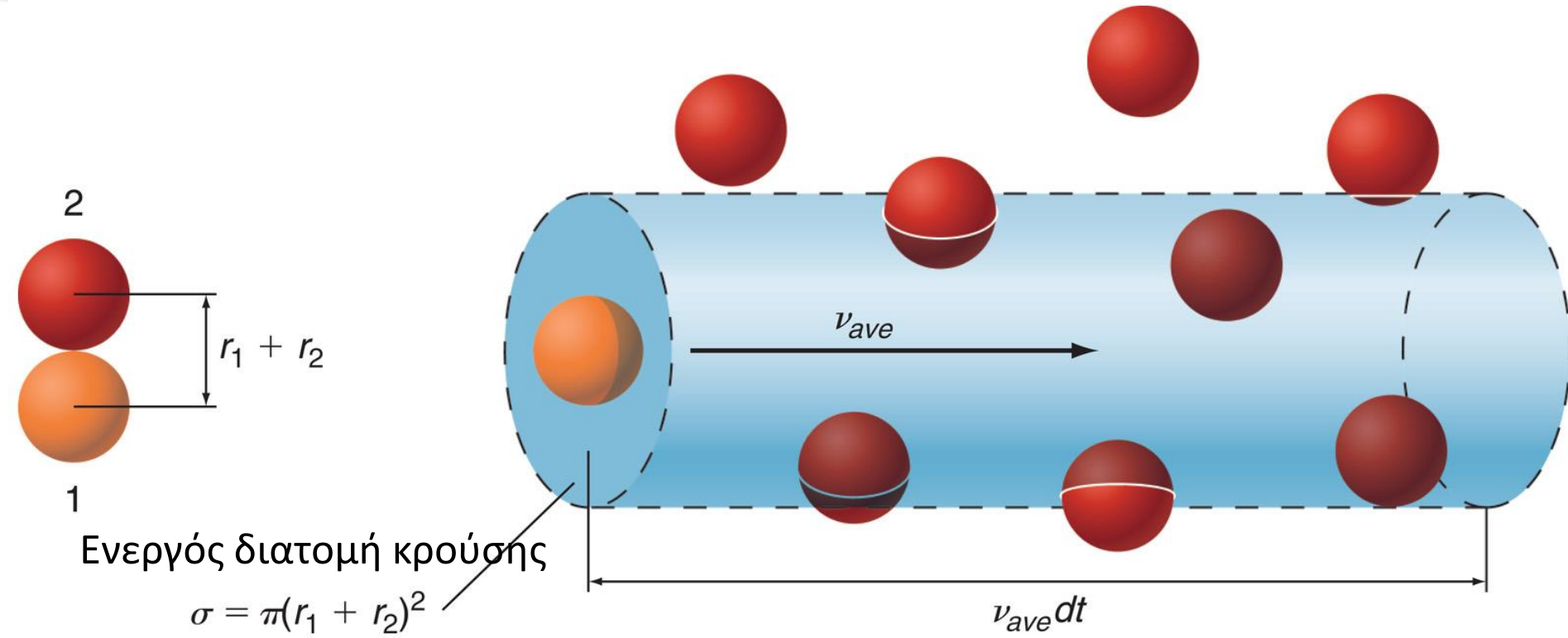


Ενεργός διατομή κρούσης (Collision cross-section)

Πίνακας 8.3 Τιμές ενεργού διατομής κρούσης ($1 \text{ nm}^2 = 1 \times 10^{-18} \text{ m}^2$)

Αέριο	σ / nm^2
Ήλιο (He)	0,21
Υδρογόνο (H_2)	0,27
Αργό (Ar)	0,36
Οξυγόνο (O_2)	0,40
Άζωτο (N_2)	0,43
Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)	0,52
Διοξείδιο του θείου (SO_2)	0,58
Βενζόλιο (C_6H_6)	0,88
Χλώριο (Cl_2)	0,93

Μέση ελεύθερη διαδρομή (όμοια σωματίδια)



© 2010 Pearson Education, Inc.

Συχνότητα
κρούσεων
σωματιδίου

$$z(s^{-1}) = \frac{\sqrt{2}\sigma\bar{v}P}{k_B T}$$

Μέση ελεύθερη
διαδρομή

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{z} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\sigma P}$$

- Ποιά σχέση παρέχει τη μέση τιμή του χρόνου μεταξύ κρούσεων ? (collision time)
- Να προσδιορίσετε τη συχνότητα κρούσεων για το N_2 σε $P=1 \text{ atm}$ και $T=298 \text{ K}$.
- Να υπολογίσετε το συνολικό αριθμό κρούσεων ανα μονάδα όγκου σε ιδανικό αέριο.

Μέση ελεύθερη διαδρομή (διαφορετικά σωματίδια)

TABLE 33.1 COLLISIONAL PARAMETERS FOR VARIOUS GASES

Species	r (nm)	σ (nm ²)
He	0.13	0.21
Ne	0.14	0.24
Ar	0.17	0.36
Kr	0.20	0.52
N ₂	0.19	0.43
O ₂	0.18	0.40
CO ₂	0.20	0.52

Μέση ελεύθερη διαδρομή (διαφορετικά σωματίδια)

Μείγμα αερίων A και B, σε μερικές πιέσεις p_A, p_B

Ενεργός διατομή κρούσης : $\sigma = \pi(R_A + R_B)^2$

Μέση ταχύτητα : $\bar{v}_{AB} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$ μ (ανηγμένη μάζα) $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

Συχνότητα κρούσεων : $z_{AB} (s^{-1}) = \sigma_{AB} \frac{P_A P_B}{(k_B T)^2} \bar{v}_{AB}$

Παρατήρηση : $\bar{v}_{AB} > \bar{v}$

- Να προσδιορίσετε πώς μεταβάλλεται η μέση ταχύτητα, v_{AB} , όταν $m_A = m_B$. Τι παρατηρείτε?
- Να υπολογίσετε τη μέση ελεύθερη διαδρομή στο Ar, $P = 0,001 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$

Προσδιορισμός πίεσης ιδανικού αερίου

Η πίεση σε δοχείο, που περιέχει ιδανικό αέριο προσδιορίζεται από τη δύναμη που ασκεί το αέριο (μέσω των κρούσεων) στα τοιχώματα του δοχείου.

Πίεση P :

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \frac{dp}{dt}$$

F : δύναμη

A : επιφάνεια τοιχώματος

p : ορμή

$$\Delta p = \frac{\Delta p}{\text{molecule}} N_c = (2m v_x) N_c$$

$$= (2m v_x) \left(\frac{N}{V} \frac{A v_x \Delta t}{2} \right) \Rightarrow$$

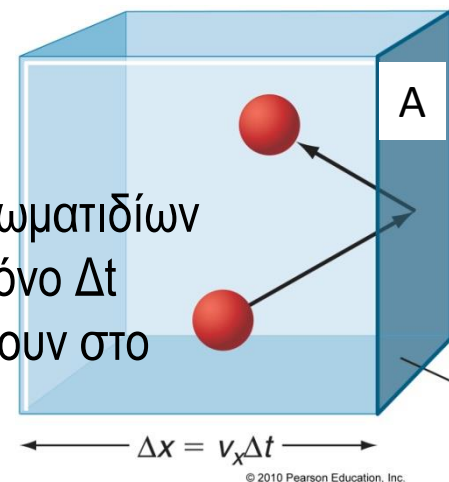
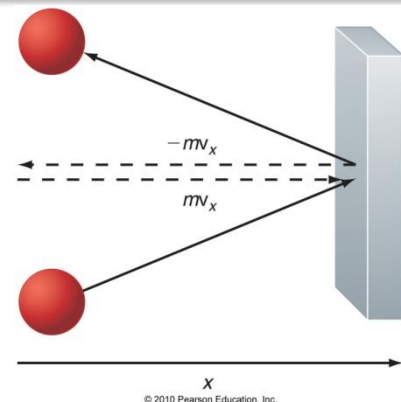
$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{N}{V} A m \langle v_x^2 \rangle \Rightarrow P = \frac{F}{A} = \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{3k_B T}{m} = \frac{k_B T}{m}$$

$$N_A k_B = R$$

Μεταβολή ορμής κατά την κρούση ενός σωματιδίου στο τοίχωμα

Αριθμός σωματιδίων που σε χρόνο Δt προσκρούουν στο τοίχωμα



Καταστατική εξίσωση ιδανικού αερίου

$$P = \frac{Nk_B T}{V} = \frac{nRT}{V}$$

Ισοκατανομή ενέργειας μεταξύ βαθμών ελευθερίας

ΒΑΘΜΟΙ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Οι ανεξάρτητες μεταβλητές που απαιτούνται για την πλήρη περιγραφή ενός φυσικού συστήματος

ΒΑΘΜΟΙ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΣ ΚΙΝΗΣΗΣ ΑΤΟΜΩΝ/ΜΟΡΙΩΝ (degrees of freedom)

Οι ανεξάρτητες μεταβλητές που απαιτούνται για την πλήρη περιγραφή της κίνησης ενός μορίου στο χώρο

N : ο αριθμός ατόμων του μορίου $\Rightarrow$ B.E. = $3N$

$\text{Ar} (N = 1) \Rightarrow 3 \text{ β.ε.}, \quad \text{CO} (N = 2) \Rightarrow 6 \text{ β.ε.}, \quad \text{HCN} (N=3) \Rightarrow 9 \text{ β.ε.}$

Μεταφορικοί β. ε. (trans) : **3** (3 κατευθύνσεις: u_x, u_y, u_z)

Περιστροφικοί β. ε. (rot) : **2 ή 3**

2 μεταβλητές για γραμμικά μόρια (π.χ. HCl , CO_2 , HCN)

3 μεταβλητές για μη γραμμικά μόρια (π.χ. H_2O , NH_3)

Δονητικοί β. ε. (vib) : **$3N-5$ ή $3N-6$**

γραμμικά - : μη γραμμικά μόρια

Ισοκατανομή ενέργειας μεταξύ βαθμών ελευθερίας

Θεώρημα Ισοκατανομής Ενέργειας μεταξύ Βαθμών Ελευθερίας

Αν N ανεξάρτητες μεταβλητές (βαθμοί ελευθερίας) περιγράφουν την ενέργεια συστήματος σύμφωνα με τη σχέση :

$$E = \sum_{i=1}^N a_i x_i^2$$

τότε, υπό συνθήκες θερμικής ισορροπίας, σε κάθε όρο της σχέσης αντιστοιχεί ενέργεια ίση με :

$$\frac{1}{2} k_B T \quad (\acute{\eta} \quad \frac{1}{2} RT / mole)$$

Ισοκατανομή ενέργειας μεταξύ βαθμών ελευθερίας

$$PV_m = RT$$

$$\overline{E} = \frac{1}{2} M \overline{v^2} = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} N_A k_B T \quad (U = f(T))$$

Κινητική ενέργεια
ιδανικού αερίου

αλλά

$$\overline{E} = \frac{1}{2} M \overline{v^2} = \frac{1}{2} M \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} M \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} M \overline{v_z^2}$$

επομένως

$$\overline{E} = \overline{E_x} + \overline{E_y} + \overline{E_z} = \frac{1}{2} RT + \frac{1}{2} RT + \frac{1}{2} RT$$

Ισοκατανομή ενέργειας στις
3 συνιστώσες κίνησης

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

Ενέργεια μονοδιάστατου
αρμονικού ταλαντωτή

$$E = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right)$$

Ενέργεια γραμμικού
στροφέα

Ισοκατανομή ενέργειας μεταξύ βαθμών ελευθερίας

$$\text{Ενέργεια ιδανικού αερίου} : E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$$

$$\text{Μονο-ατομικά αέρια} : 3x(RT/2) = 3RT/2$$

$$\text{Διατομικά αέρια} : 3x(RT/2) + 2x(RT/2) + E_{\text{vib}} = 5RT/2 + E_{\text{vib}}$$

$$\text{3-ατομικά αέρια γραμμικά} : 3x(RT/2) + 2x(RT/2) + E_{\text{vib}} = 5RT/2 + E_{\text{vib}}$$

$$\text{3-ατομικά αέρια μη γραμμικά} : 3x(RT/2) + 3x(RT/2) + E_{\text{vib}} = 3R + E_{\text{vib}}$$

$$\text{ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ} : E_{\text{rot}} = L_x^2/2I_x + L_y^2/2I_y$$

$$\text{Σε συνήθεις θερμοκρασίες (} B \ll k_B T \text{)} \quad [E_{\text{rot}} = BJ(J+1)]$$

$$\text{ΔΟΝΗΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ} : E_{\text{vib}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = p_x^2/2m + kx^2/2$$

$$\text{Σε συνήθεις θερμοκρασίες (} \Delta E \gg k_B T \text{)} : E_{\text{vib}} = h\nu/2 \quad [E_u = (u+1/2)h\nu]$$

$$\text{Σε υψηλές θερμοκρασίες} : E_{\text{vib}} = 2x(3N-5)x(RT/2) \quad \text{ή} \quad 2x(3N-6)x(RT/2)$$

Χρήσιμοι σύνδεσμοι

http://galileo.phys.virginia.edu/classes/252/kinetic_theory.html

http://en.wikipedia.org/wiki/Maxwell%E2%80%93Boltzmann_distribution