☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΑΕΡΙΩΝ
ΘΕΩΡΙΑ

Περιεχόμενα

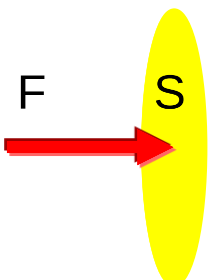
☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

1. Κινητική Θεωρία των Αεριών

Στην Κινητική θεωρία εφαρμόζουμε τους Νόμους της μηχανικής με την Στατιστική Μέθοδο και εκφράζουμε τις θερμοδυναμικές ποσότητες (π.χ P, V,T) σαν συνάρτηση των ποσοτήτων που χαρακτηρίζουν την μικροσκοπική κλίμακα (π.χ. η ταχύτητα και η κινητική ενέργεια των μορίων ενός αερίου).

2. Πίεση

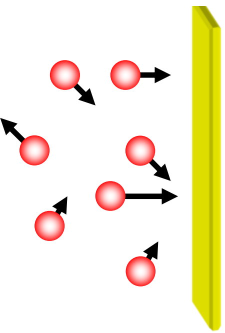
Ως **πίεση** χαρακτηρίζεται η δύναμη που ασκείται στη μονάδα της επιφάνειας ενός υλικού και ορίζεται ως το πηλίκο της ασκούμενης δύναμης που δρα σε μία επιφάνεια δια του εμβαδού της επιφάνειας αυτής.



$$P = \frac{F}{S}$$

$$\textbf{ΠΙΕΣΗ} = \frac{\textbf{ΔΥΝΑΜΗ}}{\textbf{ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ}}$$

3. Κινητική Ερμηνεία της Πίεσης

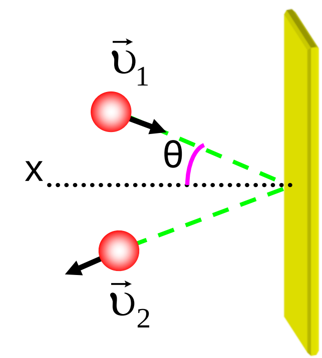


Η **πίεση** των αερίων στα τοιχώματα ενός δοχείου είναι αποτέλεσμα των κρούσεων των μορίων με αυτά.

Η **δύναμη** (F) είναι ο ρυθμός μεταβολής της ορμής στην μονάδα του χρόνου.

$$F = \frac{dp}{dt}$$

Όταν ένα σωματίδιο (μόριο) του αερίου συγκρούεται με τα τοιχώματα του δοχείου μεταδίδει στο τοίχωμα ορμή.
Αυτή είναι **ίση** με την μεταβολή της ορμής του σωματιδίου λόγω κρούσης του με το τοίχωμα.
Αν οι συγκρούσεις είναι ελαστικές, όπως θεωρήσαμε στο Ιδανικό αέριο τότε η μεταβολή της ορμής του θα είναι:



$$\Delta\vec{p} = m\vec{\upsilon}_2 - m\vec{\upsilon}_1 \Rightarrow \Delta\vec{p} = m(\upsilon_{2x}\hat{i} - \upsilon_{2y}\hat{j}) - (-\upsilon_{1x}\hat{i} - \upsilon_{2y}\hat{j}) \Rightarrow \Delta\vec{p} = m(\upsilon_{2x} + \upsilon_{1x})\hat{i} \Rightarrow \Delta\vec{p} = 2m\upsilon_x\hat{i}$$

Το μέτρο της μεταβολή της ορμής του θα είναι:

$$\Delta p = 2m\upsilon_x$$

Όπως είχαμε δείξει στην Ενότητα 4 του Κεφαλαίου 1 η συχνότητα κρούσεων

$$n\upsilon_x^+$$

Η **πίεση** ουσιαστικά θα είναι μέση τιμή της ορμής που μεταδίδεται (**Δp**) από **όλα τα μόρια** του αερίου στο τοίχωμα του δοχείου **ανά μονάδα χρόνου** και **επιφάνειας** (= συχνότητα κρούσεων).

P_x = <μεταδιδόμενη ορμή · συχνότητα κρούσεων > $\Rightarrow P_x = \left\langle 2m\upsilon_x^+ n\upsilon_x^+ \right\rangle = 2mn\left\langle \upsilon_x^{+2} \right\rangle$

Η μέση τετραγωνική ταχύτητα των μορίων που κινούνται στον άξονα του x κατά την θετική φορά θα είναι:

$$\left\langle \upsilon_x^{+2} \right\rangle = \int_0^{+\infty} \upsilon_x^2 f(\upsilon_x) d\upsilon_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^{+\infty} \upsilon_x^2 e^{-\frac{m\upsilon_x^2}{2kT}} d\upsilon_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{1}{2\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}}\right)^3} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{1}{2\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}}\right)^3} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{kT}{2m}$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-(rx)^m} dx = \frac{1}{mr^{n+1}} \Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)$$

$$n = 2, m = 2, r = \sqrt{\frac{m}{2kT}}$$

Άρα $P_x = nkT$

Και επειδή η πίεση είναι ισοτροπική, δηλαδή ίδια σε όλες τις διευθύνσεις θα έχουμε

$P = nkT$ όμως $\left\langle \upsilon^2 \right\rangle = \frac{3kT}{m}$ άρα $P = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{1}{2} m\upsilon^2 \right\rangle$

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

ΒΑΣΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

$$P = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{1}{2} m \upsilon^2 \right\rangle$$

Πίεση
Μακροσκοπικό μέγεθος

Μέση Κινητική Ενέργεια
Μικροσκοπικό μέγεθος

4. Καταστατική εξίσωση των Ιδανικών Αερίων

$$P = nkT$$

Αν στο αέριο **δεν επιδρούν εξωτερικές δυνάμεις** και βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας (ομογενές κατανεμημένο) τότε η συγκέντρωση θα είναι σταθερή και ίση με $n = N/V$ επομένως μπορούμε να γράψουμε

$$PV = NkT$$

Επειδή $R = kN_A$ και ο αριθμός των mole $\nu = N/N_A$ μπορούμε να γράψουμε

$$PV = \nu RT$$

Η σταθερά $R = kN_A = 8.31441$ J/(mole·K) ονομάζεται **ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΣΤΑΘΕΡΑ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ**.

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

Από τη σχέση $P = nkT$ παρατηρούμε ότι η πίεση εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση (n) και τη θερμοκρασία (T).

Τι θα άλλαζε στην πίεση αν υπήρχε εξωτερικό πεδίο;

Αν η θερμοκρασία είναι σταθερή, η παρουσία ενός εξωτερικού πεδίου θα είχε ως αποτέλεσμα να μεταβάλλει την συγκέντρωση ακολουθώντας την κατανομή Boltzmann:

$$n = n_o e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$$

τότε προκύπτει μια απλή σχέση που μας δίνει την εξάρτηση της πίεσης από τη δυναμική ενέργεια του εξωτερικού πεδίου:

$$P = n_o kT e^{-\frac{\Delta U}{kT}} = P_o e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$$

Όπου ΔU η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας από το σημείο στο οποίο η πίεση είναι p_0 έως το σημείο που η πίεση είναι p.

Αν το εξωτερικό πεδίο είναι η βαρύτητα και θεωρώντας ότι η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται με το ύψος τότε:

$$P(z) = P_o e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

5. Θερμοκρασία

$$\left\langle \upsilon^2 \right\rangle = \frac{3kT}{m} \quad \Rightarrow T = \frac{2}{3k}\frac{1}{2}m\left\langle \upsilon^2 \right\rangle \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{3}{2}kT = \left\langle \frac{1}{2}m\upsilon^2 \right\rangle}$$

Θερμοκρασία
Μακροσκοπικό μέγεθος

Μέση Κινητική Ενέργεια
Μικροσκοπικό μέγεθος

Μικροσκοπικά η Θερμοκρασία είναι ανάλογη της μέσης κινητικής ενέργειας των μορίων.

Μακροσκοπικά η Θερμοκρασία είναι ένα ποσοτικό μέγεθος που δείχνει το πόσο «ζεστό» είναι ένα σώμα.

6. Θερμοδυναμική κλίμακα θερμοκρασίας

Στην Κλίμακα αυτή που ονομάζεται και κλίμακα Kelvin, η θερμοκρασία πήξης του νερού για πίεση περίπου με 10^5 Pa είναι $273{,}15^oC$, δηλαδή η κλίμακα Kelvin με την Κλίμακα Celsius θα συνδέεται με την σχέση:

$$T = \theta + 273{,}15$$

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

EMC²

7. Το απόλυτο μηδέν

Ο ορισμός της θερμοκρασίας $\frac{3}{2}kT = \left\langle \frac{1}{2}m\upsilon^2 \right\rangle$ προβλέπει ότι στους 0 K η μέση κινητική ενέργεια των μορίων του αερίου είναι μηδενική.

Το απόλυτο μηδέν, όμως, δεν μπορεί να επιτευχθεί, ενώ τόσο ο τρίτος θερμοδυναμικός νόμος, όσο οι αρχές τις κβαντομηχανικής αποδεικνύουν ότι η θερμοκρασία δεν μπορεί να γίνει μηδενική.

8. Βαθμοί Ελευθερίας & Θεώρημα Ισοκατανομής της Ενέργειας

Οι βαθμοί ελευθερίας (i) είναι το πλήθος των ανεξάρτητων μεταβλητών που με τις οποίες μπορούμε προσδιορίσουμε πλήρως την κατάσταση ενός συστήματος.

Το θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας

Σε κάθε βαθμό ελευθερίας συστήματος N σωματιδίων, που συνεισφέρει στην μέση ενέργεια*, αναλογεί ενέργεια ίση με kT/2

* και να είναι της μορφής $\alpha\xi^2$ (ξ = γενικευμένη θέση η ορμή)

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

Για **ένα σωματίδιο** που δεν βρίσκεται σε πεδίο δυνάμεων η ενέργεια του θα προσδιορίζεται πλήρως από την κινητική του ενέργεια

$$E = \frac{1}{2}m\upsilon_x^2 + \frac{1}{2}m\upsilon_y^2 + \frac{1}{2}m\upsilon_z^2$$

Δηλαδή για να προσδιορίσουμε πλήρως την ενέργεια του σωματιδίου χρειαζόμαστε τρεις ανεξάρτητες μεταβλητές την υ_x,υ_y, υ_z, άρα οι βαθμοί ελευθερίας για τον προσδιορισμό της ενέργειας είναι i = 3

Με άλλα λόγια ένα **μονοατομικό μόριο** θα έχει 3 βαθμούς ελευθερίας

Ένα **μονοατομικό αέριο** Ν ατόμων αραιό (**Ιδανικό αέριο**) θα έχει επομένως από το Θεώρημα Ισοκατονομής της ενέργειας μέση ενέργεια:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}kT$$

Η μέση ενέργεια του Ιδανικού αερίου θα είναι ίση με την μέση κινητική ενέργεια του, πράγμα που συμφωνεί και τα αποτελέσματα της κατανομής Maxwell.

$$\left\langle \frac{1}{2}m\upsilon^2 \right\rangle = \frac{3}{2}kT$$

Στην πραγματικότητα, όμως, ένα μόριο ανάλογα με την δομή του, μπορεί εκτός από **μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας** (δηλαδή δυνατότητα μεταφορικής κίνησης) να έχει και **περιστροφικούς βαθμούς** ελευθερίας αλλά και **ταλαντωτικούς βαθμούς ελευθερίας**.

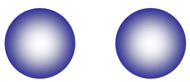
Η διέγερση ενός βαθμού ελευθερίας εξαρτάται από την ενέργεια που έχει το σύστημα και κατ' επέκταση από την θερμοκρασία του συστήματος.

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

Ένα **διατομικό μόριο** εκτός από τους 3 **μεταφορικούς βαθμούς** ελευθερίας που έχει, μπορεί να έχει ανάλογα με την θερμοκρασία του, ακόμα 2 **περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας**, ενώ σε υψηλότερη θερμοκρασία άλλους 3 **ταλαντωτικούς βαθμούς ελευθερίας**.

διατομικό μόριο

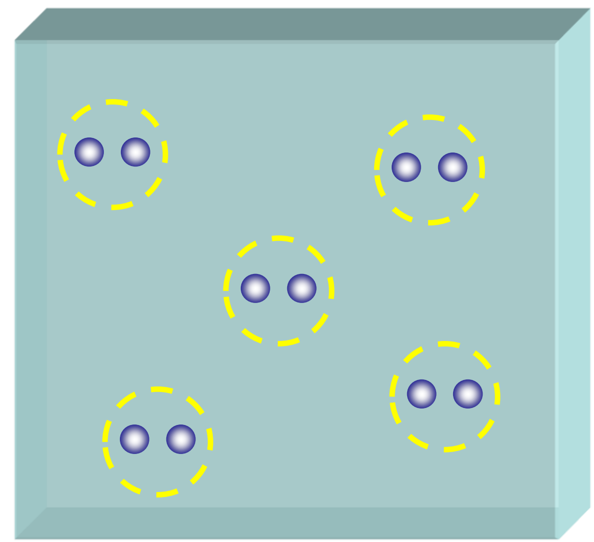
Χαμηλές Θερμοκρασίες



$$E = \frac{1}{2}m\upsilon_x^2 + \frac{1}{2}m\upsilon_y^2 + \frac{1}{2}m\upsilon_z^2$$

Σε χαμηλές θερμοκρασίες ακόμα και τα διατομικά μόρια έχουν μόνο 3 βαθμούς ελευθερίας διεγερμένους και η μέση ενέργεια τους θα είναι 3kT/2

διατομικό αέριο



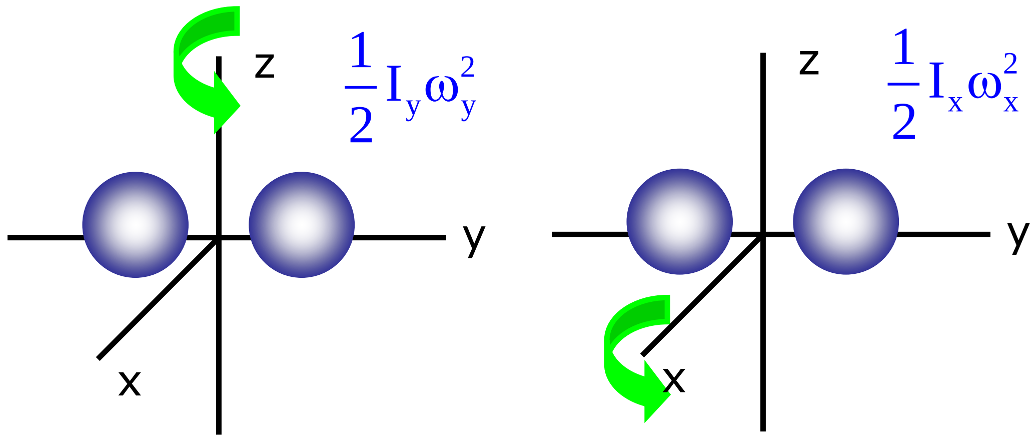
Δηλαδή τα άτομα του μορίου κινούνται σαν ένα σώμα

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

διατομικό μόριο

Υψηλότερες Θερμοκρασίες

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (θερμοκρασία δωματίου) διεγείρονται και οι 2 **περιστροφικοί βαθμοί** ελευθερίας και το μόριο αποκτά μέση ενέργεια τους 5kT/2



$$E = \frac{1}{2}m\upsilon_x^2 + \frac{1}{2}m\upsilon_y^2 + \frac{1}{2}m\upsilon_z^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2$$

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

διατομικό μόριο

Σε ακόμα υψηλότερες Θερμοκρασίες

Σε ακόμα ποιο υψηλές θερμοκρασίες διεγείρονται και οι 2 **ταλαντωτικοί βαθμοί** ελευθερίας και το μόριο αποκτά μέση ενέργεια τους 7kT/2

$$\frac{1}{2}kr^2$$

2 ταλαντώσεις στα επίπεδα xy και xz

$$E = \frac{1}{2}m\upsilon_x^2 + \frac{1}{2}m\upsilon_y^2 + \frac{1}{2}m\upsilon_z^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2 + \frac{1}{2}kr^2$$

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

Έτσι η μέση ενέργεια του ενός μορίου θα είναι:

Μόριο	Μεταφορικοί Βαθμοί Ελευθερίας	Περιστροφικοί Βαθμοί Ελευθερίας	Ταλαντωτικοί Βαθμοί Ελευθερίας	Μέγιστη Μέση Ενέργεια
Μονοατομικό	3	0	0	$3\frac{kT}{2}$
διατομικό	3	2	2	$5\frac{kT}{2}$
τριατομικό	3	3	6	$7\frac{kT}{2}$

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

9. Απόδειξη του Θεωρήματος Ισοκατανομής της Ενέργειας

Ας υποθέσουμε ότι το σύστημα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία θερμοκρασίας T. Αν μία γενικευμένη θέση ή ορμής ξ εμφανίζεται στην ενέργεια του δομικού λίθου του συστήματος στην μορφή $\alpha\xi^2$ τότε συνεισφέρει στην μέση ενέργεια του συστήματος κατά kT/2.

Η ενέργεια του σωματιδίου θα είναι:

$$E = \alpha\xi^2 + E'$$

Ενέργεια που οφείλεται σε όλους τους άλλους παράγοντες εκτός από τον $\alpha\xi^2$

Η μέση τιμή της ενέργειας της συντεταγμένης ξ θα είναι:

$$\left\langle \alpha\xi^2 \right\rangle = \int_0^{+\infty} \alpha\xi^2 f(\xi)\cdot d\xi \Rightarrow \quad \left\langle \alpha\xi^2 \right\rangle = \frac{\int_0^{+\infty} \alpha\xi^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\xi}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{E}{kT}} d\xi} \Rightarrow$$

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

$$\left\langle \alpha\xi^2 \right\rangle = \frac{\int_0^{+\infty} \alpha\xi^2 e^{-\frac{\alpha\xi^2}{kT}} d\xi \int_0^{+\infty} e^{-\frac{E'}{kT}} d\xi}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{\alpha\xi^2}{kT}} d\xi \int_0^{+\infty} e^{-\frac{E'}{kT}} d\xi} \Rightarrow$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-(rx)^m} dx = \frac{1}{mr^{n+1}} \Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)$$

$$\left\langle \alpha\xi^2 \right\rangle = \frac{\alpha \int_0^{+\infty} \xi^2 e^{-\frac{\alpha\xi^2}{kT}} d\xi}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{\alpha\xi^2}{kT}} d\xi} \Rightarrow$$

$$\left\langle \alpha\xi^2 \right\rangle = \frac{\alpha \frac{1}{2}\sqrt{\pi}\left(\frac{\alpha}{KT}\right)^{-3/2}}{\sqrt{\pi}\left(\frac{\alpha}{KT}\right)^{-1/2}} \Rightarrow \boxed{\left\langle \alpha\xi^2 \right\rangle = \frac{kT}{2}}$$