

# **Πρόχειρες σημειώσεις Στατιστικής Θερμοδυναμικής**

**Γεώργιος  
Φανουργάκης**



# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή στη Στατιστική Θερμοδυναμική

Η Στατιστική θερμοδυναμική ή Στατιστική μηχανική είναι η εφαρμογή της θεωρίας πιθανοτήτων, η οποία προσφέρει τα κατάλληλα μαθηματικά εργαλεία για την αντιμετώπιση μεγάλων πληθυσμών, στο πεδίο της μηχανικής, η οποία ασχολείται με την κίνηση σωματιδίων ή αντικειμένων που υπόκεινται σε δυνάμεις. Μας δίνει το πλαίσιο για να συσχετίσουμε τις μικροσκοπικές ιδιότητες μεμονωμένων ατόμων και μορίων με μακροσκοπικές ιδιότητες υλικών που παρατηρούνται στην καθημερινή ζωή, εξηγώντας με τον τρόπο αυτό τη θερμοδυναμική ως το φυσικό αποτέλεσμα της στατιστικής και της μηχανικής (κλασικής και κβαντικής) σε μικροσκοπικό επίπεδο.

Η Στατιστική θερμοδυναμική μας δίνει εξηγήσεις σε μοριακό επίπεδο των μακροσκοπικών θερμοδυναμικών ποσοτήτων, όπως το έργο, η θερμότητα, η ελεύθερη ενέργεια και η εντροπία, επιτρέποντας τις θερμοδυναμικές ιδιότητες μακροσκοπικών υλικών να συσχετισθούν με τα φασματοσκοπικά δεδομένα μεμονωμένων ατόμων. Η δυνατότητά της για μικροσκοπικές προβλέψεις βασισμένες σε μικροσκοπικές ιδιότητες είναι το κυριότερο πλεονέκτημα της στατιστικής μηχανικής σε σχέση με την κλασική θερμοδυναμική. Και οι δύο θεωρίες διέπονται από τον δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής μέσω της εντροπίας. Ωστόσο, η εντροπία στην θερμοδυναμική είναι μια εμπειρική ποσότητα, ενώ στη στατιστική θερμοδυναμική είναι μια συνάρτηση της κατανομής του συστήματος στις μικροκαταστάσεις του.

Από τα παραπάνω έγινε φανερό ότι με τον όρο μικροσκοπική κλίμακα εννοούμε μεγέθη ατομικών διαστάσεων, ενώ με τον όρο μακροσκοπική κλίμακα μεγέθη ή συστήματα που αποτελούνται από έναν αριθμό ατόμων της τάξεως του αριθμού Avogadro ( $\sim 10^{23}$  άτομα). Για μελέτες σε μικροσκοπική κλίμακα όπου τα κβαντικά φαινόμενα είναι έντονα, χρησιμοποιούμε την Κβαντική Μηχανική, ωστόσο σε κάποιες περιπτώσεις και κάτω από ορισμένες συνθήκες (π.χ. υψηλή θερμοκρασία ή χαμηλή πυκνότητα) η Κλασική μηχανική αποτελεί μια αρκετά καλή προσέγγιση. Για τη μελέτη μακροσκοπικών συστημάτων χρησιμοποιείται ανάλογα με το είδος του προβλήματος Κλασική μηχανική ή Θερμοδυναμική.

Μερικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν μικροσκοπικά συστήματα όπως μεμονωμένα άτομα ή μόρια είναι η μάζα, η ενέργεια, η ορμή και η στροφορμή. Οι ιδιότητες ενός μακροσκοπικού συστήματος όπως ενός υγρού ή ενός κρυστάλλου είναι αρκετά περισσότερες και εκτός από τις προηγούμενες ορισμένες ακόμα είναι η πίεση, η θερμοκρασία, η συμπιεστότητα, η ειδική θερμότητα, η θερμοχωρητικότητα και αρκετές άλλες. Σκοπός της Στατιστικής Θερμοδυναμικής είναι να συσχετίσει τις ιδιότητες των μακροσκοπικών συστημάτων με αυτές των μικροσκοπικών.

Στα επόμενα κεφάλαια θα μελετήσουμε μόνο συστήματα που βρίσκονται σε κατάσταση **θερμοδυναμικής ισορροπίας**. Τον όρο θερμοδυναμική ισορροπία τον έχουμε χρησιμοποιήσει στη Θερμοδυναμική για να χαρακτηρίσουμε ένα σύστημα που βρίσκεται σε θερμική, μηχανική και χημική ισορροπία. Η κατάσταση ισορροπίας ενός συστήματος καθορίζεται από τις τιμές ορισμένων παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, η πίεση και άλλες. Πιο συγκεκριμένα η θερμοδυναμική ισορροπία χαρακτηρίζεται από το ελάχιστο ενός δυναμικού όπως η ενέργεια Helmholtz (για συστήματα σε σταθερή θερμοκρασία και όγκο) η ενέργεια Gibbs (για συστήματα σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία) και άλλα.

## 1.1 Βασικές έννοιες

Στη θερμοδυναμική ενδιαφερόμαστε να μελετήσουμε **μακροσκοπικές** ιδιότητες ενός συστήματος, όπως η εσωτερική ενέργεια, ειδική θερμότητα, συμπιεστότητα και μερικές άλλες. Οι ιδιότητες αυτές είναι το συνολικό αποτέλεσμα των πολύπλοκων κινήσεων και αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων που το σύστημα αποτελείται όπως και ορισμένων εξωτερικών παραμέτρων όπως ο όγκος του δοχείου στο οποίο βρίσκεται ένα αέριο ή η παρουσία ενός ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου.

Η κβαντομηχανική ή η κλασική μηχανική θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει σε μοριακό επίπεδο όλες αυτές τις πολύπλοκες διαδικασίες σε κάθε χρονική στιγμή και μέσω αυτών να καταλήξει στις μακροσκοπικές ιδιότητες του συστήματος. Ωστόσο μια τέτοια προσέγγιση είναι πρακτικά ανέφικτη κυρίως λόγω του τεράστιου αριθμού μορίων που το σύστημα αποτελείται που όπως είδαμε είναι της τάξης του αριθμού Avogadro ( $\sim 10^{23}$ ). Πιο συγκεκριμένα για ένα σύστημα που αποτελείται από  $N$  σωματίδια η κατάσταση του προσδιορίζεται στα πλαίσια της κβαντομηχανικής από τις  $3N$  θέσεις των σωματίων (ο παράγοντας 3 προέρχεται από το γεγονός ότι κάθε σωματίο κινείται στον τρισδιάστατο χώρο), ή στα πλαίσια της κλασικής μηχανικής από  $6N$  μεταβλητές ( $3N$  προσδιορίζουν τις συντεταγμένες των σωματίων και  $3N$  τις αντίστοιχες ορμές τους). Τις καταστάσεις αυτές τις ονομάζουμε **μικροσκοπικές**.

Οι μικροσκοπικές καταστάσεις ενός συστήματος είναι πρακτικά αδύνατον να μελετηθούν με ακρίβεια ακόμα και με τους πιο σύγχρονους υπολογιστές λόγω του τεράστιου αριθμού τους. Ωστόσο εκείνο που μας ενδιαφέρει περισσότερο δεν είναι η συμπεριφορά του κάθε μορίου χωριστά αλλά η συμπεριφορά του συστήματος ως ενός συνόλου όλων των μορίων που αυτό αποτελείται. Έτσι αντί μιας περιγραφής του συστήματος σε μικροσκοπικό επίπεδο που απαιτεί ταυτόχρονο προσδιορισμό ενός τεράστιου αριθμού παραμέτρων ( $3N$  και  $6N$  στα πλαίσια της κβαντομηχανικής και κλασικής μηχανικής αντίστοιχα) στα πλαίσια της Θερμοδυναμικής μας αρκεί η μακροσκοπική του περιγραφή που προσδιορίζεται από ένα πολύ μικρότερο αριθμό παραμέτρων (συνήθως μικρότερο του δέκα).

## 1.2 Στατιστικό σύνολο

Έστω ένα σύστημα το οποίο ενδιαφερόμαστε να μελετήσουμε και να προσδιορίσουμε τις μακροσκοπικές του ιδιότητες. Η προσέγγιση που θα ακολουθήσουμε για να το πετύχουμε αυτό είναι να θεωρήσουμε έναν πολύ μεγάλο αριθμό (έστω  $N_T$ ) αντιγράφων του συστήματος αυτού καθένα από τα οποία βρίσκεται σε μια δεδομένη χρονική στιγμή σε μια διαφορετική μικροκατάσταση. Το σύνολο αυτών των αντιγράφων θα το ονομάσουμε **στατιστικό σύνολο**. Κάθε ένα από τα αντίγραφα αυτά είναι ανεξάρτητο από τα υπόλοιπα, ωστόσο οι εξωτερικές συνθήκες είναι κοινές για όλα τα αντίγραφα. Για παράδειγμα όλα τα αντίγραφα βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία ή σε όλα επιβάλλεται το ίδιο εξωτερικό ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο. Οι εξωτερικές παράμετροι όπως η θερμοκρασία, η πίεση, τα εξωτερικά πεδία και άλλα επηρεάζουν τις καταστάσεις που μπορεί να βρεθεί το φυσικό σύστημα, ωστόσο αφού οι εξωτερικές παράμετροι είναι κοινές για όλα τα αντίγραφα έτσι και οι πιθανές καταστάσεις που αυτά μπορούν να βρεθούν είναι επίσης κοινές. Έστω ότι συμβολίζουμε μια μικροκατάσταση με  $i$  της οποίας η ενέργεια είναι  $E_i$ . Προσδιορίζοντας διαδοχικά και για τα  $N_T$  αντίγραφα την μικροκατάσταση που βρίσκονται σε μια δεδομένη στιγμή παρατηρούμε ότι  $n_i$  από αυτά βρίσκονται στην μικροκατάσταση  $i$ . Για παράδειγμα βλέπουμε ότι  $n_0$  αντίγραφα βρίσκονται στην μικροκατάσταση 0 με ενέργεια  $E_0$ ,  $n_1$  στην μικροκατάσταση 1 με ενέργεια  $E_1$  κ.ο.κ. Μπορούμε με συνοπτικό τρόπο να προσδιορίσουμε τους πληθυσμούς του στατιστικού συνόλου ως  $(n_0, n_1, n_2, \dots)$ . Είναι προφανές ότι  $N_T = n_0 + n_1 + n_2 + \dots$ . Έτσι η πιθανότητα να βρούμε το σύστημα σε μια μικροκατάσταση  $i$  είναι

$$p_i = \frac{n_i}{N_T} \quad (1.1)$$

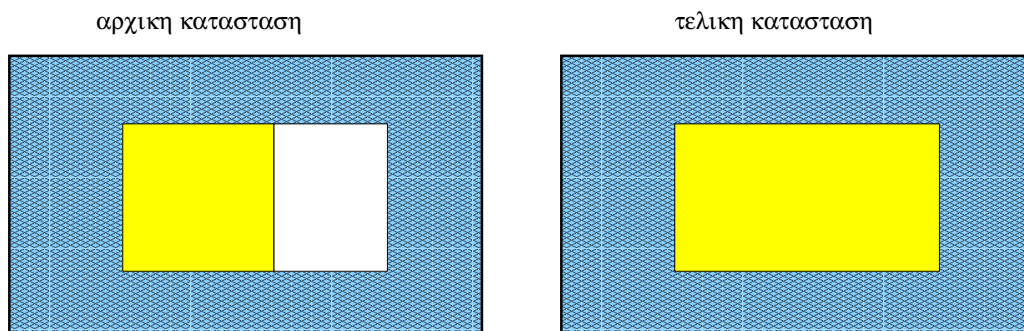
Οι πληθυσμοί  $n_i$  (ή οι αντίστοιχες πιθανότητες τους  $p_i$ ) ορίζουν μία χαρακτηριστική **κατανομή** του στατιστικού συνόλου στο χώρο των μικροκαταστάσεων.

Θα θεωρήσουμε ότι τα  $N_T$  αντίγραφα του στατιστικού συνόλου είναι απομονωμένα. Ως **απομονωμένο σύστημα** είναι κάθε σύστημα το οποίο δεν αλληλεπιδράει με το περιβάλλον δηλαδή δεν ανταλλάσσει με αυτό μάζα ή ενέργεια. Εφόσον η ενέργεια  $E$  του συστήματος παραμένει σταθερή οι προσιτές καταστάσεις του συστήματος είναι όλες αυτές οι καταστάσεις που επίσης έχουν ενέργεια  $E$ . Η βασική παραδοχή πάνω στην οποία θεμελιώνεται η Στατιστική Θερμοδυναμική είναι η **αρχή της ισοδυναμίας των προσιτών καταστάσεων** ή αρχή των ίσων a priori πιθανοτήτων που διατυπώνετε

*Ένα απομονωμένο σύστημα σε ισορροπία μπορεί να βρεθεί με την ίδια πιθανότητα σε κάθε προσιτή του μικροκατάσταση*

Η παραπάνω αρχή αποτελεί μια βασική υπόθεση της στατιστικής μηχανικής - μας λέει ότι ένα σύστημα σε ισορροπία δεν έχει καμιά προτίμηση για κάποια από τις προσιτές του μικροκαταστάσεις. Αν  $\Omega$  ο συνολικός αριθμός μικροκαταστάσεων σε μια δεδομένη ενέργεια, η πιθανότητα να βρεθεί σε κάποια από αυτές είναι  $p = 1/\Omega$ . Η παραπάνω αρχή είναι απαραίτητη γιατί μας επιτρέπει να συμπεράνουμε ότι για ένα σύστημα σε ισορροπία η θερμοδυναμική του κατάσταση (μακροκατάσταση) η οποία είναι αποτέλεσμα ενός μεγαλύτερου αριθμού μικροκαταστάσεων είναι επίσης η πιο πιθανή μακροκατάσταση του συστήματος.

Θεωρούμε ένα σύστημα στο οποίο οι τιμές για όλες τις μετρούμενες μακροσκοπικές του ιδιότητες παραμένουν αμετάβλητες στο χρόνο. Το σύστημα αυτό βρίσκεται σε κατάσταση **θερμοδυναμικής ισορροπίας**. Στην περίπτωση αυτή αντίστοιχα με τις μακροσκοπικές ιδιότητες παραμένουν αμετάβλητες και οι πιθανότητες όλων των προσιτών καταστάσεων. Για ένα απομονωμένο σύστημα σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας οι πιθανότητες όλων των προσιτών καταστάσεων **δε μεταβάλλονται** με το χρόνο και είναι **ίσες μεταξύ τους**. Συνεπώς το απομονωμένο σύστημα θα συνεχίσει να παραμένει σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.



Σχήμα 1.1: Το αέριο στην αρχική κατάσταση περιορίζεται από ένα χώρισμα και δεν καταλαμβάνει όλο το χώρο του δοχείου. Στη συνέχεια το χώρισμα απομακρύνεται και το αέριο καταλαμβάνει όλο το χώρο του δοχείου.

Τι συμβαίνει ωστόσο όταν ένα σύστημα βρεθεί μακριά από την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, όπως ένα σύστημα που υπόκειται σε μια μη αντιστρεπτή διαδικασία; Παράδειγμα μη αντιστρεπτής διαδικασίας είναι ένα αέριο το οποίο αρχικά είναι εγκλωβισμένο σε ένα δοχείο με όγκο  $V_{\text{αρχικό}}$ . Το σύστημα είναι απομονωμένο από το περιβάλλον δηλαδή δεν ανταλλάσσει μάζα ή ενέργεια με αυτό και βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Στη συνέχεια μετακινώντας ένα διάφραγμα επιτρέπουμε στο αέριο να εκτονωθεί σε ένα δοχείο με μεγαλύτερο όγκο  $V_{\text{τελικό}}$ . Το σύστημα αυτό μετά από κάποιο χρονικό διάστημα θα φτάσει και πάλι σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η ενέργεια του συστήματος δεν άλλαξε κατά τη μετάβαση του συστήματος από την αρχική στην τελική κατάσταση ωστόσο οι μικροκαταστάσεις του συστήματος είναι διαφορετικές αφού το αέριο βρίσκεται πλέον σε δοχείο μεγαλύτερου όγκου. Η διαδικασία αυτή είναι μη αντιστρεπτή. Παρατηρούμε ότι από τη στιγμή που απομακρύνουμε το διάφραγμα στο δοχείο και το σύστημα βρέθηκε μακριά από μια κατάσταση ισορροπίας κινήθηκε αυθόρμητα προς την καινούργια (τελική) κατάσταση ισορροπίας ανακατανέμο-

ντας τις πιθανότητες όλων των προσιτών του καταστάσεων κατά τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε τελικά αυτές να εξισωθούν. Συμπερασματικά, οποιοδήποτε σύστημα βρεθεί σε κατάσταση μη ισορροπίας μεταβαίνει αυθόρμητα προς μια κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και η διαδικασία αυτή είναι μη αντιστρεπτή.

## Κεφάλαιο 2

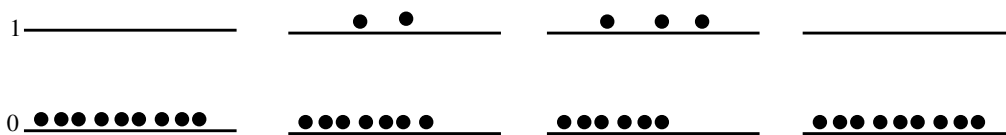
# Κατανομή Μοριακών καταστάσεων - Κανονικό Στατιστικό σύνολο

### 2.1 Στατιστικό σύνολο

Τα πιο σημαντικά στατιστικά σύνολα στη στατιστική θερμοδυναμική είναι:

1. **μικροκανονικό σύνολο** ( $NVE$ ) Το καθ' ένα από τα  $N_T$  αντίγραφα έχει τον ίδιο σταθερό αριθμό σωματιδίων  $N$  και όγκο  $V$ , ενώ είναι απομονωμένα δηλαδή έχουν σταθερή ενέργεια  $E$ .
2. **κανονικό σύνολο** ( $NVT$ ) Το καθ' ένα από τα  $N_T$  αντίγραφα έχει τον ίδιο σταθερό αριθμό σωματιδίων  $N$  και όγκο  $V$ , ενώ είναι σε θερμική ισορροπία μεταξύ τους δηλαδή όλα έχουν την ίδια θερμοκρασία  $T$ .
3. **μεγαλοκανονικό σύνολο** ( $\mu VT$ ) Το καθ' ένα από τα  $N_T$  αντίγραφα έχει τον ίδιο όγκο  $V$ , ενώ όλα είναι σε θερμική ισορροπία μεταξύ τους δηλαδή όλα έχουν την ίδια θερμοκρασία  $T$ . Ωστόσο επιτρέπεται να ανταλλάξουν μεταξύ τους σωματίδια διατηρώντας όμως σταθερό το χημικό τους δυναμικό  $\mu$ .

Έστω ότι έχουμε  $N_T$  αντίγραφα του στατιστικού συνόλου και σε μία δεδομένη στιγμή  $n_0$  απ' αυτά βρίσκονται στην κβαντική κατάσταση 0,  $n_1$  στην κβαντική κατάσταση 1,  $n_2$  στην κβαντική κατάσταση 2 κτλ. Η **στιγμιαία απεικόνιση** του στατιστικού συνόλου ορίζεται από την κατανομή των πληθυσμών  $(n_0, n_1, n_2, \dots)$  τη δεδομένη χρονική στιγμή. Για να γίνει κατανοητή η έννοια της στιγμιαίας απεικόνισης και της μικροκατάστασης παρατηρήστε στο Σχήμα 2.1 ότι το σύστημα μπορεί να βρεθεί σε δύο κβαντικές καταστάσεις (μικροκαταστάσεις) 0 και 1, ενώ στα τέσσερα στιγμιότυπα που φαίνονται οι κατανομές πληθυσμών  $(n_0, n_1)$  που ορίζουν τη στιγμιαία απεικόνιση του στατιστικού συνόλου είναι διαδοχικά  $(9, 0)$ ,  $(7, 2)$ ,  $(6, 3)$ ,  $(9, 0)$ . Στο σύνολο αυτό έχουμε  $N_T = 9$  αντίγραφα.



Σχήμα 2.1: Εννέα αντίγραφα ενός Στατιστικού συνόλου με δύο ενεργειακές στάθμες σε τέσσερις διαφορετικές στιγμές.

Συμβολίζουμε με  $A$  μια οποιαδήποτε ιδιότητα ενός συστήματος όπως την ενέργεια  $E$ . Μια δεδομένη στιγμή το σύστημα βρίσκεται στη στιγμιαία απεικόνιση  $j$  στην οποία έχουμε την κατανομή πληθυσμών  $(n_0, n_1, n_2, \dots)$ . Σε κάθε μια από τις κβαντικές καταστάσεις  $0, 1, 2, \dots$  η τιμή της ιδιότητας  $A$  είναι αντίστοιχα  $A_0, A_1, A_2, \dots$ . Εξ' ορισμού η μέση τιμή  $\langle A \rangle$  της ιδιότητας  $A$  τη δεδομένη στιγμή  $j$  είναι

## 8ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ - ΚΑΝΟΝΙΚΟ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ

$$\langle A \rangle = \frac{n_0 A_0 + n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots}{N_T} = \frac{\sum_i n_i A_i}{N_T} \quad (2.1)$$

Προσέξτε ότι η παραπάνω έκφραση αναφέρεται στη μέση τιμή μιας ιδιότητας  $A$  για μια δεδομένη στιγμιαία απεικόνιση. Προφανώς και υπάρχουν πολλές στιγμιαίες απεικονίσεις και η μέση τιμή της ιδιότητας  $A$  είναι διαφορετική για κάθε μία από αυτές. Αν γνωρίζαμε πόσο σημαντική είναι η κάθε μία απ' αυτές θα μπορούσαμε να υπολογίσουμε και τη μέση τιμή της ιδιότητας  $A$  για το σύστημα. Για το λόγο αυτό θα χρησιμοποιήσουμε το **στατιστικό βάρος** που προσδιορίζει τη βαρύτητα κάθε στιγμιαίας απεικόνισης. Ένα σύστημα έχει μεγάλη πιθανότητα να βρεθεί σε μία κατανομή με μεγάλο στατιστικό βάρος και μικρή πιθανότητα σε μια κατανομή με μικρό στατιστικό βάρος.

Θα αποδείξουμε χρησιμοποιώντας μαθηματικά ποιο είναι το στατιστικό βάρος μιας κατανομής. Ωστόσο θα προσπαθήσουμε να το κατανοήσουμε πρώτα ποιοτικά με ένα παράδειγμα. Έστω ότι μια στιγμιαία απεικόνιση ενός στατιστικού συνόλου περιγράφεται από την κατανομή  $(n_0, n_1, n_2, \dots)$ . Προφανώς και ο συνολικός αριθμός αντιγράφων  $N_T$  του στατιστικού συνόλου είναι  $N_T = n_0 + n_1 + n_2 + \dots$ . Θεωρούμε ότι το  $N_T$  παραμένει σταθερό και ότι το κάθε αντίγραφο μπορεί να βρεθεί σε κάθε μία κβαντική κατάσταση με την ίδια πιθανότητα. Μερικές στιγμιαίες απεικονίσεις του συνόλου είναι: α)  $(N_T, 0, 0, \dots)$ , β)  $(N_T - 1, 1, 0, \dots)$ , γ)  $(N_T - 2, 2, 0, \dots)$  και δ)  $(N_T - 2, 1, 1, \dots)$ . Η κατανομή-α μπορεί να επιτευχθεί με έναν μόνο τρόπο αφού όλα τα αντίγραφα  $N_T$  βρίσκονται στην κβαντική κατάσταση 0. Αντίθετα η κατανομή-β μπορεί να επιτευχθεί με  $N_T$  διαφορετικούς τρόπους αφού κάθε ένα από τα  $N_T$  αντίγραφα μπορεί να πάει στην κβαντική κατάσταση 1 ενώ τα υπόλοιπα  $N_T - 1$  θα παραμείνουν στην 0. Είναι λοιπόν εύκολο να συμπεράνουμε ότι η κατανομή-β είναι  $N_T$  φορές πιο πιθανή να συμβεί από την κατανομή-α. Για τις κατανομές-γ και -δ ο αριθμός τρόπων που μπορούν να επιτευχθούν είναι αντίστοιχα:  $(N_T - 1)/2$  και  $(N_T - 1)N_T$ .

**Άσκηση** Κάντε επανάληψη στη θεωρία πιθανοτήτων και προσπαθήστε να αποδείξετε ότι αν  $N_T$  είναι το σύνολο στοιχείων του στατιστικού συνόλου, ο αριθμός διαφορετικών τρόπων  $W$  που μπορεί να επιτευχθεί μια οποιαδήποτε κατανομή  $(n_0, n_1, n_2, \dots)$  είναι

$$W = \frac{N_T!}{n_0! n_1! n_2! \dots} \quad (2.2)$$

Στα περισσότερα προβλήματα που συναντάμε είναι προτιμότερο αντί το  $W$  να χρησιμοποιήσουμε το λογάριθμο του  $\ln W$ . Έτσι ξεκινώντας από την Εξ.-2.2 έχουμε

$$\ln W = \ln \frac{N_T!}{n_0! n_1! n_2! \dots} = \ln N_T! - \ln(n_0! n_1! n_2! \dots) = \ln N_T! - \sum_i \ln n_i! \quad (2.3)$$

Μια πολύ χρήσιμη ιδιότητα στα μαθηματικά είναι

$$x! = \left(\frac{x}{e}\right)^x \text{ προσέγγιση Stirling}$$

που ισχύει για  $x \gg 1$ . Παίρνοντας λογαρίθμους:

$$\ln x! = \ln \left(\frac{x}{e}\right)^x \Rightarrow \ln x! = x \ln \left(\frac{x}{e}\right) \Rightarrow \ln x! = x \ln(x) - x$$

Εφαρμόζοντας την προσέγγιση Stirling καταλήγουμε να γράψουμε την Εξ.2.3 στη μορφή:

$$\ln W = N_T \ln N_T - N_T - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) = N_T \ln N_T - \sum_i n_i \ln n_i \quad (2.4)$$

**Παρατήρηση** Εξοικειωθείτε με τα βήματα που κάναμε για να καταλήξουμε στην Εξ.2.4 ξεκινώντας από την Εξ.2.3 αφού παρόμοια βήματα θα συναντούμε πολύ συχνά και στο μέλλον.



## 2.2 Κατανομή πληθυσμών

Θα προσπαθήσουμε να υπολογίσουμε ποια από τις πολλές κατανομές των  $N_T$  αντιγράφων που είναι προσιτές σ' ένα σύστημα έχει το μεγαλύτερο στατιστικό βάρος. Αν το στατιστικό βάρος αυτής της κατανομής είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο στατιστικό βάρος των υπόλοιπων κατανομών θα μπορούσαμε να δεχτούμε ότι το σύστημα βρίσκεται σχεδόν πάντα σε αυτήν και οι διάφορες ιδιότητές του θα μπορούσαν να εξαχθούν απ' αυτήν χρησιμοποιώντας για παράδειγμα την εξ.2.1.

Θα ξεκινήσουμε θεωρώντας ένα σύστημα που αποτελείται από  $N$  σωματία που καταλαμβάνουν σταθερό όγκο  $V$ . Το καθένα από τα  $N_T$  αντίγραφα του συνόλου δεν είναι απομονωμένο αλλά ανταλλάσσει ενέργεια με τα υπόλοιπα αντίγραφα έτσι ώστε όλα να βρίσκονται σε σταθερή θερμοκρασία  $T$ . Μιλάμε λοιπόν για την κανονική ( $NVT$ ) συλλογή. Ωστόσο το σύστημα των  $N_T$  αντιγράφων είναι απομονωμένο από το περιβάλλον και έτσι η μέση τιμή  $\langle E \rangle$  της ενέργειάς του δε μεταβάλλεται με τον χρόνο. Από τις προηγούμενες παραδοχές μπορούμε να γράψουμε τις ακόλουθες δύο εξισώσεις:

$$\begin{aligned}\sum_i n_i &= N_T \\ \sum_i n_i E_i &= N_T \langle E \rangle\end{aligned}\quad (2.5)$$

Ζητάμε να βρούμε για ποια κατανομή πληθυσμών  $(n_0, n_1, n_2, \dots)$  η συνάρτηση  $\ln W$  και κατά συνέπεια η  $W$  γίνεται μέγιστη δεδομένων των περιορισμών της εξ.2.5. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούμε τη μέθοδο πολλαπλασιαστών Lagrange. Στη συνάρτηση  $\ln W$  προσθέτουμε τους δύο περιορισμούς πολλαπλασιασμένους με τις σταθερές  $\alpha$  και  $-\beta$  (πολλαπλασιαστές Lagrange)

$$\ln W(n_0, n_1, n_2, \dots) + \alpha \left( \sum_i n_i - N_T \right) - \beta \left( \sum_i n_i E_i - N_T \langle E \rangle \right) \quad (2.6)$$

Για να βρούμε τα ακρότατα αυτής της συνάρτησης παίρνουμε τις μερικές παραγώγους της  $\ln W$  ως προς τις μεταβλητές  $n_0, n_1, n_2, \dots$ , και τις θέτουμε μηδέν.

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha \frac{\partial}{\partial n_i} (\sum_i n_i - N_T) - \beta \frac{\partial}{\partial n_i} (\sum_i n_i E_i - N_T \langle E \rangle) = 0 \Leftrightarrow$$

οπότε

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha(1 - 0) - \beta(E_i - 0) = 0 \quad (2.7)$$

Χρησιμοποιώντας το  $\ln W$  της Εξ.-2.4 μπορούμε να γράψουμε την προηγούμενη εξίσωση ως:  $(-\ln n_i - 1) + \alpha - \beta E_i = 0$  απ' όπου εύκολα καταλήγουμε στο

$$n_i = c e^{-\beta E_i} \quad (2.8)$$

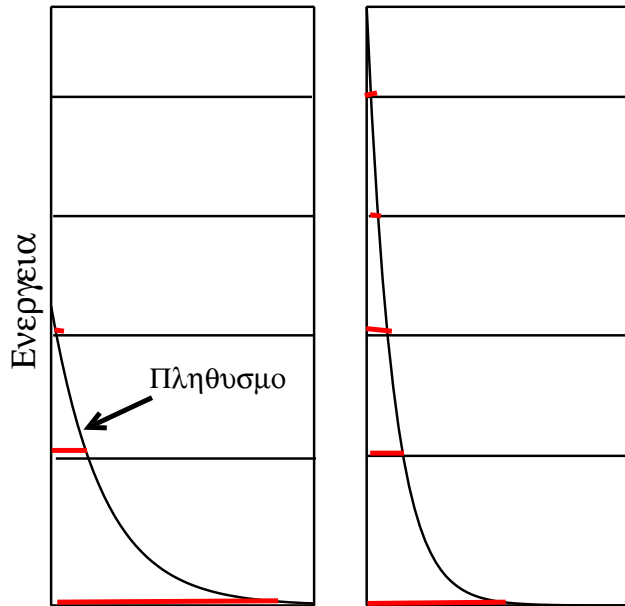
Το  $c (= e^{\alpha-1})$  είναι σταθερά κανονικοποίησης που προσδιορίζεται από τη συνθήκη:  $N_T = \sum_i n_i$  απ' όπου προκύπτει ότι  $c = N_T/Q$  όπου το  $Q$  δίνεται από τη σχέση

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (2.9)$$

Συνδυάζοντας τα παραπάνω μπορούμε να γράψουμε τον πληθυσμό κάθε ενεργειακής κατάστασης ως

$$n_i = N_T \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} = N_T \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (2.10)$$

Σχήμα 2.2: Η κατανομή Boltzmann προβλέπει ότι ο πληθυσμός μιας κατάστασης μειώνεται εκθετικά με της ενέργεια της κατάστασης. (αριστερά) Σε χαμηλές θερμοκρασίες μόνο οι χαμηλότερες ενεργειακά καταστάσεις έχουν σημαντικό πληθυσμό. (δεξιά) Σε υψηλές θερμοκρασίες τόσο οι υψηλά όσο και οι χαμηλά ενεργειακές καταστάσεις έχουν σημαντικό πληθυσμό. Σε άπειρη θερμοκρασία (δεν δίνεται εδώ) όλες οι καταστάσεις έχουν τον ίδιο πληθυσμό.



και διαιρώντας την προηγούμενη εξίσωση με  $N_T$  να πάρουμε την πιο πιθανή κατανομή πληθυσμών του συστήματος ( $p_i = n_i/N_T$ ) δηλ.

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (2.11)$$

Η προηγούμενη κατανομή είναι γνωστή ως **κατανομή Boltzmann**. Θα δείξουμε αργότερα ότι η σταθερά  $\beta = 1/k_B T$  δεν είναι παρά το αντίστροφο της θερμικής ενέργειας του συστήματος. Το  $k_B$  είναι η σταθερά Boltzmann ( $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) και  $T$  η θερμοκρασία του συστήματος. Το Σχήμα 2.2 μας δείχνει τη συμπεριφορά ενός συστήματος που ακολουθεί την κατανομή Boltzmann.

### 2.3 Κανονικό άθροισμα καταστάσεων

Το άθροισμα για τον υπολογισμό του  $Q$  στην εξ.2.9 αναφέρεται πάνω σε διαφορετικές κβαντικές καταστάσεις. Συμβαίνει ωστόσο συχνά δύο ή περισσότερες διαφορετικές κβαντικές καταστάσεις ενός συστήματος να έχουν την ίδια ενέργεια. Λέμε τότε ότι η ενεργειακή κατάσταση έχει εκφυλισμό  $g_j$  όπου  $g_j$  είναι ο αριθμός καταστάσεων που έχουν την ίδια ενέργεια. Μπορούμε τώρα να γράψουμε το  $Q$  ως

$$Q = \sum_j g_j e^{-\beta E_j} \quad (2.12)$$

όπου πλέον τώρα αθροίζουμε πάνω στα διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα (ή διαφορετικές ενεργειακές στάθμες) του συστήματος και όχι σε διαφορετικές μικροκαταστάσεις. Κατά αναλογία ο πληθυσμός μιας μικροκατάστασης  $j$  δίνεται από

$$n_j = N_T \frac{g_j e^{-\beta E_j}}{Q} = N_T \frac{g_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j g_j e^{-\beta E_j}} \quad (2.13)$$

Η ποσότητα  $Q$  ονομάζεται **κανονικό άθροισμα καταστάσεων** του κανονικού ( $NVT$ ) συνόλου οπότε  $Q = Q(N, V, T)$ . Η γνώση του είναι πολύ σημαντική καθώς (όπως θα δούμε αργότερα) μας επιτρέπει να υπολογίσουμε όλες τις θερμοδυναμικές ποσότητες του συστήματος.

Δείξαμε μέχρι τώρα ότι η κατανομή Boltzmann είναι η πιο πιθανή κατανομή αντιγράφων στο στατιστικό σύνολο. Εφόσον το σύστημά μας αποτελείται από ένα πολύ μεγάλο αριθμό σωματιδίων η κατανομή αυτή υπερτερεί σημαντικά όλων των άλλων πιθανών κατανομών. Συνεπώς μπορούμε να πούμε

ότι σε καλή προσέγγιση εφόσον το σύστημά μας αποτελείται από μεγάλο αριθμό σωματιδίων  $N$ , η κατανομή αυτή είναι και η μόνη κατανομή στην οποία θα βρούμε το σύστημα σε δεδομένες συνθήκες  $N$ ,  $V$  και  $T$ . Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό αποτέλεσμα αφού μας επιτρέπει να υπολογίσουμε εύκολα πολύ σημαντικές ιδιότητες του συστήματος χρησιμοποιώντας μονάχα μία κατανομή.

Η φυσική σημασία του  $Q$  της Εξ.2.12 όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία είναι απλή. Όταν το  $T$  τείνει στο μηδέν τότε το  $\beta = 1/k_B T$  τείνει στο άπειρο και το εκθετικό στο μηδέν εκτός από τον όρο με τη μικρότερη ενέργεια  $E_0 = 0$  που τείνει στο ένα. Εφόσον ο εκφυλισμός της κατάστασης αυτής είναι  $g_0$  καταλήγουμε ότι όταν  $T \rightarrow 0$  το  $Q \rightarrow g_0$ . Για πολύ υψηλές θερμοκρασίες ο εκθέτης  $-\beta E_j$  τείνει στο μηδέν ανεξαρτήτου της ενέργειας  $E_j$  οπότε το εκθετικό τείνει στο ένα. Εφόσον όμως έχουμε άπειρες ενεργειακές στάθμες καταλήγουμε ότι για  $T \rightarrow \infty$  το  $Q \rightarrow \infty$ . Μπορούμε να συμπεράνουμε με βάση τα προηγούμενα όρια των χαμηλών (μόνο η χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη είναι προσιτή) και υψηλών θερμοκρασιών (όλες οι ενεργειακές στάθμες είναι προσιτές) ότι για μια τυχαία θερμοκρασία  $T$  το  $Q$  αποτελεί μια ένδειξη του αριθμού των καταστάσεων που είναι προσιτές στο σύστημα.

Στην ειδική περίπτωση που ένα σύστημα αποτελείται από  $N$  ανεξάρτητα σωματίδια τότε το κανονικό άθροισμα καταστάσεων  $Q(N, V, T)$  μπορεί να γραφτεί ως το γινόμενο των επιμέρους αθροισμάτων καταστάσεων  $q(V, T)$  του κάθε σωματιδίου. Το τελευταίο  $q(V, T)$  ονομάζεται **μοριακό άθροισμα καταστάσεων** και δίνεται από την σχέση:

$$q = q(V, T) = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (2.14)$$

όπου  $\varepsilon_i$  είναι πλέον οι μοριακές ενεργειακές στάθμες και  $g_i$  ο αντίστοιχος εκφυλισμός τους. Όταν υπολογίζουμε το κανονικό άθροισμα καταστάσεων  $Q = Q(N, V, T)$  του συστήματος ως συνάρτηση του μοριακού αθροίσματος καταστάσεων  $q(V, T)$  πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν την διακριτότητα ή μη των σωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα

$$Q(N, V, T) = \frac{q(V, T)^N}{N!} \quad \text{για μη διακριτά σωματίδια} \quad (2.15)$$

$$Q(N, V, T) = q(V, T)^N \quad \text{για διακριτά σωματίδια} \quad (2.16)$$

Σημειώστε επίσης ότι η στατιστική Boltzmann ισχύει όχι μόνο για τις καταστάσεις του συστήματος αλλά και για τις μοριακές κβαντικές καταστάσεις. Πιο συγκεκριμένα ο πληθυσμός μιας μοριακής κατάστασης  $j$  με ενέργεια  $\varepsilon_j$  δίνεται από

$$N_j = N \frac{q_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{q} = N \frac{g_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (2.17)$$

**Ασκήσεις** 1) Υπολογίστε το άθροισμα καταστάσεων  $Q$  για ένα σύστημα που χαρακτηρίζεται από άπειρες ενεργειακές στάθμες, με ενέργειες  $E_0 = 0, E_1 = \varepsilon, E_2 = 2\varepsilon, E_3 = 3\varepsilon, \dots$ , όπου  $\varepsilon$  η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών σταθμών. Πως δίνεται η αντίστοιχη κατανομή πληθυσμών; **Υπόδειξη:** Το άθροισμα  $\sum_{i=0}^{\infty} x^i = 1/(1-x)$ . **Απάντηση:**  $Q = 1/(1 - \exp(-\beta\varepsilon))$  και  $p_j = \exp(-\beta j\varepsilon)(1 - \exp(-\beta\varepsilon))$

2) Υπολογίστε το άθροισμα καταστάσεων  $Q$  για ένα σύστημα που χαρακτηρίζεται από δύο ενεργειακές στάθμες, η πρώτη με ενέργεια  $E_0 = 0$  και πολλαπλότητα 1 και η δεύτερη με ενέργεια  $E_1 = \varepsilon$  και πολλαπλότητα 2.

3) Ένα σύνολο σωματιδίων που υπακούει τη κατανομή Boltzmann έχει 7 κβαντικές καταστάσεις. Μία έχει ενέργεια 0, δύο ενέργεια  $\varepsilon$  και τέσσερις  $2\varepsilon$ . Βρείτε τη θερμοκρασία που το 1/3 των σωματιδίων βρίσκεται στις υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. **Απάντηση:**  $T = 1.44\varepsilon/k_B$

4) Από πειραματικές μετρήσεις γνωρίζουμε ότι κοντά στην επιφάνεια του ήλιου 1 άτομο υδρογόνου βρίσκεται στη διεγερμένη κατάσταση για κάθε  $10^6$  άτομα που βρίσκονται στη βασική. Γνωρίζουμε επίσης ότι η βασική κατάσταση του ατόμου του υδρογόνου έχει ενέργεια  $-13.6$  eV και πολλαπλότητα δύο ενώ η διεγερμένη έχει ενέργεια  $-3.4$  eV και πολλαπλότητα οκτώ. Βρείτε τη θερμοκρασία κοντά στην επιφάνεια του ήλιου.

5) Ένα σύστημα αποτελείται από  $10^{20}$  μη-διακριτά σωματίδια. Κάθε σωματίδιο έχει τρεις μη εκφυλισμένες καταστάσεις που μπορεί να βρεθεί με ενέργειες  $\varepsilon, 3\varepsilon$  και  $4\varepsilon$ . Πόσα σωματίδια βρίσκονται σε κάθε κατάσταση όταν  $T = 2\varepsilon/k_B$ ;

6) Σύστημα 10 σωματιδίων όπου το καθένα μπορεί να βρεθεί σε δύο κβαντικές καταστάσεις με ενέργειες 0 και  $\varepsilon$  αντίστοιχα, έχει θερμοκρασία  $T = \varepsilon/k_B$ . Ποιος είναι ο πληθυσμός της θεμελιώδους κατάστασης; Αλλάζει με το χρόνο;

### 2.3.1 Μεταφορική κίνηση σωματίου σε κουτί

Θεωρούμε ένα μόριο σ' ένα κουτί με διαστάσεις  $L_1, L_2$  και  $L_3$  στις κατευθύνσεις  $x, y$  και  $z$  αντίστοιχα που εκτελεί μόνο μεταφορική κίνηση και θέλουμε να υπολογίσουμε το μοριακό άθροισμα καταστάσεων του  $q$ . Για το λόγο αυτό θα λύσουμε αρχικά την εξίσωση Schrödinger και θα υπολογίσουμε τις ενεργειακές στάθμες του μορίου που στη συνέχεια θα χρησιμοποιήσουμε στην εξ.2.14. Για το συγκεκριμένο σύστημα η εξίσωση Schrödinger γράφεται ως

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi \quad (2.18)$$

με οριακές συνθήκες  $\psi = 0$  στα όρια του δοχείου. Η κυματοσυνάρτηση  $\psi$  του σωματιδίου που προκύπτει από τη λύση της προηγούμενης διαφορικής εξίσωσης δίνεται από τη σχέση:

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \left( \frac{8}{L_1 L_2 L_3} \right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_2}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{L_3}\right) \quad (2.19)$$

ενώ οι αντίστοιχες ενεργειακές στάθμες

$$E_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \frac{\hbar^2}{8m} \left\{ \left(\frac{n_1}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{L_3}\right)^2 \right\} = \varepsilon_1 n_1^2 + \varepsilon_2 n_2^2 + \varepsilon_3 n_3^2 \quad (2.20)$$

όπου  $\varepsilon_i = \hbar^2/8mL_i^2$ . Βλέπουμε ότι τόσο η κυματοσυνάρτηση όσο και οι ενεργειακές στάθμες (μικροκαταστάσεις) είναι συνάρτηση τριών κβαντικών αριθμών  $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots$ . Γνωρίζοντας την προηγούμενη έκφραση της ενέργειας μπορούμε να υπολογίσουμε την πιθανότητα το μόριο να βρεθεί σε κάποια μικροκατάσταση

$$P_{n_1, n_2, n_3} = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_{n_1, n_2, n_3}} \quad (2.21)$$

όπου το μοριακό άθροισμα καταστάσεων είναι:

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_3=1}^{\infty} \exp \left[ -\beta \left( \varepsilon_1 n_1^2 + \varepsilon_2 n_2^2 + \varepsilon_3 n_3^2 \right) \right] \\ &= \left\{ \sum_{n_1=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_1 n_1^2} \right\} \left\{ \sum_{n_2=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_2 n_2^2} \right\} \left\{ \sum_{n_3=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_3 n_3^2} \right\} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Εφόσον οι διαστάσεις το κουτιού είναι αρκετά μεγάλες οι ενεργειακές καταστάσεις δε διαφέρουν πολύ η μία από την άλλη (Παρατηρήστε ότι χοντρικά η ενέργεια είναι αντιστρόφως ανάλογη το  $V^{2/3}$ ). Στην περίπτωση αυτή είναι ακριβές να αντικαταστήσουμε τα προηγούμενα αθροίσματα με ολοκληρώματα που γράφονται ως

$$\sum_{n_i=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i n_i^2} \approx \int_0^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i n_i^2} dn_i = \left( \frac{\pi}{4\beta \varepsilon_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

Το τελευταίο ολοκλήρωμα ονομάζεται ολοκλήρωμα Gauss και υπολογίζεται αναλυτικά. Με αντικατάσταση καταλήγουμε στην παρακάτω έκφραση για το  $Q$

$$Q = \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} L_1 L_2 L_3 \quad (2.24)$$

ή διαφορετικά ( $V = L_1 L_2 L_3$ ) καταλήγουμε στην τελική έκφραση για το μοριακό άθροισμα καταστάσεων:

$$q = \frac{V}{\Lambda^3}, \quad \Lambda \equiv \frac{h\beta^{1/2}}{(2\pi m)^{1/2}} \quad (2.25)$$

Προσέξτε ότι στην τελική έκφραση χρησιμοποιήσαμε το  $q$  (μοριακό άθροισμα καταστάσεων) που στη συγκεκριμένη περίπτωση συμπίπτει με το  $Q$  (άθροισμα καταστάσεων του συστήματος) αφού το σύστημά μας αποτελείται από ένα και μόνο σωματίο. Η ποσότητα  $\Lambda$  ονομάζεται **θερμικό μήκος κύματος** και έχει διαστάσεις μήκους. Από την κινητική θεωρία γνωρίζουμε ότι η μέση τιμή της θερμικής ενέργειας ενός σωματιδίου σε μία διάσταση είναι  $(1/2)k_B T = (1/2\beta)$  και δεδομένου ότι ισούται με  $p^2/2m$  καταλήγουμε ότι η ορμή είναι ίση με  $p = (m/\beta)^{1/2}$ . Από την Εξ.-2.25 εύκολα μπορούμε να δούμε ότι το  $\Lambda$  είναι ανάλογο του **θερμικού μήκους κύματος de Broglie**  $\lambda = h/p$  δηλαδή  $\Lambda \sim h/p$ . Όταν το  $V/\Lambda^3 \gg 1$  το θερμικό μήκος κύματος είναι πολύ μικρότερο των διαστάσεων του κουτιού και τα κβαντικά φαινόμενα είναι αμελητέα. Αντίθετα αν το  $V$  είναι συγκρίσιμο του  $\Lambda^3$  τότε τα κβαντικά φαινόμενα είναι σημαντικά και η κλασική μηχανική δε μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τη μεταφορική κίνηση του σωματιδίου.

**Ασκήσεις** 1) Ξεκινώντας από την μονοδιάστατη εξίσωση Schrödinger υπολογίστε το μοριακό άθροισμα καταστάσεων ενός σωματιδίου που κινείται σ' ένα μονοδιάστατο δοχείο. Συγκρίνεται το αποτέλεσμα αυτό με το αποτέλεσμα που έχουμε βρει για τις τρεις διαστάσεις.  
2) Ποιο είναι το θερμικό μήκος κύματος ενός μορίου με μάζα  $m = 2.106$  amu σε θερμοκρασία  $25^\circ \text{C}$ ; Ποιο είναι το μοριακό άθροισμα καταστάσεων όταν το μόριο βρίσκεται σε κουτί όγκου α)  $V = 100 \text{ cm}^3$  και β)  $V = 100 \text{ \AA}^3$ . Σε ποια περίπτωση τα κβαντικά φαινόμενα είναι εντονότερα.

## 14ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ - ΚΑΝΟΝΙΚΟ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ

## Κεφάλαιο 3

# Κανονική συλλογή

### 3.1 Θερμοδυναμικές συναρτήσεις και άθροισμα καταστάσεων

Γνωρίζοντας το κανονικό άθροισμα καταστάσεων  $Q$  θα δούμε με ποιο τρόπο μπορούμε να υπολογίσουμε τις τιμές θερμοδυναμικών συναρτήσεων ενός συστήματος.

#### 3.1.1 Εσωτερική ενέργεια

Η μέση τιμή της ενέργειας γράφεται ως

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i n_i E_i}{N_T} = \sum_i p_i E_i = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln \left( \sum_i e^{-\beta E_i} \right) \right] \Bigg|_{N,V} \quad (3.1)$$

Η τελευταία ισότητα στην προηγούμενη εξίσωση δεν είναι προφανής με την πρώτη ματιά. Ωστόσο ξεκινώντας από τον τελευταίο όρο και υπολογίζοντας την μερική παράγωγο μπορείτε να δείτε ότι η προηγούμενη ισότητα ισχύει. Έχουμε δει νωρίτερα ότι  $Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$  οπότε καταλήγουμε να γράψουμε την προηγούμενη εξίσωση ως

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \Bigg|_{N,V} \quad (3.2)$$

Θα προσπαθήσουμε να υπολογίσουμε την  $\langle E \rangle$  για ένα σύστημα  $N$  μη αλληλεπιδρώντων, μη διακριτών σωματιδίων για τα οποία έχουμε ήδη γράψει το άθροισμα καταστάσεων  $Q$  ως συνάρτηση του μοριακού αθροίσματος καταστάσεων ( $Q = q^N / N!$  στην Εξ.2.15) όπου το  $q$  έχει δοθεί από την Εξ.2.25

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \Bigg|_{N,V} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln \left( \frac{q^N}{N!} \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln q^N - \ln N! \right] = -\frac{\partial \ln q^N}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \quad (3.3)$$

όπου αγνοήσαμε τον όρο  $\ln N!$  αφού η παράγωγός του ως προς  $\beta$  είναι μηδέν. Αντικαθιστώντας το  $q = V/\Lambda^3$  στην προηγούμενη έχουμε

$$\langle E \rangle = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right) \right] = N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln \Lambda^3 - \ln V \right] = N \frac{\partial \ln \Lambda^3}{\partial \beta} = 3N \frac{\partial \ln \Lambda}{\partial \beta} \quad (3.4)$$

όπου για τον ίδιο λόγο παραλείψαμε τον όρο  $\ln V$ . Τέλος με αντικατάσταση της έκφρασης του  $\Lambda = (h^2\beta/2\pi m)^{1/2}$  από την Εξ.-2.25 έχουμε

$$\langle E \rangle = \frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln \left( \frac{h^2}{2\pi m} \right) + \ln \beta \right] \text{ και τελικά } \langle E \rangle = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} \quad (3.5)$$

Γνωρίζουμε ότι μετράμε όλες τις ενέργειες ως προς το χαμηλότερο διαθέσιμο επίπεδο, άρα  $\varepsilon_0 = 0$  και η  $\langle E \rangle$  πρέπει να ερμηνευτεί ως η τιμή της εσωτερικής ενέργειας ως προς την τιμή της για  $T = 0$ . Έτσι για να πάρουμε την καθιερωμένη εσωτερική ενέργεια  $U$ , πρέπει να προσθέσουμε την τιμή της εσωτερικής ενέργειας για  $T = 0$ .

$$U = U(0) + E \quad (3.6)$$

Έχουμε δει νωρίτερα ότι για ένα ιδανικό αέριο η εσωτερική του ενέργεια όπως προκύπτει από το θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας είναι

$$U = U(0) + \frac{3}{2}nRT \quad (3.7)$$

Συνδυάζοντας το αποτέλεσμα αυτό με την Εξ.-3.5 και λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι  $N = nN_A$  και  $R = k_B N_A$  καταλήγουμε ότι η ποσότητα  $\beta$  που στο προηγούμενο κεφάλαιο είχαμε χρησιμοποιήσει ως ένα πολλαπλασιαστής Lagrange δεν είναι παρά το αντίστροφο της θερμικής ενέργειας, δηλαδή

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.8)$$

**Παρατήρηση** Σε πολλές ασκήσεις είναι πιο βολικό η παραγωγή ως προς  $T$  να μετατραπεί σε παραγωγή ως προς  $\beta$  μέσω της σχέσης

$$\frac{d}{dT} = \frac{d\beta}{dT} \times \frac{d}{d\beta} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{d}{d\beta}$$

### 3.1.2 Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz

Γνωρίζουμε ότι η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz ορίζεται ως

$$A = A(N, V, T) = U - TS \quad (3.9)$$

οπότε από την μεταβολή της  $A$  μπορούμε να γράψουμε την εντροπία

$$dA = -SdT - PdV \Rightarrow S = -\left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{N,V} \quad (3.10)$$

Με αντικατάσταση της εντροπίας στην Εξ.-3.9 έχουμε

$$A = U + T \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{N,V} \Rightarrow U = A - T \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{N,V} \Rightarrow U = A + \beta \left. \frac{\partial A}{\partial \beta} \right|_{N,V} \Rightarrow U = \left. \frac{\partial(\beta A)}{\partial \beta} \right|_{N,V} \quad (3.11)$$

Με χρήση της έκφρασης της εσωτερικής ενέργειας που βρήκαμε νωρίτερα (Εξ. 3.2) καταλήγουμε

$$A - A(0) = -k_B T \ln Q(N, V, T) \quad (3.12)$$

Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz σχετίζεται απευθείας με το κανονικό άθροισμα καταστάσεων  $Q$  οπότε γνωρίζοντας το  $A$  μπορούμε να υπολογίσουμε οποιαδήποτε θερμοδυναμική ιδιότητα ενός συστήματος.

### 3.1.3 Στατιστική εντροπία

Γνωρίζουμε ότι

$$A = U - TS \Rightarrow S = \frac{U - A}{T} \Rightarrow S = -\left. \frac{1}{T} \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right|_{N,V} + k_B \ln Q \quad (3.13)$$



**Άσκηση** Δείξτε ότι για ένα ιδανικό μονοατομικό αέριο η εντροπία μπορεί να γραφτεί ως

$$S = Nk_B \ln \left( \frac{e^{5/2} V}{N \Lambda^3} \right)$$

Η παραπάνω σχέση είναι γνωστή ως εξίσωση Sackur-Tetrode

Θα δείξουμε ότι η εντροπία μπορεί να σχετιστεί με την πιθανότητα  $p_i$ . Είναι πιο εύκολο να ξεκινήσουμε από το τελικό αποτέλεσμα ( $-k_B \sum_i p_i \ln p_i$ ) και να αποδείξουμε ότι πράγματι αυτή η ποσότητα είναι η εντροπία  $S$ .

$$-k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} (-\ln Q - \beta E_i) = k_B \ln Q \frac{\sum_i e^{-\beta E_i}}{Q} + \frac{1}{T} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = \frac{\langle E \rangle}{T} + k_B \ln Q$$

Όμως  $k_B \ln Q = -A/T$  οπότε έχουμε καταλήξει στο θερμοδυναμικό ορισμό της εντροπίας της εξ.3.9. Το τελικό μας αποτέλεσμα γράφεται

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (3.14)$$

Η παραπάνω έκφραση αποτελεί τη **στατιστική εντροπία** και είναι γνωστή ως **εντροπία Gibbs**. Το φυσικό νόημα της στατιστικής εντροπίας είναι παρόμοιο με αυτό της θερμοδυναμικής και μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητό εάν θυμηθούμε την κατανομή Boltzmann και πως συμπεριφέρεται το  $p_i$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες μονάχα λίγες καταστάσεις με χαμηλή ενέργεια είναι προσβάσιμες από το σύστημα. Όταν  $T \rightarrow 0$  τότε μόνο το  $p_0 = 1$  ενώ  $p_i = 0$  για  $i > 0$ . Η εντροπία λοιπόν  $S \rightarrow 0$  όταν το  $T \rightarrow 0$  και αυτή η συμπεριφορά είναι σε συμφωνία με τον Τρίτο θερμοδυναμικό νόμο που θα συζητήσουμε αργότερα.

### 3.1.4 Ενθαλπία

Ξεκινώντας από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz,  $dA = -SdT - PdV$  καθώς και την έκφραση του  $A$  της εξ.-3.12 μπορούμε να γράψουμε την πίεση ενός οποιοδήποτε συστήματος ως

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} = k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}, \quad (3.15)$$

που αποτελεί την καταστατική εξίσωση του συστήματος. Θα χρησιμοποιήσουμε αυτή την έκφραση για να υπολογίσουμε την ενθαλπία  $H$ . Εξ' ορισμού η ενθαλπία  $H$  είναι ίση με  $H = U + PV$ . Μπορούμε να δείξουμε εύκολα ότι

$$H - H(0) = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,T} + k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_{N,T} \quad (3.16)$$

όπου  $H(0)$  είναι η ενθαλπία σε  $T = 0$ .

#### Παράδειγμα: Ανωμαλία Schottky

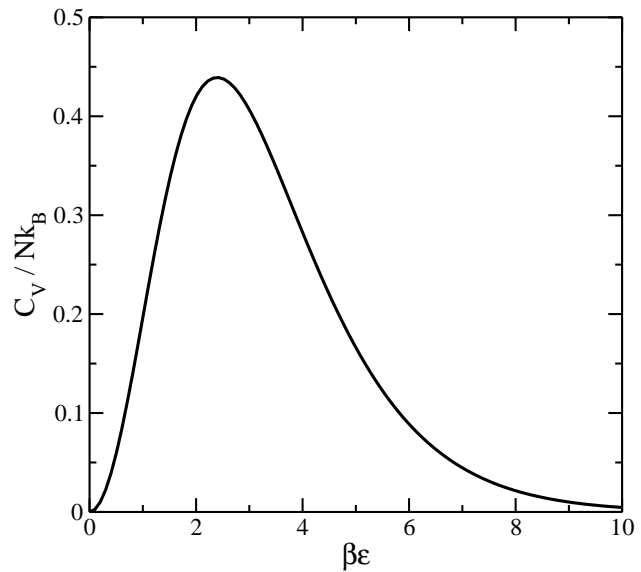
Θα υπολογίσουμε την ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο  $C_V$  ενός συστήματος όπου τα  $N$  ανεξάρτητα σωματίδια που το αποτελούν μπορούν να βρεθούν σε δύο κβαντικές καταστάσεις με ενεργειακή διαφορά  $\varepsilon$ .

Το μοριακό άθροισμα καταστάσεων για το κάθε σωματίδιο είναι

$$q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = 1 + e^{-\beta \varepsilon}$$

Εφόσον έχουμε μη διακριτά σωματίδια το άθροισμα καταστάσεων είναι

$$Q = \frac{(1 + e^{-\beta \varepsilon})^N}{N!}$$



Σχήμα 3.1: Μεταβολή της ειδικής θερμότητας με το  $\beta = 1/k_B T$  ενός συστήματος δύο κβαντικών καταστάσεων με διαφορά ενέργειας  $\varepsilon$ .

ενώ η αντίστοιχη ενέργεια

$$U - U(0) = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} = -N \frac{1}{q} \left( \frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V = \varepsilon N \frac{1}{1 + e^{\beta \varepsilon}}$$

και παίρνοντας τον ορισμό του  $C_V$

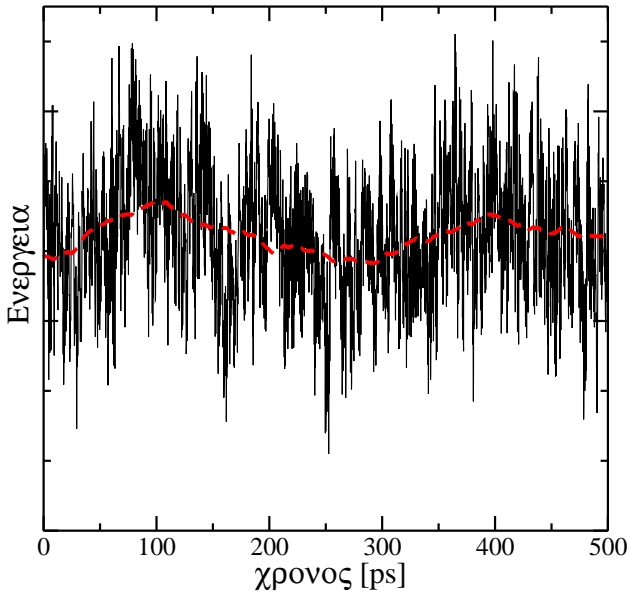
$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{V,N} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -k_B \beta^2 \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{N,V} \text{ οπότε } C_V = N k_B \frac{(\beta \varepsilon)^2 e^{\beta \varepsilon}}{(1 + e^{\beta \varepsilon})^2}$$

Η γραφική παράσταση του  $C_V$  δίνεται στο Σχήμα 3.1. Παρατηρούμε ότι το  $C_V$  αυξάνεται με τη θερμοκρασία και παρουσιάζει μέγιστο για  $T \cong 0.4\varepsilon/k_B$ . Για μεγαλύτερες θερμοκρασίες το  $C_V$  μειώνεται και για  $T \rightarrow \infty$  το  $C_V \rightarrow 0$ . Η συμπεριφορά αυτή χαρακτηρίζει συστήματα δύο καταστάσεων και καλείται **ανωμαλία Schottky**.

**Ασκήσεις** 1) Ξεκινώντας από την εξ.-3.15 υπολογίστε την καταστατική εξίσωση ενός ιδανικού μονοατομικού αερίου. Χρησιμοποιήστε την εξίσωση Sackur-Tetrode για να υπολογίσετε την εντροπία αυτού του συστήματος.  
 2) Βρείτε μια έκφραση της ενέργειας Gibbs  $G$  ως συνάρτηση του κανονικού αθροίσματος καταστάσεων  $Q$ .  
 3) Υπολογίστε την ενθαλπία  $H$  και ελεύθερη ενέργεια Gibbs  $G$  για ιδανικό αέριο  $N$  μορίων σε όγκο  $V$ .  
 4) Υπολογίστε την ειδική θερμοχωρητικότητα  $C_V$  ενός ιδανικού μονοατομικού αερίου  
 5) Ένα σύστημα αποτελείται από  $10^{22}$  σωματίδια που μπορούν να βρεθούν σε δύο μόνο ενεργειακά επίπεδα που απέχουν μεταξύ τους  $10^{-22}$  J. Πόση ενέργεια απαιτείται για να ανυψώσουμε τη θερμοκρασία του συστήματος α) από 0 K σε 300 K; β) από 300 K σε 600 K;  
 6) Υπολογίστε το άθροισμα καταστάσεων  $Q$  για ένα σύστημα  $N$  μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων που χαρακτηρίζεται από άπειρες ενεργειακές στάθμες, με ενέργειες  $E_0 = 0, E_1 = \varepsilon, E_2 = 2\varepsilon, E_3 = 3\varepsilon, \dots$ , όπου  $\varepsilon$  η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών σταθμών. Υπολογίστε επίσης τη μέση εσωτερική ενέργεια του συστήματος καθώς και την ειδική του θερμότητα υπό σταθερό όγκο.

## 3.2 Διακυμάνσεις

Μέχρι τώρα για τον υπολογισμό της μέσης τιμής μιας ιδιότητας  $\langle A \rangle$  θεωρήσαμε  $N_T$  αντίγραφα του φυσικού μας συστήματος όπου το καθένα βρίσκεται σε συγκεκριμένη μικροκατάσταση  $i$  με κάποια



Σχήμα 3.2: Χρονική εξέλιξη της ενέργειας ενός μοριακού συστήματος σε ισορροπία (συνεχής γραμμή). Η διακεκομμένη γραμμή μας δείχνει την μέση τιμή  $\langle E \rangle_t$  η οποία μεταβάλλεται ελάχιστα (για διδακτικούς λόγους θέσαμε  $\tau = 10$  ps στην εξ.3.17 χαρακτηριστικός χρόνος ο οποίος δεν είναι αρκετός για να συγκλίνει η μέση τιμή της ενέργειας με πολύ μεγάλη ακρίβεια)

δεδομένη πιθανότητα και στην οποία η ιδιότητα έχει τιμή  $A_i$ . Εναλλακτικά, μπορούμε να θεωρήσουμε ένα μόνο σύστημα το οποίο εξελίσσεται χρονικά, οπότε μεταβαίνει διαρκώς από μία μικροκατάσταση σε άλλη. Στην περίπτωση αυτή η ιδιότητα που μελετάμε μεταβάλλεται συνεχώς με το χρόνο, δηλαδή  $A \equiv A(t)$ . Αν το σύστημα βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία η τιμή του  $A(t)$  κυμαίνεται γύρω από μια μέση τιμή  $\langle A \rangle_t$  που μπορούμε να υπολογίσουμε από τη σχέση

$$\langle A \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t) dt \quad (3.17)$$

Το  $\tau$  είναι ένας χαρακτηριστικός χρόνος ο οποίος απαιτείται να παρακολουθήσουμε την εξέλιξη του συστήματος έτσι ώστε να υπολογίσουμε με ικανοποιητική ακρίβεια την τιμή της ιδιότητας  $\langle A \rangle_t$ . Στο Σχήμα 3.2 μπορούμε να δούμε την τιμή της ενέργειας για ένα σύστημα η οποία όπως φαίνεται μεταβάλλεται γύρω από μια μέση τιμή. Οι μακροσκοπικές ιδιότητες ενός συστήματος που μετράμε πειραματικά (π.χ. πίεση, θερμοχωρητικότητα, θερμοκρασία) δεν είναι παρά οι μέσες τιμές ως προς τον χρόνο αυτών των ιδιοτήτων. Στο ερώτημα που τίθεται, πως συνδέεται η μέση τιμή μιας ιδιότητας  $A$  που υπολογίστηκε στο στατιστικό σύνολο βάση της εξ.2.1 και αυτής που υπολογίστηκε από την χρονική εξέλιξη του συστήματος βάση της εξ.3.17, η απάντηση είναι ότι ταυτίζονται εφόσον ικανοποιείται η εργοδική υπόθεση. Σύμφωνα με την εργοδική υπόθεση, η χρονική μέση τιμή (time average) μιας ιδιότητας ενός συστήματος σε ισορροπία είναι η ίδια με τη μέση τιμή πάνω στο στατιστικό σύνολο (ensemble average). Όταν η εργοδική υπόθεση ικανοποιείται ονομάζουμε το φυσικό σύστημα εργοδικό. Παρ' όλο που μπορούν να υπάρξουν μη-εργοδικά συστήματα στη φύση αυτά είναι ελάχιστα και δε θα μας απασχολήσουν. Θα δεχτούμε λοιπόν ότι η εργοδική υπόθεση ικανοποιείται και αυτό εκφράζεται από την σχέση

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_t$$

Θα προσπαθήσουμε τώρα να δούμε ποιο είναι το φυσικό νόημα των διακυμάνσεων της ενέργειας ενός συστήματος. Για το λόγο αυτό θα θεωρήσουμε το κανονικό στατιστικό σύνολο ( $NVT$ ) και το κανονικό άθροισμα καταστάσεων  $Q$  για το οποίο μπορούμε να υπολογίσουμε

$$-\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \Big|_{N,V} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \right] = \dots = \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle \quad (3.18)$$

Όμως έχουμε δει ότι  $\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$  (δείτε τις σημειώσεις πιθανοτήτων) και λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι  $\langle E \rangle = -\partial \ln Q / \partial \beta$  και  $C_V = \partial \langle E \rangle / \partial T$  καταλήγουμε

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = -\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \Big|_{N,V} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right) \Big|_{N,V} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \Big|_{N,V} = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \Big|_{N,V} = k_B C_V T^2$$

Παίρνοντας την τυπική απόκλιση της διακύμανσης της ενέργειας έχουμε ότι

$$\frac{\sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B C_V T^2}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{(N/N_A) k_B C_{V,m} T^2}}{(N/N_A) U} = \frac{\sqrt{R C_{V,m} T^2}}{U} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.19)$$

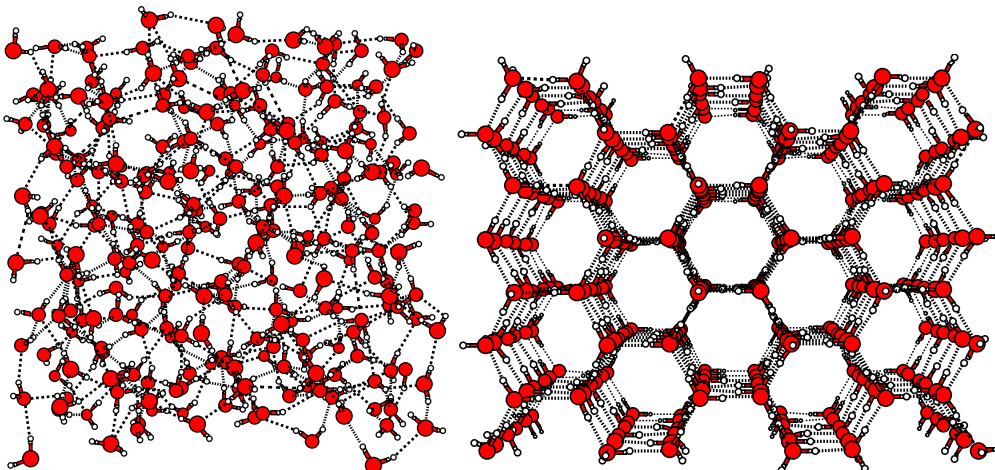
Στην τελευταία ισότητα θέσαμε το  $C_V = N C_{V,m} / N_A$  και  $\langle E \rangle = N U / N_A$  όπου  $C_{V,m}$  και  $U$  είναι οι τιμές της θερμοχωρητικότητας και ενέργειας ανά γραμμομόριο αντίστοιχα. Παρατηρήστε ότι τόσο το  $C_{V,m}$  όσο και το  $U$  είναι **εντατικές** ποσότητες δηλαδή η τιμή τους δεν εξαρτάται από το μέγεθος του συστήματος (αντίθετα το  $C_V$  και  $\langle E \rangle$  είναι **εκτατικές** ποσότητες και οι τιμές τους είναι ανάλογες του  $N$ ). Η εξ.3.19 μας λέει ότι η διακύμανση της ενέργειας είναι μέτρο της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή θερμοκρασία του συστήματος. Επίσης καταλαβαίνουμε ότι το μέγεθος των διακυμάνσεων είναι αντιστρόφως ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας του αριθμού σωματιών  $N$  του συστήματος. Κατά συνέπεια όσο μεγαλώνει το  $N$  τόσο οι διακυμάνσεις της ενέργειας μειώνονται. Όταν το  $N \rightarrow \infty$  φτάνουμε στο **θερμοδυναμικό όριο** στο οποίο οι διακυμάνσεις της ενέργειας είναι αμελητέες. Στο όριο αυτό το κανονικό στατιστικό σύνολο ( $NVT$ ) είναι ισοδύναμο του μικροκανονικού στατιστικού συνόλου ( $NVE$ ).

**Ασκήσεις** Ολοκληρώστε τους υπολογισμούς της εξ.-3.18 και καταλήξτε στο αποτέλεσμα της 3.19 χωρίς να παραλείψετε τα ενδιάμεσα βήματα.

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (ΜΔ) είναι ένα χρήσιμο υπολογιστικό εργαλείο για τη μελέτη πάρα πολλών φυσικών συστημάτων όπως πολυμερή, υγρά, βιολογικά μόρια και άλλα. Στην πλειονότητα αυτών των προσομοιώσεων χρησιμοποιούμε το νόμο του Νεύτωνα

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2}, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

για να παρακολουθήσουμε τη χρονική εξέλιξη της θέσης και της ταχύτητας των  $N$  σωματιδίων που αποτελούν το σύστημα. Στη διάρκεια μιας προσομοίωσης ΜΔ μακροσκοπικές ποσότητες υπολογίζονται βάση της εξ.3.17. Στο σχήμα-3.2 βλέπουμε τη χρονική εξέλιξη της ενέργειας ενός συστήματος ενώ στο σχήμα-3.3 φαίνονται στιγμιότυπα από προσομοιώσεις ΜΔ της υγρής φάσης του νερού και του πάγου. Λίγες περισσότερες λεπτομέρειες για προσομοιώσεις ΜΔ δίνονται στο Κεφάλαιο 5.



Σχήμα 3.3: Μικροσκοπική δομή του υγρού νερού και πάγου από προσομοιώσεις ΜΔ

## Κεφάλαιο 4

# Κανονικό Σύνολο - Εφαρμογές

### 4.1 Μοριακό άθροισμα καταστάσεων και ειδική θερμότητα

Το άθροισμα καταστάσεων  $Q$  ενός συστήματος  $N$  ανεξάρτητων σωματιδίων γράφεται ως συνάρτηση του μοριακού αθροίσματος καταστάσεων  $q$ :

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (4.1)$$

όπου  $q$ :

$$q = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (4.2)$$

Στην ειδική περίπτωση μορίων που εκτελούν μόνο μεταφορική κίνηση ισχύει ότι:

$$q = \frac{V}{\Lambda^3}, \quad \Lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.3)$$

Στη γενική περίπτωση μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το μόριο εκτελεί τις παρακάτω κινήσεις: μεταφορική (Translational), περιστροφική (Rotational), δονητική (Vibrational) και ηλεκτρονιακή (Electronic). Οι κινήσεις αυτές δεν είναι ανεξάρτητες η μία από την άλλη, θα θεωρήσουμε ωστόσο ότι σε καλή προσέγγιση είναι ανεξάρτητες και θα γράψουμε την ολική ενέργεια κάθε μορίου ως:

$$\varepsilon_j = \varepsilon_j^T + \varepsilon_j^R + \varepsilon_j^V + \varepsilon_j^E \quad (4.4)$$

Με αντικατάσταση της εξίσωσης του  $\varepsilon_j$  στην εξ. 4.2 καταλήγουμε να γράψουμε το συνολικό μοριακό άθροισμα καταστάσεων ως το γινόμενο των επιμέρους μοριακών αθροισμάτων καταστάσεων:

$$q = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j^T - \beta \varepsilon_j^R - \beta \varepsilon_j^V - \beta \varepsilon_j^E} \quad (4.5)$$

$$= \left( \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j^T} \right) \left( \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j^R} \right) \left( \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j^V} \right) \left( \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j^E} \right) \quad (4.6)$$

$$= q^T q^R q^V q^E \quad (4.7)$$

Έχουμε δει νωρίτερα ότι οι θερμοχωρητικότητες υπό σταθερό όγκο και υπό σταθερή πίεση δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις:

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad C_P \equiv \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{N,P} \quad (4.8)$$

Είναι εύκολο ν' αποδείξουμε ότι

$$C_V = -k_B \beta^2 \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V \quad (4.9)$$

**Ασκήσεις:** 1) Αποδείξτε την προηγούμενη εξίσωση-4.9

2) Αποδείξτε ότι για ιδανικό μονοατομικό αέριο (ideal gas - ig) ισχύει ότι:  $C_P^{ig} = C_V^{ig} + Nk_B$

Χρησιμοποιώντας το γεγονός ότι  $U = -\partial \ln Q / \partial \beta$  και ότι για διακριτά σωματίδια  $Q = q^N / N!$  μπορούμε να καταλήξουμε (κάντε το ως άσκηση) ότι:

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \beta^2 \left[ \left( \frac{\partial^2 \ln q^E}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} + \left( \frac{\partial^2 \ln q^T}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} + \left( \frac{\partial^2 \ln q^R}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} + \left( \frac{\partial^2 \ln q^V}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} \right] \quad (4.10)$$

ή διαφορετικά

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{C_V^T}{Nk_B} + \frac{C_V^R}{Nk_B} + \frac{C_V^V}{Nk_B} + \frac{C_V^E}{Nk_B} \quad (4.11)$$

Χρησιμοποιήσαμε παραπάνω τις **γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες** δηλαδή την θερμοχωρητικότητα που αντιστοιχεί σ' ένα mol υλικού και όχι σε όλο το σύστημα. Είναι πολύ βολικό να χρησιμοποιήσουμε την γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα γιατί οι ποσότητες των εξ.4.8 είναι εκτατικές, με άλλα λόγια η τιμή τους εξαρτάται από την ποσότητα του υλικού που μελετάμε.

Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι ενώ το ολικό μοριακό άθροισμα καταστάσεων  $q$  γράφεται ως το γινόμενο των επιμέρους τεσσάρων συνεισφορών τόσο η ενέργεια όσο και η θερμοχωρητικότητα εκφράζεται ως το άθροισμα αυτών. Παρακάτω μελετάμε χωριστά τη συνεισφορά κάθε μίας από αυτές στο μοριακό άθροισμα καταστάσεων και στη θερμοχωρητικότητα.

#### 4.1.1 Μεταφορική συνεισφορά

Έχουμε αποδείξει ότι για ένα σωματίο σε κουτί όγκου  $V$  και θερμοκρασία  $T$  ισχύει

$$q^T = \frac{V}{\Lambda^3}, \quad \text{όπου} \quad \Lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.12)$$

Η παραπάνω έκφραση είναι ακριβής για μονατομικό μόριο. Μπορούμε εύκολα να δείξουμε ότι

$$\frac{C_V^T}{Nk_B} = \frac{3}{2} \quad (4.13)$$

**Ασκήσεις:** 1) Θυμηθείτε ποια είναι η φυσική σημασία του θερμικού μήκους κύματος  $\Lambda$  και σε ποιες περιπτώσεις η προηγούμενη προσέγγιση για το  $q^T$  είναι ακριβής. Ποιος είναι ο αριθμός των προσιτών καταστάσεων όταν  $T \rightarrow \infty$

2) Χρησιμοποιώντας την προηγούμενη έκφραση του  $q$  υπολογίστε την αντίστοιχη μέση ενέργεια  $U$  και θερμοχωρητικότητα  $C_V / Nk_B$  για  $N$  σωματίδια.

3) Για το μόριο του  $H_2$  ή  $O_2$  το  $\Lambda$  είναι μεγαλύτερο και κατά πόσο. Για την ίδια θερμοκρασία σε ποιο από τα δύο μόρια η κλασική προσέγγιση είναι πιο ακριβής. Βρείτε αριθμητικές τιμές του  $q^T$  στους  $25^\circ C$  και σε  $V = 100 \text{ cm}^3$ .

#### 4.1.2 Περιστροφική συνεισφορά

Θα δούμε με ποιο τρόπο υπολογίζεται η περιστροφική συνεισφορά για μερικές κατηγορίες μορίων

α) Γραμμικά μόρια

Μπορεί να υπολογισθεί λύνοντας την εξίσωση Schrödinger, ότι για **μη συμμετρικό γραμμικό μόριο της μορφής AB**, οι ενέργειες των κβαντικών καταστάσεων για την περιστροφική κίνηση δίνονται από τη σχέση:

$$\varepsilon_J^R = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (4.14)$$

όπου  $I$  η ροπή αδράνειας του μορίου (Δείτε το βιβλίο του Serway για τον υπολογισμό του  $I$ ). Για το ενεργειακό επίπεδο  $J$  υπάρχουν  $2J+1$  μικροκαταστάσεις, με άλλα λόγια ο εκφυλισμός του ενεργειακού επιπέδου  $J$  είναι  $2J+1$ . Η προηγούμενη έκφραση συχνά γράφεται στη μορφή

$$\varepsilon_J^R = J(J+1)hcB, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (4.15)$$

όπου  $c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$  η ταχύτητα του φωτός και  $B$  η σταθερά περιστροφής (rotational constant) που έχει διαστάσεις αντιστρόφου μήκους έχει δηλ. την έννοια κυματάρθμου (wavenumber) και γράφεται ως

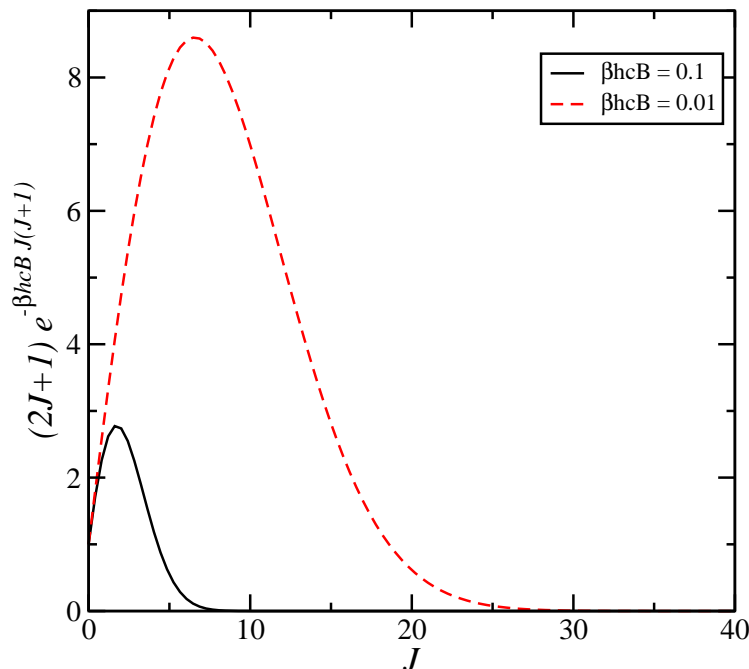
$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}, \quad (4.16)$$

Με αντικατάσταση στην εξ. 4.2 λαμβάνουμε την περιστροφική συνιστώσα  $q^R$  του μοριακού αθροίσματος καταστάσεων

$$q^R = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta hc B j(j+1)}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (4.17)$$

Πίνακας 4.1: Σταθερές περιστροφής

| μόριο                 | CO <sub>2</sub> | I <sub>2</sub> | HI  | HCl  | H <sub>2</sub> |
|-----------------------|-----------------|----------------|-----|------|----------------|
| B [cm <sup>-1</sup> ] | 0.39            | 0.037          | 6.5 | 10.6 | 60.9           |



Σχήμα 4.1: Συνεισφορά ενός κβαντικού αριθμού  $J$  στη περιστροφική συνιστώσα του μοριακού αθροίσματος καταστάσεων  $q^R$  για διαφορετικές τιμές του  $\beta hc B$ .

Σε θερμοκρασία δωματίου  $(\beta hc)^{-1} \approx 200 \text{ cm}^{-1}$  (είναι αρκετά χρήσιμο να θυμόμαστε αυτό το νούμερο). Στον Πίνακα 4.1 δίνονται οι σταθερές μερικών μορίων. Όταν το  $hc\beta B$  είναι μικρό, δηλ. το  $T \gg hcB/k_B$  (**όριο υψηλών θερμοκρασιών**) μονάχα μεγάλες τιμές του  $J$  συνεισφέρουν στο άθροισμα (δείτε το σχήμα-4.1) και το άθροισμα μπορεί να αντικατασταθεί με το ολοκλήρωμα

$$q^R \approx \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-\beta h\nu_B J(J+1)} dJ \quad (4.18)$$

που υπολογίζεται (υπολογίστε μόνοι σας αυτή τη σχέση από το προηγούμενο ολοκλήρωμα)

$$q^R \approx \frac{k_B T}{hcB} \quad (4.19)$$

Προσέξτε ότι η προηγούμενη σχέση ισχύει μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Είναι βολικό στο σημείο αυτό να ορίσουμε

$$\theta_R \equiv \frac{hcB}{k_B} \quad (4.20)$$

που ονομάζεται **χαρακτηριστική θερμοκρασία περιστροφής** (rotational temperature). Όταν  $T > \theta_R$  η κλασική περιγραφή της περιστροφικής κίνησης είναι ικανοποιητική και ισχύει ότι

$$q^R \approx \frac{T}{\theta_R} \quad (4.21)$$

Όταν όμως το  $\theta_R \gg T$  η κλασική περιγραφή δεν είναι ικανοποιητική και πρέπει να υπολογίσουμε το  $q^R$  χρησιμοποιώντας την Εξ.-4.17. Η παρακάτω σειρά Euler-McLaurin είναι πολύ χρήσιμη γιατί ισχύει τόσο για  $T > \theta_R$  όσο και για  $T < \theta_R$ .

$$q^R = \frac{T}{\theta_R} \left[ 1 + \frac{1}{3} \left( \frac{\theta_R}{T} \right) + \frac{1}{15} \left( \frac{\theta_R}{T} \right)^2 + \dots \right] \quad (4.22)$$

Αν έχουμε **συμμετρικό μόριο της μορφής  $A_2$**  περιμένουμε ο συνολικός αριθμός μικροκαταστάσεων του να είναι ο μισός σε σχέση με μόριο AB αφού μια περιστροφή του κατά 180 μοίρες δε δημιουργεί νέες καταστάσεις. Έτσι έχουμε για  $T \gg \theta_R$  ότι

$$q^R \approx \frac{k_B T}{2hcB} \quad (4.23)$$

και γενικά

$$q^R \approx \frac{k_B T}{\sigma hcB} \quad (4.24)$$

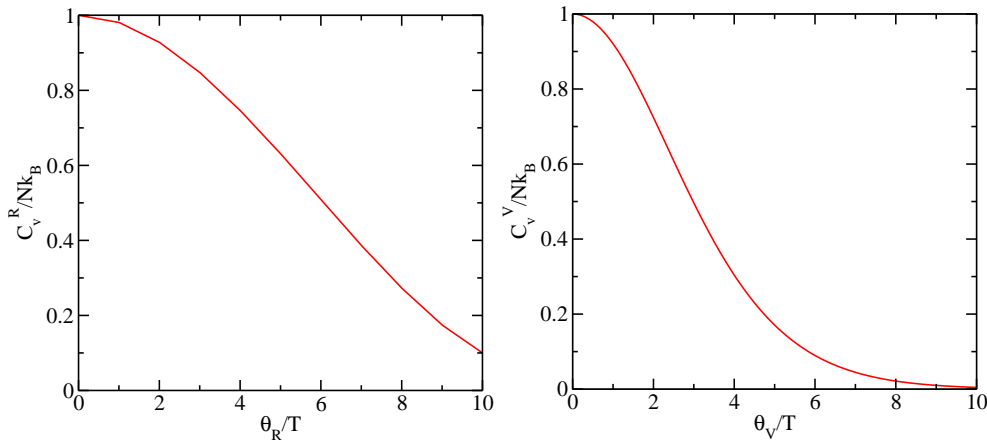
όπου  $\sigma$  είναι ο αριθμός συμμετρίας του μορίου. ( $\sigma = 1$  και  $\sigma = 2$ ) για γραμμικό μη-συμμετρικό και γραμμικό συμμετρικό αντίστοιχα.

Μπορούμε να δείξουμε ότι για διατομικό μη συμμετρικό μόριο σε μεγάλες θερμοκρασίες  $\theta_R/T < 0.2$  ξεκινώντας από την Εξ.-4.22 καταλήγουμε στην ακόλουθη έκφραση για τη γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα.

$$\frac{C_V^R}{Nk_B} = 1 + \frac{1}{45} \left( \frac{\theta_R}{T} \right)^2 + \dots \quad (4.25)$$

Το Σχήμα-4.2 (αριστερά) δείχνει τη συνάρτηση αυτή. Για πολύ μεγάλες θερμοκρασίες ( $T \gg \theta_R$ ) καταλήγουμε στο **κλασικό όριο** της περιστροφικής συνεισφοράς του  $C_V^R/Nk_B = 1$ . Όσο η θερμοκρασία μειώνεται η συνεισφορά των κβαντικών φαινομένων γίνεται όλο και μεγαλύτερη και η κλασική περιγραφή λιγότερο ακριβής ενώ σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες το  $C_V^R \rightarrow 0$ .





Σχήμα 4.2: (αριστερά) Περιστροφική συνεισφορά στη θερμοχωρητικότητα ενός μη γραμμικού συμμετρικού μορίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (δεξιά) Δονητική συνεισφορά στη θερμοχωρητικότητα ενός μορίου με βάση τη προσέγγιση αρμονικού ταλαντωτή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

β) **Μη γραμμικό μόριο** Γενικά για ένα οποιοδήποτε μη γραμμικό μόριο η περιστροφική συνεισφορά στο άθροισμα καταστάσεων δίνεται από την σχέση:

$$q^R \approx \left(\frac{1}{\sigma}\right) \left(\frac{k_B T}{hc}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\pi}{B_x B_y B_z}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{όπου } B_a = \frac{h}{8\pi^2 c I_a}, \quad (a = x, y, z) \quad (4.26)$$

Οι τρεις σταθερές περιστροφής  $B_x, B_y, B_z$  ορίζονται από τις τρεις κύριες ροπές αδράνειας  $I_x, I_y, I_z$ , ως προς τους τρεις κύριους άξονες περιστροφής. Το  $\sigma$  εξαρτάται από τη συμμετρία. Στον Πίνακα-4.2 δίνεται ο αριθμός συμμετρίας για μερικά μόρια. Θέτοντας ότι

$$B = \left(\frac{B_x B_y B_z}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.27)$$

καταλήγουμε ότι

$$q^R = \left(\frac{T}{\theta_R}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.28)$$

Σημειώστε ότι για γραμμικά μόρια  $q^R \sim T$  ενώ για μη γραμμικά  $q^R \sim T^{3/2}$ .

**Ασκήσεις:** 1) Για το μόριο του  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  έχει βρεθεί πειραματικά ότι  $B = 10.591 \text{ cm}^{-1}$ . Υπολογίστε α) το μήκος δεσμού του μορίου, β) το  $q^R$  για  $T = 298.15 \text{ K}$ , γ) τη χαρακτηριστική θερμοκρασία περιστροφής. Είναι ικανοποιητική η κλασική προσέγγιση για  $T = 10 \text{ K}$  και γιατί; **Απάντηση:** Το μήκος δεσμού  $l = 1.28 \text{ \AA}$ , και το  $\theta_R = 15.3 \text{ K}$ .

2) Είδαμε ότι για διατομικό μη-συμμετρικό μόριο  $C_V^R/Nk_B = 1$  στο κλασικό όριο. Ποια είναι η αντίστοιχη τιμή του  $C_V^R/Nk_B$  στο κλασικό όριο για διατομικό συμμετρικό μόριο καθώς και για τυχαίο πολυατομικό μόριο;

3) Για το μόριο του  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  γνωρίζουμε από πειραματικά δεδομένα ότι  $B_x = 4.828 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_y = 1.0012 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_z = 0.828 \text{ cm}^{-1}$ . Ποια είναι η περιστροφική συνεισφορά στο μοριακό άθροισμα καταστάσεων για  $T = 298 \text{ K}$ . Από ποια θερμοκρασία ισχύει η προσέγγιση υψηλών θερμοκρασιών;

4) Επαναλάβετε τον ίδιο υπολογισμό για το μόριο του  $\text{H}_2\text{O}$  για το οποίο  $B_x = 27.878 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_y = 14.509 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_z = 9.287 \text{ cm}^{-1}$ .

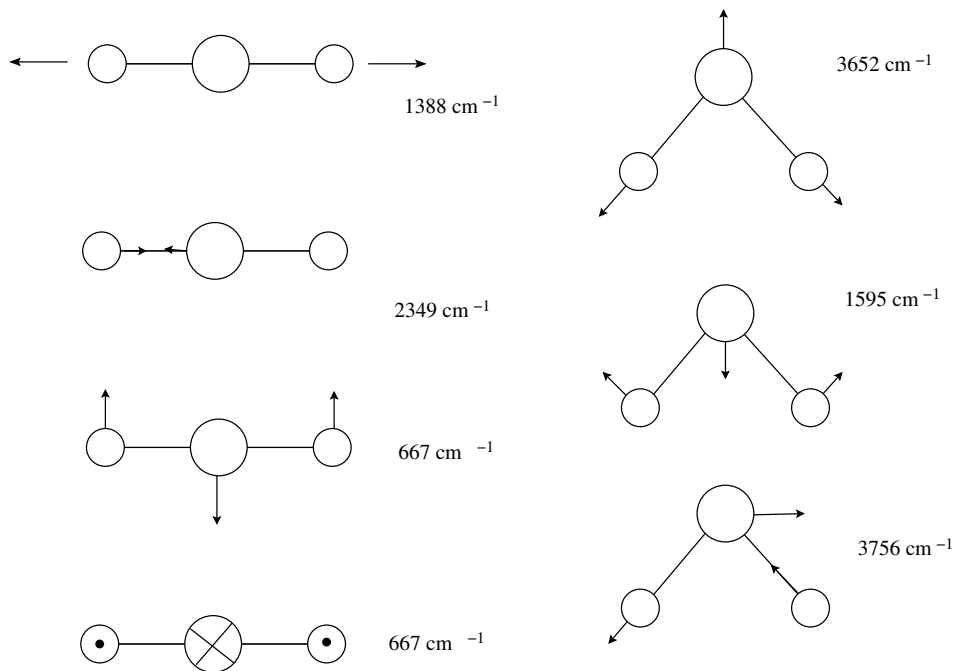
### 4.1.3 Δονητική συνεισφορά

Η κίνηση πολυατομικών συστημάτων τα οποία εκτελούν δονήσεις μικρού πλάτους μπορεί να αναλυθεί σε κανονικούς τρόπους δόνησης (normal modes). Κάθε τέτοιος τρόπος δόνησης είναι ανεξάρτητος

Πίνακας 4.2: Αριθμός συμμετρίας για μερικά μόρια

| μόριο                       | H <sub>2</sub> O | NH <sub>3</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |
|-----------------------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-------------------------------|
| αριθμός συμμετρίας $\sigma$ | 2                | 3               | 12              | 4                              | 12                            |

από τους υπόλοιπους και λόγω του μικρού πλάτους της ταλάντωσης μπορεί να θεωρηθεί ότι περιγράφεται από έναν αρμονικό ταλαντωτή. Για ένα μόριο που αποτελείται από  $N$  άτομα υπάρχουν  $3N - 6$  τρόποι δόνησης εκτός από τα γραμμικά μόρια όπου ο αντίστοιχος αριθμός είναι  $3N - 5$ . Κάθε τρόπος δόνησης χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη συχνότητα  $\nu_i$ . Στο Σχήμα-4.3 εμφανίζονται οι τρόποι δόνησης και οι αντίστοιχες συχνότητες δύο μορίων.



Σχήμα 4.3: Κανονικοί τρόποι δόνησης του μορίου CO<sub>2</sub> (αριστερά) και H<sub>2</sub>O (δεξιά) με τις αντίστοιχες συχνότητες δόνησης

Η συνολική συνεισφορά της δονητικής κίνησης στο άθροισμα καταστάσεων δίνεται από τη σχέση:

$$q^V = q_1^V q_2^V \cdots = \prod_i q_i^V \quad (4.29)$$

όπου  $q_i^V$  είναι η συνεισφορά του ταλαντωτή  $i$ . Οι ενεργειακές στάθμες ενός αρμονικού ταλαντωτή δίνονται από τη σχέση

$$\varepsilon_i = \left(u + \frac{1}{2}\right) h\nu_i, \quad u = 0, 1, 2, \dots \quad (4.30)$$

ενώ το αντίστοιχο μοριακό άθροισμα καταστάσεων:

$$q_i^V = \frac{e^{-\frac{\beta}{2}h\nu_i}}{1 - e^{-\beta h\nu_i}} \quad (4.31)$$

Μπορούμε να ορίσουμε (σε αναλογία με την χαρακτηριστική θερμοκρασία περιστροφής) τη **χαρακτηριστική θερμοκρασία δόνησης** (vibrational temperature)  $\theta_V$  βάση της σχέσης

$$\theta_{V,i} \equiv \frac{h\nu_i}{k_B} \quad (4.32)$$

Πίνακας 4.3: Κυματάριθμοι και χαρακτηριστικές θερμοκρασίες

| μόριο                       | I <sub>2</sub> | F <sub>2</sub> | HCl  | H <sub>2</sub> |
|-----------------------------|----------------|----------------|------|----------------|
| $\nu/c$ [cm <sup>-1</sup> ] | 215            | 892            | 2990 | 4400           |
| $\theta_V$ [K]              | 309            | 1280           | 4300 | 6330           |

και να γράψουμε την εξ.-4.31 στη μορφή:

$$q_i^V = \frac{e^{-\frac{\theta_{V,i}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{V,i}}{T}}} \quad (4.33)$$

Για θερμοκρασίες  $T \gg \theta_R$  μπορούμε να αναπτύξουμε σε σειρά Taylor τα εκθετικά της προηγούμενης έκφρασης και κρατώντας μόνο τους πρώτους όρους της σειράς να καταλήξουμε:

$$q_i^V \approx \frac{1 - \frac{\theta_{V,i}}{2T} + \dots}{1 - \left(1 - \frac{\theta_{V,i}}{T} + \dots\right)} \approx \frac{T}{\theta_{V,i}} \quad (4.34)$$

Ξεκινώντας από την εξ.-4.33 μπορούμε να καταλήξουμε ότι η δονητική συνεισφορά κάθε κανονικού τρόπου δόνησης στην γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα δίνεται από την σχέση:

$$\frac{C_{V,i}^V}{Nk_B} = \left(\frac{\theta_{V,i}}{T}\right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{V,i}}{T}}}{\left(1 - e^{-\frac{\theta_{V,i}}{T}}\right)^2} \quad (4.35)$$

Η συνάρτηση αυτή εμφανίζεται στο Σχήμα-4.2 (δεξιά). Για πολύ υψηλές θερμοκρασίες όπου η κλασική περιγραφή του συστήματος είναι ικανοποιητική το  $C_{V,i}^V/Nk_B \rightarrow 1$ . Είναι φανερό ότι το συνολικό  $C_V^V$  που δίνεται ως το άθροισμα των επιμέρους  $C_{V,i}^V$  σε υψηλές θερμοκρασίες τείνει στο  $(3N - 6)$  για μη γραμμικά μόρια και στο  $(3N - 5)$  για γραμμικά.

**Ασκήσεις:** 1) Αποδείξτε την εξίσωση 4.31 χρησιμοποιώντας την Εξ.-4.30 **Υπόδειξη:** Θυμηθείτε προηγούμενη άσκηση με τον άπειρο αριθμό ισο-απέχοντων ενεργειακών σταθμών και λάβετε υπ' όψιν το σταθερό όρο  $(1/2)h\nu$ . Λάβετε επίσης υπ' όψιν ότι ο εκφυλισμός κάθε κατάστασης είναι 1.  
 2) Υπολογίστε το  $q^V$  για το μόριο του νερού στους 1500 K. Οι κυματάριθμοι των τριών χαρακτηριστικών δονήσεων δίνονται στο Σχήμα-4.3  
 3) Επαναλάβετε τον προηγούμενο υπολογισμό για το μόριο CO<sub>2</sub>, για T= 298 K και T= 1500 K. Σε ποια από τις δύο περιπτώσεις το  $q^V$  είναι μεγαλύτερο.  
 4) Εξηγήστε ποιοτικά γιατί η συχνότητα δόνησης του H<sub>2</sub> είναι τόσες φορές μεγαλύτερη αυτής του I<sub>2</sub>.  
 5) Ποιο είναι το φυσικό νόημα του  $\theta_V$  και σε ποιες θερμοκρασίες μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε κλασική μηχανική

#### 4.1.4 Ηλεκτρονιακή συνεισφορά

Για πολλά συστήματα, λόγω του γεγονότος ότι η ενεργειακή απόσταση μεταξύ της θεμελιώδους (βασικής) ηλεκτρονικής κατάστασης με τις διεγερμένες είναι αρκετά μεγάλη το σύστημα για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών βρίσκεται μόνο στη θεμελιώδη. Με άλλα λόγια η θερμική ενέργεια του συστήματος δεν είναι αρκετή για να μεταβεί από τη θεμελιώδη κατάσταση σε κάποια διεγερμένη. Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να γράψουμε

$$q^E = g^E \quad (4.36)$$

όπου  $g^E$  είναι ο βαθμός εκφυλισμού της βασικής κατάστασης. Σε πάρα πολλά άτομα ή μόρια το  $g^E = 1$ , ωστόσο σε κάποια άλλα το  $g^E > 1$ , όπως για παράδειγμα τα άτομα των αλκαλίων για τα οποία η βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση είναι διπλά εκφυλισμένη ( $g^E = 2$ ). Η βασική κατάσταση του μορίου του NO είναι επίσης διπλά εκφυλισμένη. Ωστόσο στο μόριο αυτό η πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση (που είναι επίσης διπλά διεγερμένη) είναι ενεργειακά κοντά στη βασική και είναι προσιτή σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Στην περίπτωση αυτή δε μπορούμε να αγνοήσουμε όπως πριν τη συνεισφορά αυτών των καταστάσεων. Θέτοντας την ενεργειακή διαφορά της βασικής και διεγερμένης κατάστασης ως  $\varepsilon$  μπορούμε να γράψουμε ότι

$$q^E = \sum_j g_j e^{\beta \varepsilon_j} = 2 + 2e^{\beta \varepsilon} \quad (4.37)$$

Ορίζοντας το μηδέν της ενέργειας ενός μορίου ως το άθροισμα των ενεργειών όλων των μεμονωμένων ατόμων που το αποτελούν ξεχωριστά, μπορούμε να γράψουμε την ενέργεια της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής κατάστασης ως  $-D_e$  όπου  $D_e > 0$ . Το  $D_e$  ονομάζεται δεσμική ενέργεια (binding energy) του μορίου, και είναι προφανές ότι αντιστοιχεί στην ενέργεια εκείνη που απαιτείται για να διασπαστεί το μόριο σε ανεξάρτητα άτομα. Σ' αυτήν την κλίμακα ενεργειών μπορούμε να ξαναγράψουμε τη συνεισφορά της ηλεκτρονιακής κίνησης στο μοριακό άθροισμα καταστάσεων της εξ.4.36 στη μορφή

$$q^E = g^E e^{-\frac{D_e}{k_B T}} = g^E e^{\frac{D_0}{k_B T}} \quad (4.38)$$

Βάση της εξ.4.36 το  $q^E$  δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία οπότε

$$\frac{C_V^E}{Nk_B} = 0 \quad (4.39)$$

#### 4.1.5 Συνολικό μοριακό άθροισμα καταστάσεων και θερμοχωρητικότητα

Χρησιμοποιώντας τους επιμέρους όρους του αθροίσματος καταστάσεων που υπολογίσαμε νωρίτερα καταλήγουμε στο συνολικό μοριακό άθροισμα καταστάσεων:

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} q^R \left( \prod_i \frac{e^{-\frac{\theta_{V,i}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{V,i}}{T}}} \right) q^E e^{\frac{D_0}{k_B T}} \quad (4.40)$$

που μπορεί να γραφεί ως

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} q^R \left( \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{V,i}}{T}}} \right) q^E e^{\frac{D_0}{k_B T}} \quad (4.41)$$

όπου

$$D_0 = D_e - \sum_i \frac{1}{2} k_B \theta_{V,i} \quad (4.42)$$

Το  $D_0$  ονομάζεται ενέργεια μηδενικού σημείου (zero point energy) και αντιστοιχεί στη διαφορά ενέργειας της χαμηλότερης δονητικής κατάστασης ενός μορίου και της ολικής ενέργειας των ατόμων που το αποτελούν στη θεμελιώδη τους κατάσταση.

**Ασκήσεις:** 1) Να υπολογίσετε τη γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση  $C_P/Nk_B$  του HCl στους 400 K. Δίνεται ότι  $\theta_R = 15$  K και  $\theta_V = 4210$  K. Ταξινομήστε τις συνεισφορές της μεταφορικής, περιστροφικής δονητικής και ηλεκτρονιακής συνιστώσας με βάση το μέγεθός τους. Σε ποιες περιπτώσεις στον υπολογισμό των επιμέρους συνιστωσών της θερμοχωρητικότητας η κλασική περιγραφή δεν είναι καθόλου ικανοποιητική και γιατί;  
2) Υπολογίστε το  $C_V^E/Nk_B$  για το μόριο του  $I_2$  στους 25 °C.

## 4.2 Τρίτος θερμοδυναμικός νόμος - υπολειπόμενες εντροπίες

Ο τρίτος νόμος της θερμοδυναμικής σχετίζεται με την εντροπία και τη μη-δυνατότητα να προσεγγίσει η θερμοκρασία το απόλυτο μηδέν. Συνηθισμένη διατύπωση του νόμου είναι: "Καθώς ένα σύστημα προσεγγίζει τη μηδενική θερμοκρασία όλες οι διαδικασίες τερματίζονται και η εντροπία του συστήματος προσεγγίζει μια ελάχιστη τιμή"

Παρατηρήστε ότι η ελάχιστη τιμή δεν είναι απαραίτητα μηδέν, παρόλο ότι είναι σχεδόν πάντα μηδέν σε ένα τέλειο καθαρό κρύσταλλο.

Η εντροπία ενός συστήματος μπορεί να υπολογισθεί πειραματικά είτε με φασματοσκοπικές μεθόδους (φασματοσκοπική εντροπία) είτε με θερμοδομετρία (θερμοδομετρική εντροπία) Με την πρώτη μέθοδο προσδιορίζονται οι δονητικές συχνότητες των μορίων του συστήματος οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του μοριακού αθροίσματος καταστάσεων και της αντίστοιχης εντροπίας. Με τη δεύτερη μέθοδο η εντροπία υπολογίζεται χρησιμοποιώντας δεδομένα για τη μεταβολή της θερμοχωρητικότητας του συστήματος με τη θερμοκρασία.

Σε μερικές περιπτώσεις παρατηρείται ότι η θερμοδυναμική εντροπία είναι μικρότερη της αντίστοιχης φασματοσκοπικής. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί όταν το στερεό βρίσκεται σε αταξία σε θερμοκρασία  $T = 0$ . Στην περίπτωση αυτή ο αριθμός των προσιτών καταστάσεων  $W_0$  είναι μεγαλύτερος της μονάδας άρα και η μετρούμενη εντροπία που υπολογίζεται από τη σχέση  $S = k_B \ln W_0$  είναι μεγαλύτερη του μηδέν. Ενώ η φασματοσκοπική μέθοδος υπολογίζει την απόλυτη τιμή της εντροπίας, η θερμοδομετρική μέθοδος υπολογίζει τις σχετικές διαφορές σε σχέση με την εντροπία σε μηδενική θερμοκρασία. Για το λόγο αυτό καλούμε τη διαφορά τους **εναπομένουσα εντροπία**

Θα προσπαθήσουμε να υπολογίσουμε μια προσεγγιστική τιμή της εναπομένουσας εντροπίας θεωρώντας ένα κρύσταλλο που αποτελείται από διατομικά μόρια της μορφής AB. Θα θεωρήσουμε επίσης ότι τα άτομα A και B είναι παρόμοια με αποτέλεσμα διαφορετικές διατάξεις του κρυστάλλου όπως για παράδειγμα η  $\cdots ABABABAB \cdots$  και η  $\cdots ABBABAAB \cdots$  να έχουν παρόμοια ενέργεια. Εφόσον οι ενέργειες όλων αυτών των διατάξεων είναι παρόμοιες καμία από αυτές δεν είναι ενεργειακά προτιμητέα. Δεν είναι δύσκολο να υπολογίσουμε ότι για  $N$  μόρια της μορφής AB έχουμε  $W = 2^N$  πιθανές διατάξεις (σκεφτείτε ότι κάθε μόριο χωριστά μπορεί να διαταχτεί με δύο τρόπους AB ή BA). Άρα η εναπομένουσα εντροπία του συστήματος είναι

$$S = k_B \ln 2^N = Nk_B \ln 2 = nR \ln 2 = nS_m$$

όπου  $S_m = R \ln 2$  είναι η εναπομένουσα γραμμομοριακή εντροπία ενός στερεού του οποίου τα μόρια σε  $T = 0$  μπορούν να υιοθετήσουν ισοπίθανα κάθε έναν από τους δύο δυνατούς προσανατολισμούς. Στην περίπτωση αυτή η τιμή της είναι  $S_m = 5.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Για το μόριο του CO η τιμή αυτή είναι κοντά στην πειραματική τιμή της εναπομένουσας γραμμομοριακής εντροπίας ( $5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Αν αντί για δύο έχουμε  $s$  δυνατούς προσανατολισμούς τότε η εναπομένουσα γραμμομοριακή εντροπία είναι

$$S_m = R \ln s$$

Για παράδειγμα, για το μόριο  $\text{FCIO}_3$  υπάρχουν τέσσερις ενεργειακά ισοδύναμοι προσανατολισμοί που μπορεί να υιοθετήσει και η θεωρητική τιμή προκύπτει να είναι  $S_m = R \ln 4 = 11.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  επίσης πολύ κοντά στην αντίστοιχη πειραματική τιμή ( $10.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )



## Κεφάλαιο 5

# Κανονικό στατικό σύνολο

### 5.1 Εισαγωγή στην Κλασική Μηχανική

Στην Κλασική Μηχανική είναι δυνατός ο ταυτόχρονος προσδιορισμός της θέσης  $\mathbf{r}_i \equiv (r_{ix}, r_{iy}, r_{iz})$  και της ορμής  $\mathbf{p}_i \equiv (p_{ix}, p_{iy}, p_{iz})$  κάθε σωματιδίου  $i$ . Έστω σύστημα που αποτελείται από  $N$  σωματίδια. Η ολική ενέργεια του συστήματος δίνεται από την Χαμιλτονιανή (Hamiltonian)  $H$ , η οποία είναι το άθροισμα της ολικής κινητικής  $K$  και δυναμικής  $U$  ενέργειας:

$$\begin{aligned} H \equiv H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) &= K + U \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \end{aligned} \quad (5.1)$$

Στην προηγούμενη έκφραση θεωρήσαμε ότι το  $U$  περιγράφει μόνο τις διαμοριακές και όχι τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις. Στη Χαμιλτονιανή περιγραφή της κλασικής μηχανικής (που είναι ισοδύναμη της Νευτώνιας μηχανικής) η κίνηση των σωματιδίων περιγράφεται από τις Χαμιλτονιανές εξισώσεις:

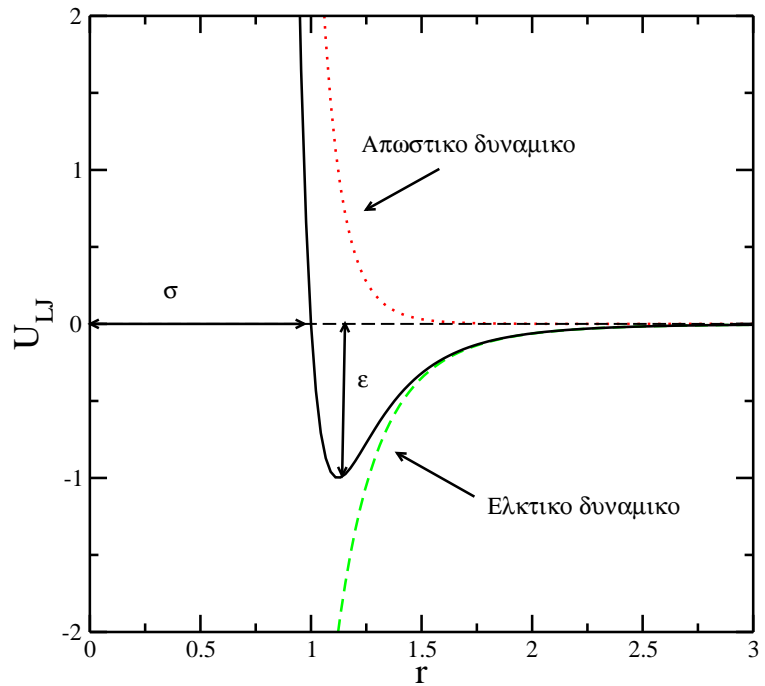
$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial t} &= - \frac{dH}{d\mathbf{r}_i} \\ \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} &= \frac{dH}{d\mathbf{p}_i} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Η Χαμιλτονιανή είναι μια διατηρούμενη ποσότητα που σημαίνει ότι η τιμή της δε μεταβάλλεται με το χρόνο και  $dH/dt = 0$ . Εφόσον οι μάζες των σωματιδίων είναι γνωστές είναι γνωστή και η κινητική τους ενέργεια. Αντίθετα η δυναμική ενέργεια ενός φυσικού ή χημικού συστήματος δεν είναι πάντοτε γνωστή και πολύ συχνά αναγκαζόμαστε να την περιγράψουμε προσεγγιστικά. Έτσι πολλές φορές η  $U$  υπολογίζεται ως το άθροισμα αλληλεπίδρασης ανά ζεύγη (pairwise additive) ατόμων ή μορίων

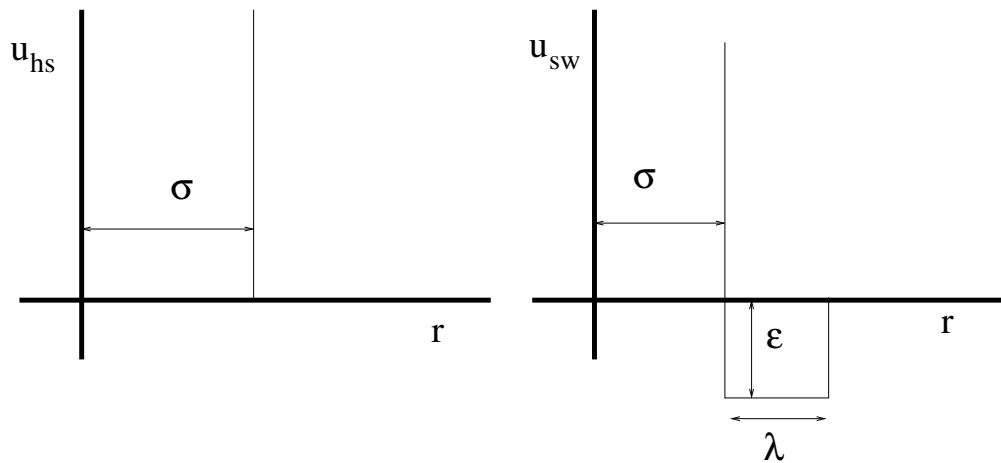
$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (5.3)$$

Το  $u$  συμβολίζει το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο μόνο σωματιδίων και είναι συνάρτηση της μεταξύ τους απόστασης.  $|r_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Η παραπάνω έκφραση για τον υπολογισμό του  $U$  είναι αρκετά ακριβής για μη-πολικά σχεδόν σφαιρικά μόρια όπως το μεθάνιο, ευγενή αέρια,  $O_2$ ,  $N_2$ . Ένα ευρύτατα χρησιμοποιούμενο δυναμικό  $u$  για τα συστήματα αυτά είναι το **Lennard Jones (LJ)** που φαίνεται στο Σχήμα-5.1 και γράφεται ως

$$u_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5.4)$$



Σχήμα 5.1: Το δυναμικό Lennard-Jones ως συνάρτηση της απόστασης των μορίων. Στο διάγραμμα φαίνεται το ελκτικό και απωστικό κομμάτι του δυναμικού.



Σχήμα 5.2: (αριστερά) δυναμικό σκληρών σφαιρών (δεξιά) δυναμικό τετραγωνικού φρέατος

**Άσκηση** Για το Lennard Jones δυναμικό αναλύστε προσεκτικά τους δύο όρους  $\sim 1/r^{12}$  και  $\sim -1/r^6$ . Ποιος από αυτούς είναι ελκτικός και ποιος απωστικός και ποιος μεταβάλετε πιο απότομα με την απόσταση. Ποιο είναι το φυσικό νόημα αυτής της μεταβολής. Υπολογίστε την απόσταση  $r_0$  που το δυναμικό έχει την ελάχιστη τιμή του. Πόσο είναι το  $u_{LJ}(r_0)$ ;

Αλλα απλά δυναμικά που συχνά χρησιμοποιούνται σε μελέτες είναι το **δυναμικό σκληρών σφαιρών** (hard spheres),  $u_{hs}$  και το **δυναμικό τετραγωνικού φρέατος** (square well),  $u_{sw}$  που φαίνονται στο Σχήμα-5.2.

$$u_{hs}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad \text{και} \quad u_{sw}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r < \lambda \\ 0 & r \geq \lambda \end{cases} \quad (5.5)$$



## 5.2 Ημικλασικό άθροισμα καταστάσεων

### κβαντική θεώρηση

Κανονικό άθροισμα καταστάσεων (για  $g_j$  καταστάσεις ενέργειας  $E_j$ )

$$Q = \sum_j g_j \exp[-\beta E_j] \text{ όπου } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (5.6)$$

Το  $Q = Q(N, V, T)$  για κανονικό στατιστικό σύνολο ( $NVT$ ). Για διακριτά σωματίδια έχουμε:  $Q(N, V, T) = q(V, T)^N$  και για μη-διακριτά σωματίδια:  $Q(N, V, T) = \frac{q(V, T)^N}{N!}$  όπου  $N$  είναι ο αριθμός των σωματιδίων και  $q = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$  το επιμέρους μοριακό άθροισμα καταστάσεων του κάθε σωματιδίου.

### Ημικλασική θεώρηση

Αντί για άθροισμα πάνω στις ενεργειακές κβαντικές στάθμες χρησιμοποιούμε το ολοκλήρωμα διάστασης  $6N$  επάνω σε όλα τα διανύσματα θέσεων και ορμών των  $N$  σωματιδίων του συστήματος

$$Q(N, V, T) = c_0 q_{int}^N \int \dots \int e^{-\beta H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N d^3 \mathbf{p}_1 d^3 \mathbf{p}_2 \dots d^3 \mathbf{p}_N \quad (5.7)$$

Το  $c_0$  είναι σταθερά που θα προσδιορισθεί αργότερα, ενώ το  $q_{int}$  περιέχει τις συνεισφορές των ενδομοριακών κινήσεων (δονητική, περιστροφική και ηλεκτρονιακή) των μορίων που συνήθως τα κβαντικά φαινόμενα είναι έντονα. Λόγω του γεγονότος ότι  $H = K + U$  και του ότι η δυναμική ενέργεια εξαρτάται μόνο από τις θέσεις των σωματιδίων ενώ η κινητική μόνο από τις ορμές η παραπάνω εξίσωση μπορεί να χωρισθεί σε δύο μέρη:

$$Q(N, V, T) = c_0 q_{int}^N \int \dots \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N \int \dots \int e^{-\beta K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} d^3 \mathbf{p}_1 d^3 \mathbf{p}_2 \dots d^3 \mathbf{p}_N \quad (5.8)$$

Μπορούμε να υπολογίσουμε αναλυτικά το τελευταίο μέλος της προηγούμενης εξίσωσης

$$\int \dots \int e^{-\beta K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} d^3 \mathbf{p}_1 d^3 \mathbf{p}_2 \dots d^3 \mathbf{p}_N = (2\pi m k_B T)^{3N/2} \quad (5.9)$$

Επίσης το πολλαπλό ολοκλήρωμα ως προς τις θέσεις των σωματιδίων ονομάζεται ολοκλήρωμα καταστάσεων (configurational integral) και συμβολίζεται με  $Z(N, V, T)$

$$Z(N, V, T) = \int \dots \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N \quad (5.10)$$

Συνεπώς το  $Q(N, V, T)$  μπορεί να γραφεί ως:

$$Q(N, V, T) = c_0 q_{int}^N (2\pi m k_B T)^{3N/2} Z(N, V, T) \quad (5.11)$$

και απομένει να υπολογίσουμε τη σταθερά  $c_0$ . Για το υπολογισμό αυτό θα θεωρήσουμε ένα ιδανικό μονοατομικό αέριο στο οποίο έχουμε μηδενικές αλληλεπιδράσεις ( $U = 0$ ) ενώ δεν υπάρχουν εσωτερικές κινήσεις ( $q_{int} = 1$ ). Με αντικατάσταση του  $q_{int} = 1$  στην εξ.-5.10 έχουμε:

$$Z(N, V, T) = \int \dots \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N = \int d^3 \mathbf{r}_1 \int d^3 \mathbf{r}_2 \dots \int d^3 \mathbf{r}_N = V V \dots V = V^N \quad (5.12)$$

Καταλήξαμε ότι για ιδανικό μονοατομικό αέριο:  $Z(N, V, T) = V^N$  οπότε

$$Q(N, V, T) = c_0 (2\pi m k_B T)^{3N/2} V^N \quad (5.13)$$

Όμως, για ιδανικό μονοατομικό αέριο έχουμε δει ότι:

$$q = \frac{V}{\Lambda^3}, \text{ με } \Lambda \equiv \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \text{ καθώς και } Q(N, V, T) = \frac{q^N}{N!} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (5.14)$$

Εξισώνοντας το  $Q(N, V, T)$  από τις εξισώσεις 5.13 και 5.14 καταλήγουμε στο  $c_0$

$$c_0 = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \quad (5.15)$$

Η τελική έκφραση για το ημικλασικό άθροισμα καταστάσεων αποτελεί τη βάση για τη στατιστικομηχανική θεωρία των αερίων και υγρών και γράφεται:

$$\text{Ημικλασικό άθροισμα καταστάσεων } Q(N, V, T) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} q_{\text{int}}^N Z(N, V, T) \quad (5.16)$$

### Παρατηρήσεις:

- Το  $\frac{1}{N!}$  προέρχεται γιατί έχουμε μη-διακριτά σωματίδια
- Το  $\frac{1}{h^{3N}}$  κάνει το  $Q$  αδιάστατο και ορίζει το ελάχιστο της ποσότητας  $\Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{p}$  ώστε οι  $\mathbf{r}$  και  $\mathbf{p}$  να είναι συνεχείς.

**Ασκήσεις** 1) Αποδείξτε την εξ.-5.9  
2) Αποδείξτε την εξ.-5.15 από τις 5.13 και 5.14

## 5.3 Καταστατική εξίσωση

Θα προσπαθήσουμε να συσχετίσουμε την καταστατική εξίσωση ενός συστήματος με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων ή μορίων που το αποτελούν όπως αυτές περιγράφονται από τη συνάρτηση δυναμικής ενέργειας  $U$ . Γνωρίζουμε ότι:

$$P = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{N,T} = k_B T \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right|_{N,T} = k_B T \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right|_{N,T} \quad (5.17)$$

(αποδείξτε μόνοι σας τη δεύτερη ισότητα). Η δυναμική ενέργεια περιλαμβάνεται στο ολοκλήρωμα απεικονίσεων  $Z(N, V, T)$ . Πολλαπλασιάζοντας και διαιρώντας το  $Z$  της προηγούμενης εξίσωσης με  $V^N$  έχουμε:

$$\begin{aligned} P &= k_B T \left( \left. \frac{\partial \ln Z(N, V, T)}{\partial V} \right)_{N,T} \right) = k_B T \left( \left. \frac{\partial \ln V^N}{\partial V} \right)_{N,T} \right) + k_B T \left( \left. \frac{\partial \ln \left( \frac{Z(N, V, T)}{V^N} \right)}{\partial V} \right)_{N,T} \right) \\ &= \frac{N k_B T}{V} + k_B T \left( \left. \frac{\partial \ln \left( \frac{Z(N, V, T)}{V^N} \right)}{\partial V} \right)_{N,T} \right) \end{aligned} \quad (5.18)$$

Ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης αντιστοιχεί στο ιδανικό αέριο, ενώ ο δεύτερος περιγράφει την απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά.

### Ιδανικό αέριο

Ισχύει ότι  $Z(N, V, T) = V^N$  και με αντικατάσταση στην Εξ.(5.17) λαμβάνουμε:

$$PV = N k_B T \quad \text{ή διαφορετικά} \quad PV_m = RT \quad (5.19)$$

όπου  $V_m$  γραμμομοριακός όγκος. Εδώ θα ορίσουμε μία αδιάστατη ποσότητα που ονομάζεται **παράγοντας συμπίεστικότητας**  $z$  που στην περίπτωση των ιδανικών αερίων είναι ίση με τη μονάδα.

$$z \equiv \frac{PV_m}{RT} = 1 \quad (5.20)$$

**Μη ιδανικό αέριο σε χαμηλές πιέσεις και εξίσωση virial**

Στην περίπτωση αυτή ο παράγοντας συμπιεστότητας γράφεται ως

$$z \equiv \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad (5.21)$$

Η προηγούμενη εξίσωση ονομάζεται **καταστατική εξίσωση virial** ή **εξίσωση δραστικών συντελεστών**. Οι παράγοντες  $B$  και  $C$  ονομάζονται δεύτερος και τρίτος συντελεστής virial αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι όσο χαμηλότερη η πίεση τόσο η συμπεριφορά του μη ιδανικού αερίου προσεγγίζει αυτή του ιδανικού και λιγότεροι συντελεστές virial χρειάζονται να υπολογισθούν στην προηγούμενη εξίσωση. Αν η πίεση είναι αρκετά χαμηλή χρησιμοποιούμε μόνο το δεύτερο συντελεστή virial και καταλήγουμε στην **καταστατική εξίσωση virial μη ιδανικών αερίων για χαμηλές πιέσεις**.

$$z \equiv \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} \quad (5.22)$$

Σε ορισμένες περιπτώσεις μπορούμε να βρούμε αναλυτικές εκφράσεις για το  $B$ . Μια τέτοια περίπτωση είναι αυτή ενός μη ιδανικού αερίου όπου η ολική δυναμική του ενέργεια δίνεται από το αθροιστικό ανά δύο δυναμικό της εξ.5.3. Στην περίπτωση αυτή το ημικλασικό άθροισμα καταστάσεων της εξ.5.16 μπορεί να υπολογισθεί αναλυτικά και να καταλήξουμε (θα παραλείψουμε την απόδειξη) στην ακόλουθη έκφραση για τον παράγοντα συμπιεστότητας.

$$z \equiv \frac{PV_m}{RT} = 1 - \frac{2\pi N_{Av} \int_0^{\infty} r^2 f(r) dr}{V_m} \quad (5.23)$$

Η τελική έκφραση για το δεύτερο συντελεστή virial  $B$  είναι

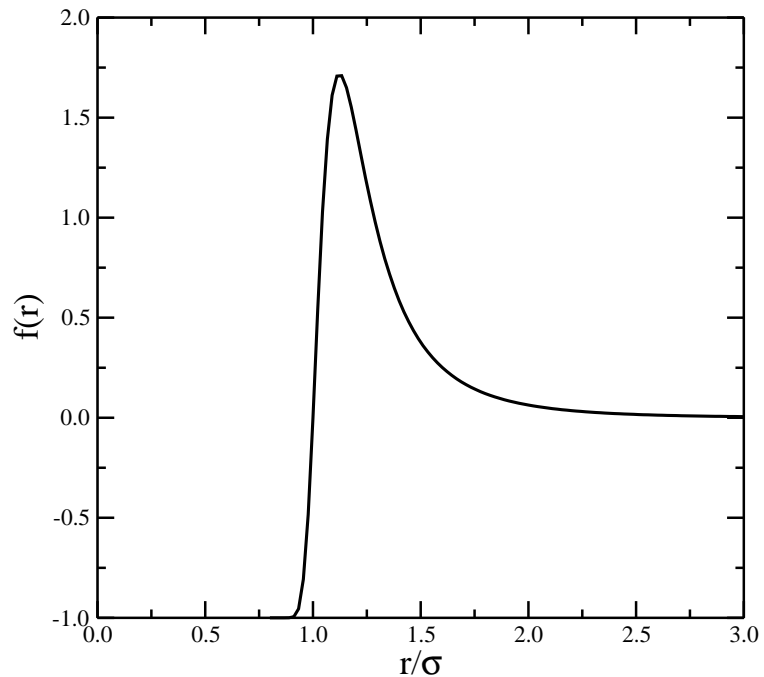
$$B = -2\pi N_{Av} \int_0^{\infty} r^2 f(r) dr \quad (5.24)$$

Στις προηγούμενες εκφράσεις η ποσότητα  $f(r)$  είναι η **f-συνάρτηση Mayer** και δίνεται από τη σχέση

$$f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1 \quad (5.25)$$

Στο Σχήμα-5.3 μπορούμε να δούμε τη συμπεριφορά της συνάρτησης αυτής με την απόσταση για το δυναμικό Lennard-Jones  $u_{LJ}$  (εξ. 5.4) Στον όρο  $e^{-\beta u(r)}$  αναγνωρίζουμε τον παράγοντα Boltzmann δύο σωματιών που βρίσκονται σε απόσταση  $r$  και αλληλεπιδρούν ενώ μπορούμε να δούμε τον όρο  $-1$  ίσο με  $e^{-\beta u(\infty)}$  δηλαδή τον παράγοντα Boltzmann δύο σωματιών που βρίσκονται σε άπειρη απόσταση και συνεπώς δεν αλληλεπιδρούν. Συνεπώς η συνάρτηση  $f$ -Mayer περιγράφει αυτήν τη διαφορά. Δεν είναι δύσκολο να μελετήσουμε την ασυμπτωτική συμπεριφορά της συνάρτησης  $f$ -Mayer για ένα ρεαλιστικό δυναμικό όπως το Lennard-Jones. Για  $r \rightarrow 0$  το δυναμικό  $V \rightarrow \infty$  οπότε το  $f = -1$ . Αντίθετα όταν το  $r \rightarrow \infty$  το δυναμικό  $V \rightarrow 0$  και το  $f = 0$ .

Στη θερμοδυναμική η **θερμοκρασία Boyle** ορίζεται ως εκείνη η θερμοκρασία στην οποία ο δεύτερος συντελεστής virial  $B$  μηδενίζεται δηλαδή  $B(T) = 0$ . Λόγω του ότι οι συντελεστές virial μεγαλύτερης τάξης είναι συνήθως πολύ μικρότεροι από τον δεύτερο, όταν το αέριο φτάσει την θερμοκρασία Boyle, τείνει να συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο για ένα μεγάλο εύρος πιέσεων. Σε κάθε περίπτωση όταν η πίεση είναι χαμηλή, ο δεύτερος συντελεστής virial είναι ο μόνος σχετικός εφόσον οι υπόλοιποι είναι μεγαλύτερης τάξης. Τότε έχουμε  $dz/dp = 0$  για  $p = 0$ , όπου  $z$  είναι ο παράγοντας συμπιεστότητας.



Σχήμα 5.3: Η συνάρτηση Mayer  $f(r)$  για το δυναμικό Lennard-Jones ως συνάρτηση της απόστασης των μορίων.

- Ασκήσεις** 1) Υπολογίστε τον δεύτερο συντελεστή virial για το δυναμικό σκληρών σφαιρών **Απαν.**  $2\pi N_A \sigma^3/3$   
 2) Υπολογίστε τον δεύτερο συντελεστή virial για το δυναμικό τετραγωνικού φρέατος καθώς και τη θερμοκρασία Boyle,  $T_B$ .  
 3) Η εξίσωση virial (5.21) μπορεί να γραφτεί εναλλακτικά στη μορφή:

$$z \equiv \frac{PV_m}{RT} = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots \quad (5.26)$$

Ποια σχέση συνδέει τα  $B, C$  με τους  $B', C'$ ; **Απάντηση**  $B' = B/RT$  και  $C' = (C - B^2)/R^2T^2$

## 5.4 Ακτινική συνάρτηση κατανομής ζευγών (radial distribution function)

Στη στατιστική μηχανική η συνάρτηση κατανομής ζευγών  $g(r)$  περιγράφει πως η πυκνότητα της γειτονικής ύλης μεταβάλλεται ως συνάρτηση της απόστασης από ένα δεδομένο σημείο.

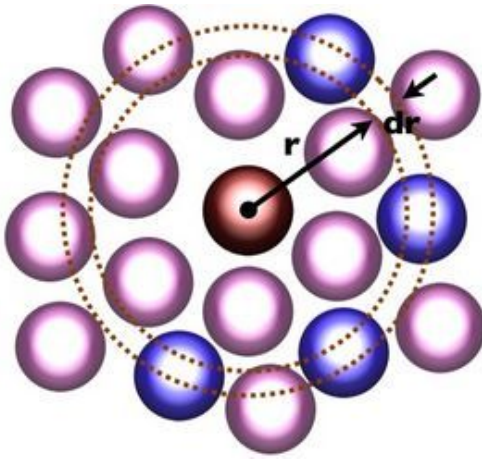
Θεωρήστε για παράδειγμα, ότι έχουμε ένα μόριο σε κάποιο σημείο  $O$  μέσα σ' έναν όγκο (δείτε Σχήμα-5.4). Ποια είναι η μέση πυκνότητα σε κάποιο σημείο  $P$  σε απόσταση  $r$  από το σημείο  $O$ ; Θέτοντας  $\rho = N/V$  τη μέση πυκνότητα όλου του συστήματος, τότε η μέση πυκνότητα στο σημείο  $P$  δοσμένου ότι υπάρχει ένα μόριο στο σημείο  $O$  θα διαφέρει από το  $\rho$  κατά έναν παράγοντα  $g(r)$ . Κάποιος μπορεί να θεωρήσει ότι στη συνάρτηση κατανομής δεσμών λαμβάνεται υπ' όψιν η συσχέτιση κατανομής των μορίων λόγω των δυνάμεων που ασκούνται μεταξύ των μορίων. Έχουμε λοιπόν:

$$(\text{μέση τοπική πυκνότητα σε απόσταση } r \text{ από το } O) = \rho g(r) \quad (5.27)$$

Η ποσότητα  $g(r)$  ονομάζεται **ακτινική συνάρτηση κατανομής ζευγών**. Εφόσον ένα αέριο είναι πολύ αραιό η συσχέτιση της απόστασης των μορίων η οποία λαμβάνεται υπ' όψιν από το  $g(r)$  οφείλεται στη δυναμική ενέργεια  $V(r)$  όπου ένα μόριο έχει στο σημείο  $P$  λόγω της παρουσίας του μορίου στο σημείο  $O$ . Χρησιμοποιώντας το νόμο κατανομής του Boltzmann μπορούμε να γράψουμε ότι

$$g(r) = e^{-V(r)/kT}, \quad (5.28)$$

Θέτοντας το  $V(r)$  με μηδέν για κάθε  $r$  όπως στην περίπτωση όπου τα μόρια δεν αισθάνονται την παρουσία άλλων μορίων, τότε  $g(r) = 1$  για κάθε  $r$ . Τότε από την εξ. 5.27 η μέση τοπική πυκνότητα θα



Σχήμα 5.4: Μια απλοϊκή σχηματική απεικόνιση της δομής ενός υγρού και η πυκνότητα σε απόσταση  $r$  από ένα κεντρικό μόριο

πρέπει να είναι ίση με τη μέση πυκνότητα  $\rho$ . Η παρουσία του μορίου στο  $O$  δε θα επηρέαζε την παρουσία ή απουσία άλλων μορίων και το αέριο θα ήταν ιδανικό. Αν όμως έχουμε μη μηδενική δυναμική ενέργεια  $V(r)$  η μέση τοπική πυκνότητα θα είναι πάντα διαφορετική από την μέση πυκνότητα  $\rho$  λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ μορίων.

**σημασία της συνάρτησης κατανομής ζευγών**

Η γνώση του  $g(r)$  έχει πολύ μεγάλη σημασία στη θερμοδυναμική διότι πολλές μακροσκοπικές θερμοδυναμικές ποσότητες μπορούν να υπολογισθούν χρησιμοποιώντας το  $g(r)$ . Μερικά παραδείγματα:

$$\text{Πίεση} \quad p = \rho kT - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int dr r^3 u'(r) g(r, \rho, T) \tag{5.29}$$

$$\text{Ενέργεια} \quad \frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2kT} \int dr 4\pi r^2 u(r) g(r, \rho, T) \tag{5.30}$$

$$\text{Συμπιεστότητα} \quad kT \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right) = 1 + \rho \int dr [g(r) - 1] \tag{5.31}$$

Επιπλέον η ακτινική συνάρτηση κατανομής ζευγών μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικά με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X. Η σύγκριση της με προσομοιώσεις Μοριακής δυναμικής μας επιτρέπει να αξιολογήσουμε μοριακά μοντέλα και δυναμικά αλληλεπίδρασης.

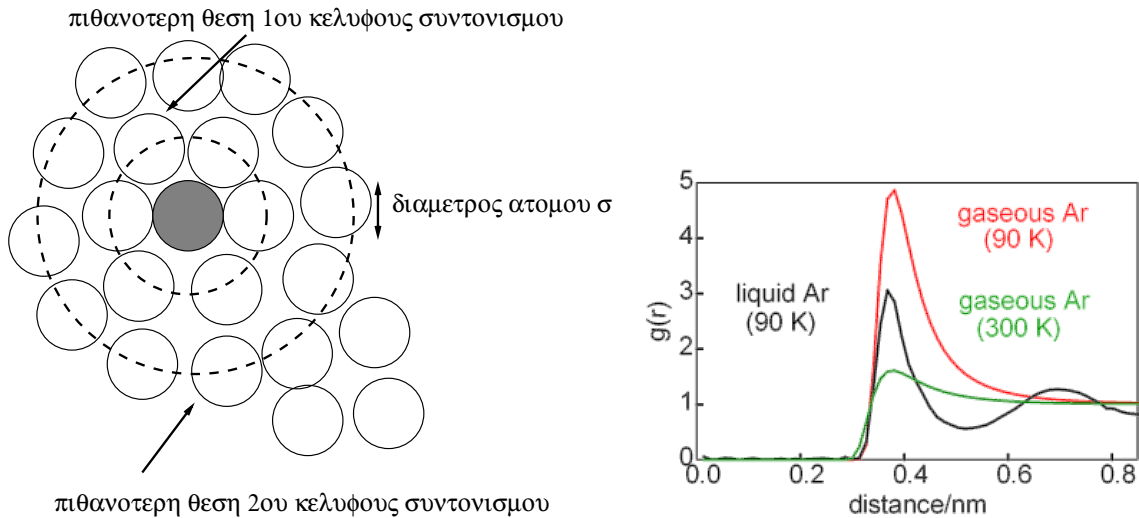
**Υγρή δομή (liquid structure)**

Στα υγρά έχουμε ότι  $\rho\sigma^3 \simeq 1$  (μεγάλη πυκνότητα) συνεπώς όλα τα άτομα είναι κοντά μεταξύ τους (δες Σχήμα-5.5 (αριστερά)). Αυτό το ονομάζουμε "πυκνό ρευστό" (dense fluid). Άμεση συνέπεια αυτού είναι η αυξημένη πιθανότητα ότι οι "πρώτοι γείτονες" (ή πρώτο γειτονικό κέλυφος του ατόμου αναφοράς - first neighbor shell) θα βρίσκεται σε απόσταση περίπου  $r = \sigma$ . Οι κοντινότεροι γείτονες αποτελούν το "πρώτο κέλυφος συντονισμού" (first coordination shell) και τείνουν να αποκλείσουν τους "επόμενους κοντινότερους γείτονες" (next nearest neighbors) από την ενδιάμεση περιοχή γύρω από το  $r \simeq 3/2\sigma$ . Άρα το  $g(r)$  θα είναι  $g(r) < 1$  στην περιοχή αυτή και θα μεγιστοποιηθεί στο  $r = 2\sigma$ . Αυτό φαίνεται στο Σχήμα-5.5 (δεξιά).

Στο ίδιο σχήμα βλέπουμε από το  $g(r)$  ότι το δεύτερο μέγιστο στο  $r \simeq 2\sigma$  είναι η πιο πιθανή θέση των επόμενων κοντινότερων γειτόνων (ενός σωματιδίου αναφοράς), δηλαδή του δεύτερου "κελύφους συντονισμού". Αυτή η "στρωματική οργάνωση" ή "στρωματοποίηση" δείχνει την "ασυνεχή" (κατά στρώματα) φύση του υγρού. Αυτό εμφανίζεται στην ταλάντωση που χαρακτηρίζει το  $g(r)$ . Αυτή η ταλάντωση είναι φθίνουσα όρο μεγαλώνει το  $r$  αλλά εξακολουθεί να υφίσταται και για  $r$  μεγαλύτερο από το "εύρος συσχέτισεων" των σωματιδίων (δηλαδή λίγες μοριακές διαμέτροι σε ένα πυκνό ρευστό)

Αντίθετα, σ' ένα αραιό αέριο το εύρος συσχέτισεων είναι απλά το εύρος του διαμοριακού δυναμικού ζευγών (pair intermolecular potentials) και δεν υπάρχει αυτή η στρωματοποίηση. Αυτό φαίνεται στο ίδιο σχήμα για δυο διαφορετικές θερμοκρασίες ενός αερίου.

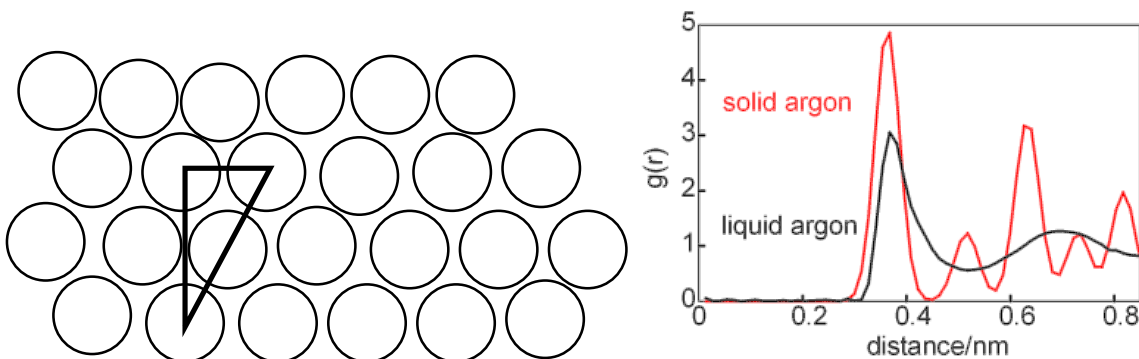
**Σημείωση** Στο υγρό υπάρχει μια πεπερασμένη (μη μηδενική) πυκνότητα σωματιδίων ακόμα και σε όχι πιθανές περιοχές, όπως π.χ.  $r = 3\sigma/2$ . Αυτό είναι ένα από τα σημαντικά χαρακτηριστικά ενός υγρού που το κάνει να ξεχωρίζει από ένα κρυσταλλικό στερεό.



Σχήμα 5.5: (αριστερά) Απλοϊκή απεικόνιση της δομής ενός υγρού όπου φαίνονται το πρώτο και δεύτερο κέλυφος συντονισμού ως προς το γραμμιοσκιασμένο άτομο που βρίσκεται στο κέντρο. (δεξιά) Η συνάρτηση  $g(r)$  σε διάφορες θερμοκρασίες όπου το υλικό βρίσκεται στην υγρή και αέρια κατάσταση. Σημειώστε ότι το  $\sigma \simeq 0.35$  nm.

### Κρυσταλλική δομή

Σε ένα κρύσταλλο σε δύο διαστάσεις η απόσταση των επόμενων γειτόνων είναι σε απόσταση  $r = \sqrt{3}\sigma$  όπως φαίνεται στο Σχήμα-5.6 ενώ σε τρεις διαστάσεις είναι σε  $r = \sqrt{2}\sigma$ . Συγκρίνοντας με το υγρό ( $r \simeq 2\sigma$ ), η παρατηρούμενη μείωση της απόστασης των επόμενων κοντινότερων γειτόνων οφείλεται στο γεγονός ότι για απλά συστήματα η πυκνότητα της "στερεής φάσης" είναι μεγαλύτερη από την υγρή.

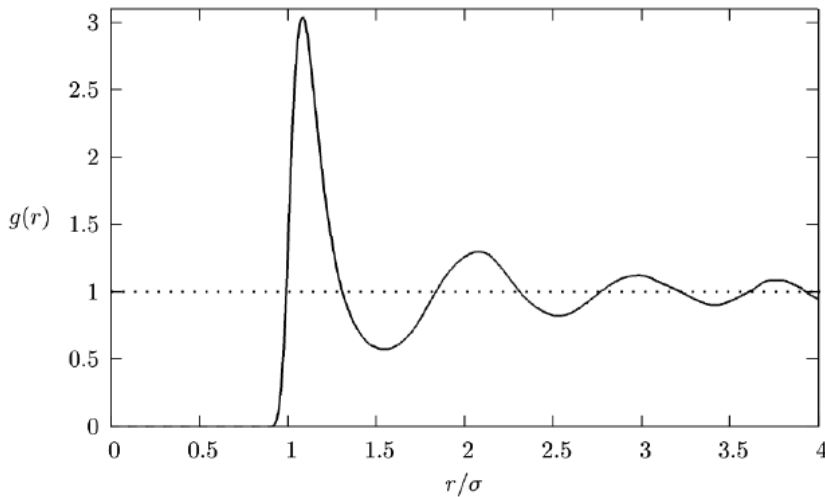


Σχήμα 5.6: (αριστερά) Απλοϊκή απεικόνιση της δομής ενός κρυστάλλου σε δύο διαστάσεις όπου έχουν σημειωθεί οι θέσεις του πρώτου και δεύτερου γείτονα. (δεξιά) Η συνάρτηση  $g(r)$  σε διάφορες θερμοκρασίες όπου το υλικό βρίσκεται στην κρυσταλλική και υγρή κατάσταση.

Ο αριθμός γειτόνων σε απόσταση  $r$  από το κεντρικό άτομο αναφοράς είναι

$$n(r) = 4\pi\rho \int_0^r x^2 g(x) dx$$

Ολοκλήρωση στο πρώτο κέλυφος συντονισμού σε τρεις διαστάσεις οδηγεί στο  $n(1^\circ \text{κέλυφος}) \simeq 12$



Σχήμα 5.7: Η ακτινική συνάρτηση κατανομής ζευγών  $g(r)$  για την υγρή κατάσταση ενός υλικού που περιγράφεται από το δυναμικό Lennard-Jones.

Το  $g(r)$  στερεού παρουσιάζει το πρώτο μέγιστο σε λίγο μεγαλύτερες αποστάσεις από το υγρό. Επίσης, η πυκνότητα των κοντινότερων γειτόνων τόσο του στερεού όσο και του υγρού είναι περίπου ίδιες. Η κύρια διαφορά των δύο φάσεων είναι η οργάνωση του πρώτου κελύφους συντονισμού. Αυτή η οργάνωση επιτρέπει στο στερεό τη στενότερη προσέγγιση του δεύτερου κελύφους συντονισμού. Παράλληλα, σωματίδια δεν "συγκεντρώνονται" ανάμεσα στα δύο κελύφη συντονισμού. Αυτό ουσιαστικά οδηγεί στην "οργάνωση μεγάλου εύρους" (long range order) που υπάρχει (και χαρακτηρίζει) σε στερεά αλλά όχι σε υγρά. Αυτή η οργάνωση εμποδίζει τη διάχυση.

Το  $g(r)$  όπως έχει προκύψει από προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής σε ένα ρευστό Lennard Jones φαίνεται στο Σχήμα-5.7. Σε αυτό παρατηρούμε ότι

- Για  $r < 0.95\sigma \Rightarrow g(r) = 0$  λόγω της μεγάλης άπωσης δεν υπάρχουν άλλα μόρια κοντά στο μόριο αναφοράς
- Για  $r < 0.95\sigma$  παρατηρούμε θέσεις με έντονες κορυφές και κοιλάδες  
Οι **κορυφές** σημαίνουν οργάνωση γύρω από το μόριο αναφοράς  
Οι **κοιλάδες** εμφανίζονται σε ενδιάμεσες αποστάσεις όπου τα μόρια δε μπορούν να οργανωθούν

Όσο η θερμοκρασία μειώνεται ελαττώνεται και η κινητικότητα των μορίων ("παγώνουν") και τα μόρια οργανώνονται όλο και καλύτερα γύρω από το κεντρικό μόριο. Τότε οι κορυφές και οι κοιλάδες γίνονται πιο έντονες. Όταν η θερμοκρασία γίνει αρκετά χαμηλή υπάρχει μετάβαση σε στερεό δηλαδή ανάπτυξη σε κανονικό κρυσταλλικό πλέγμα.

## 5.5 Εξίσωση van der Waals (vdW)

Σε ένα πραγματικό αέριο τα σωματίδια έχουν μη μηδενικό όγκο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αντί να κινούνται σε όγκο  $V$  να κινούνται σε όγκο  $V - nb$  όπου  $nb$  είναι προσεγγιστικά ο συνολικός όγκος που καταλαμβάνουν αυτά καθ' αυτά ως οντότητες. Έτσι είναι πολύ φυσιολογικό να γράψουμε τον νόμο των ιδανικών αερίων  $pV = nRT$  στη μορφή

$$p(V - nb) = nRT \quad \text{οπότε} \quad p = nRT/(V - nb) \quad (5.32)$$

Η παραπάνω εξίσωση προβλέπει αυξημένη πίεση σε σχέση με αυτή του ιδανικού αερίου. Θα μπορούσαμε να σκεφτούμε ότι αυτό οφείλεται στις πεπερασμένες διαστάσεις των μορίων που αναπτύσσουν απωστικές δυνάμεις και αποτρέπουν τα μόρια να έρθουν σε κοντινή απόσταση. Ωστόσο υπάρχουν και ελκτικές δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια και έχουν ως συνέπεια να μειώσουν την πίεση του αερίου.

Χωρίς αυστηρή απόδειξη (δες την επόμενη παράγραφο) θα θεωρήσουμε ότι η ελάττωση της πίεσης είναι ανάλογη του τετραγώνου της πυκνότητας του αερίου, δηλαδή είναι ίση με  $a(n/V)^2$ . Αυτό γιατί η πίεση εξαρτάται από δύο παράγοντες που ο καθένας είναι ανάλογος της πυκνότητας του αερίου και πιο συγκεκριμένα από τη συχνότητα και από την ένταση των κρούσεων με τα τοιχώματα του δοχείου. Η ποσότητα  $a/V_m^2$  ονομάζεται εσωτερική πίεση του αερίου. Κατά συνέπεια η καταστατική εξίσωση γράφεται τώρα ως

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \quad \text{ή θέτοντας } V_m = V/n \text{ ότι: } p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (5.33)$$

Η προηγούμενη εξίσωση ονομάζεται *καταστατική εξίσωση van der Waals*.

Στο κρίσιμο σημείο μηδενίζονται τόσο η πρώτη (κλίση) όσο και η δεύτερη (καμπυλότητα) παράγωγος

$$\begin{aligned} dp/dV_m &= -RT/(V_m - b)^2 + 2a/V_m^3 = 0 \\ d^2p/dV_m^2 &= 2RT((V_m - b)^3 - 6a/V_m^4) = 0 \end{aligned} \quad (5.34)$$

Καταλήγουμε ότι

$$a = \frac{27RT_c V_c}{24}, \quad b = \frac{V_c}{3} \quad (5.35)$$

Οι τιμές στο κρίσιμο σημείο δίνονται ως συνάρτηση των  $a$   $b$ :

$$\begin{aligned} V_{m,c} &= 3b \\ p_c &= a/27b^2 \\ T_c &= 8a/27Rb \end{aligned} \quad (5.36)$$

ενώ ο κρίσιμος παράγοντας συμπιεστότητας είναι

$$Z_c = p_c V_{m,c} / RT_c = 3/8 = 0.375 \quad (5.37)$$

Στο Σχήμα-5.8 μπορούμε να δούμε τις ισόθερμες ενός πραγματικού αερίου όπως προσδιορίστηκαν πειραματικά και τις αντίστοιχες ισόθερμες της καταστατικής εξίσωσης van der Waals.

**Άσκηση 1)** Υπολογίστε τον δεύτερο και τρίτο συντελεστή virial,  $B$  και  $C$  αντίστοιχα για την εξίσωση van der Waals. **Υπόδειξη:** Θα χρειαστείτε τη σχέση  $1/(1-x) = 1+x+x^2+\dots$ . **Απάντηση:**  $B = b - a/RT^2$  και  $C = b^2$ .

**2)** Με βάση το προηγούμενο αποτέλεσμα βρείτε τη αντίστοιχη θερμοκρασία Boyle **Απάντηση:**  $T_B = 27T_c/8$

#### Εναλλακτικός υπολογισμός της εξίσωσης vdW

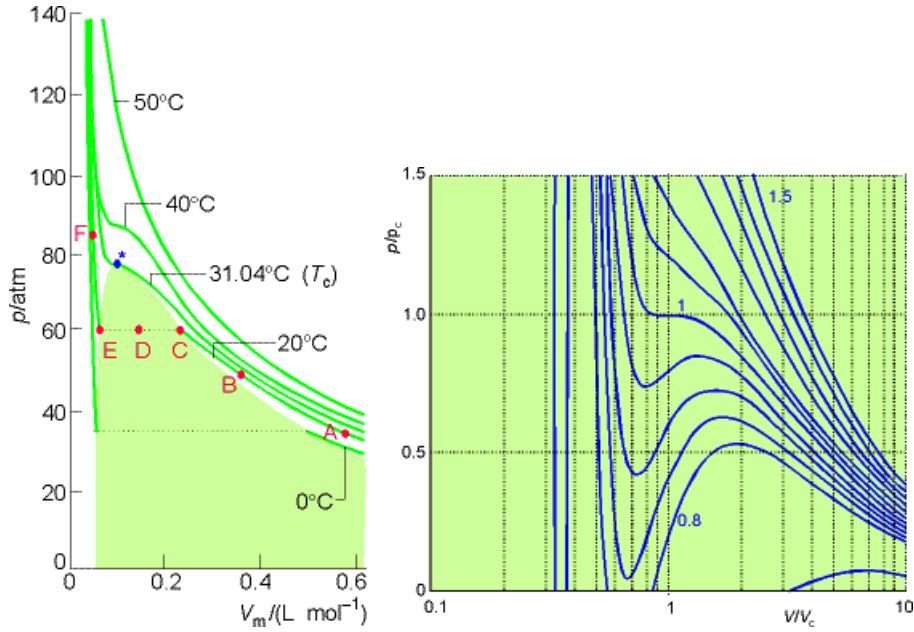
Έχουμε δει ότι για ιδανικό μονοατομικό αέριο ισχύουν οι εξ.-5.14 Για να υπολογίσουμε την εξίσωση van der Waals θα υποθέσουμε ότι κάθε σωματίο κινείται ανεξάρτητα σ' ένα μέσο δυναμικό που δημιουργείται από όλα τα άλλα σωματία. Το μέσο δυναμικό μπορεί να υπολογισθεί εύκολα υποθέτοντας ένα υγρό με ομογενή πυκνότητα σωματίων. Η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο σωματίων (που είναι σκληρές σφαίρες) δίνεται από

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{when } r < \sigma, \\ -\epsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 & \text{when } r \geq \sigma, \end{cases} \quad (5.38)$$

όπου  $r$  είναι η απόσταση των κέντρων δύο σφαιρών και  $\sigma$  η απόσταση που οι δύο σφαίρες ακουμπάνε η μία την άλλη (διπλάσια της ακτίνας van der Waals). Το βάθος του πηγαδιού van der Waals είναι  $\epsilon$ .

Λόγω του ότι τα σωματία είναι ανεξάρτητα εξακολουθεί να ισχύει ότι  $Q = q^N/N!$ , αλλά λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ μορίων είναι απαραίτητο να κάνουμε δύο αλλαγές στο  $q$ . Πρώτον, λόγω της πεπερασμένης διάστασης του μορίου, ο διαθέσιμος χώρος είναι πλέον  $V - Nb$  όπου  $b = 2\pi\sigma^3/3$ . Δεύτερον, βάζουμε τον παράγοντα Boltzmann  $\exp[-U/(2k_B T)]$  για να λάβουμε υπ' όψιν την επίδραση του





Σχήμα 5.8: (αριστερά) Πειραματικές ισόθερμες για το CO<sub>2</sub> σε διάφορες θερμοκρασίες. Η κρίσιμη ισόθερμη, δηλαδή η ισόθερμη της κρίσιμης θερμοκρασίας είναι στους 3104°. Το κρίσιμο σημείο σημειώνεται με αστεράκι. (δεξιά) Οι ισόθερμες Van der Waals για διάφορες τιμές  $T/T_c$ . Σύγκρινε το διάγραμμα αυτό με το προηγούμενο. Ο βρόχος van der Waals συνήθως αντικαθίσταται με οριζόντια ευθεία γραμμή. Η κρίσιμη ισόθερμος είναι αυτή για  $T/T_c = 1$ .

μέσου δυναμικού (προσέξτε ότι διαιρούμε το  $U$  με δύο για να λάβουμε υπόψιν ότι μία αλληλεπίδραση αντιστοιχεί σε δύο σωματίδια). Έτσι:

$$q = \frac{(V - Nb) e^{-U/(2kT)}}{\Lambda^3}. \quad (5.39)$$

Η ολική έλξη που αισθάνεται ένα σωματίο είναι,

$$U = \int_{\sigma}^{\infty} u(r) \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr, \quad (5.40)$$

όπου υποθέσαμε ότι σε ένα κέλυφος πάχους  $dr$  υπάρχουν  $N/V 4\pi r^2 dr$  σωματίδια. Υπολογίζοντας το ολοκλήρωμα καταλήγουμε:

$$U = -2a \frac{N}{V} \quad \text{με} \quad a = \epsilon \frac{2\pi\sigma^3}{3} = \epsilon b. \quad (5.41)$$

και με χρήση της προσέγγισης Stirling

$$\ln Q = N \ln \frac{V - Nb}{\Lambda^3} + \frac{N^2 a}{VkT} - N \ln N + N. \quad (5.42)$$

Είναι βολικό να βγάλουμε το  $T$  έξω από το  $\Lambda$  και να γράψουμε την προηγούμενη εξίσωση ως

$$\ln Q = N \left( 1 + \ln \left[ \frac{(V - Nb) T^{3/2}}{NC} \right] \right) + \frac{N^2 a}{Vk_B T}, \quad (5.43)$$

όπου  $C$  μια σταθερά που θα απαληφθεί και δεν χρειάζεται να την γράψουμε. Από τη στατιστική θερμοδυναμική γνωρίζουμε ότι:

$$p = kT \frac{\partial \ln Q}{\partial V}, \quad (5.44)$$

οπότε

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \implies \left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T \implies \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (5.45)$$

**Άσκηση 1)** Επαναλάβετε με συστηματικό τρόπο όλους τους υπολογισμούς που οδήγησαν στην Εξ.-5.45

2) Με βάση το  $\ln Q$  προχωρήστε στον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας

$$A(T, V, N) = -Nk_B T \left( 1 + \ln \left( \frac{(V - Nb)T^{3/2}}{NC} \right) \right) - \frac{aN^2}{V}.$$

της εντροπίας  $S$

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = Nk_B \left[ \ln \left( \frac{(V - Nb)T^{3/2}}{N\Phi} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

και της εσωτερικής ενέργειας  $U$

$$U = A + TS = \frac{3}{2} Nk_B T - \frac{aN^2}{V}.$$

## 5.6 Μακροσκοπική θεωρία αντίστοιχων καταστάσεων

Γνωρίζουμε ότι στο κρίσιμο σημείο η πρώτη και δεύτερη παράγωγος της πίεσης ως προς τον όγκο μηδενίζονται

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T,N} = 0 \quad \text{και} \quad \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{T,N} = 0 \quad (5.46)$$

Για κάθε αέριο ανάλογα με τα μοριακά του χαρακτηριστικά έχουμε διαφορετική τιμή για την κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  και τον αντίστοιχο όγκο  $V_c$  και πίεση  $P_c$ . Επίσης, όπως είναι αναμενόμενο ο παράγοντας συμπίεσότητας  $Z (= pV_m/RT)$  μεταβάλλεται με την πίεση με πολύ διαφορετικό τρόπο από αέριο σε αέριο. Αυτό φαίνεται πολύ χαρακτηριστικά στο Σχήμα-5.9 (αριστερά).

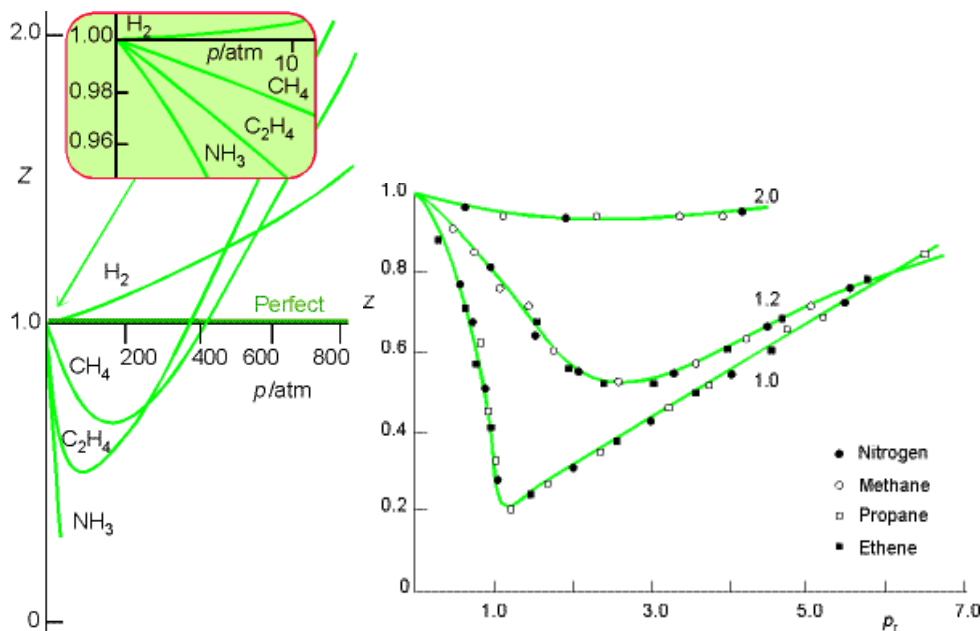
Θα εισαγάγουμε στο σημείο αυτό τις ανηγμένες αδιάστατες μεταβλητές της πίεσης, όγκου και θερμοκρασίας που γράφονται ως

$$\begin{aligned} \text{Ανηγμένη πίεση} \quad p_r &= p/p_c \\ \text{Ανηγμένος όγκος} \quad V_r &= V/V_c \\ \text{Ανηγμένη θερμοκρασία} \quad T_r &= T/T_c \end{aligned} \quad (5.47)$$

Πρώτος ο van der Waals δοκίμασε την υπόθεση ότι υπό σταθερό ανηγμένο όγκο, και σταθερή ανηγμένη θερμοκρασία τα αέρια θα ασκούν την ίδια ανηγμένη πίεση. Η υπόθεση αυτή που ονομάζεται *αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων*, αποδείχθηκε ότι είναι μια εξαιρετικά καλή προσέγγιση (ιδίως για σφαιρικά μη πολικά μόρια). Στο Σχήμα-5.9 (δεξιά) φαίνεται η εξάρτηση του παράγοντα συμπίεσότητας  $Z$  από την ανηγμένη πίεση, σε διαφορετικές θερμοκρασίες για διάφορα αέρια.

Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση van der Waals για να κατανοήσουμε καλύτερα την εξίσωση των αντίστοιχων καταστάσεων. Η εξίσωση van der Waals μέσω των ανηγμένων μεταβλητών γράφεται ως

$$p = p_r p_v = \frac{RT_r T_c}{V_r V_{m,c} - b} - \frac{a}{V_r^2 V_{m,c}^2} \quad (5.48)$$



Σχήμα 5.9: (αριστερά) Μεταβολή του παράγοντα συμπίεστικότητας  $z = pV_m/RT$  με την πίεση για διαφορετικά αέρια στους  $24^\circ \text{C}$ . Για το ο ιδανικό  $z = 1$  για όλες τις θερμοκρασίες. Παρατηρήστε ότι ενώ όλες οι καμπύλες πλησιάζουν το 1 καθώς το  $p$  τείνει στο μηδέν κάθε μία έχει διαφορετική κλίση. (δεξιά) Ο παράγοντας συμπίεστικότητας τεσσάρων διαφορετικών αερίων ως συνάρτηση των ανηγμένων μεταβλητών. Η χρήση ανηγμένων μεταβλητών οργανώνει όλα τα δεδομένα σε μία καμπύλη.

ενώ με αντικατάσταση των κρίσιμων σταθερών από την εξ.-5.36 καταλήγουμε να γράψουμε την προηγούμενη εξίσωση ως

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aT_r}{27b(3bV_r - b)} - \frac{a}{9b^2V_r^2} \implies p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (5.49)$$

και μετά από απλές πράξεις καταλήγουμε:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r \quad (5.50)$$

Η εξίσωση αυτή έχει την ίδια συναρτησιακή μορφή με την αρχική εξίσωση που προήρθε, ωστόσο οι παράμετροι  $a$  και  $b$  που είναι διαφορετικές για κάθε αέριο έχουν απαληφθεί. Συνεπώς για οποιοδήποτε αέριο θα λαμβάνουμε πάντα τις ίδιες ισόθερμες. Αυτό το είδαμε ωρίτερα στο Σχήμα-5.8 (δεξιά). Πρέπει να σημειώσουμε ότι εκτός από την εξίσωση van der Waals έχουν προταθεί και άλλες καταστατικές εξισώσεις για να περιγράψουν πραγματικά αέρια.

**Άσκηση** Υπολογίστε τις κρίσιμες σταθερές,  $p_c$ ,  $V_{m,c}$  και  $T_c$  για τις παρακάτω καταστατικές εξισώσεις:

α) Εξίσωση Berthelot:  $p = RT/(V_m - b) - a/TV_m^2$

β) Εξίσωση Dieterici:  $p = \{RT/(V_m - b)\} \exp(-a/RTV_m)$

**Απάντηση:** α)  $p_c = \frac{1}{12}(2aR/3b^3)^{\frac{1}{2}}$ ;  $V_{m,c} = 3b$ ;  $T_c = \frac{2}{3}(2a/3Rb)^{\frac{1}{2}}$ ;  $Z_c = 3/8$ ;  $p_r = 8T_r/(3V_r - 1) - 3/T_r V_r^2$  β)  $p_c = a/4e^2b^2$ ;  $V_{m,c} = 2b$ ;  $T_c = a/4bR$ ;  $Z_c = 2/e^2$ ;  $p_r = e^2T_r/(2V_r - 1) \exp(-2/T_r V_r)$



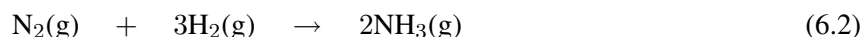
## Κεφάλαιο 6

# Σταθερές ισορροπίας χημικών αντιδράσεων

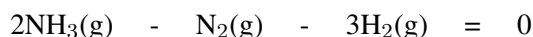
Από τη Χημική Δυναμική γνωρίζουμε ότι μια οποιαδήποτε χημική αντίδραση για τις ενώσεις  $j$  και τον αντίστοιχο στοιχειομετρικό συντελεστή  $\nu(J)$  ή  $\nu_j$  μπορεί να γραφτεί στη μαθηματική μορφή.

$$\sum_J \nu(J)J = 0 \quad \text{ή} \quad \sum_j \nu_j J = 0 \quad (6.1)$$

Για τα προϊόντα κάνουμε τη σύμβαση ότι  $\nu_j > 0$  ενώ για τα αντιδρώντα  $\nu_j < 0$ . Έτσι η παρακάτω αντίδραση



έχει στοιχειομετρικούς συντελεστές  $\nu(\text{N}_2) = -1$ ,  $\nu(\text{H}_2) = -3$  και  $\nu(\text{NH}_3) = +1$ , ενώ γράφεται ως εξίσωση στη μορφή



Η σταθερά ισορροπίας  $K$  μιας χημικής αντίδρασης γράφεται

$$K = \prod_j \left( \frac{f_j}{f_j^0} \right)^{\nu_j} \quad (6.3)$$

όπου  $f_j$  είναι η πητικότητα (fugacity) του συστατικού  $j$  στο μίγμα ισορροπίας ενώ  $f_j^0$  είναι η πητικότητα του συστατικού  $j$  στην **κατάσταση αναφοράς** που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία  $T$ , και σε δεδομένη πίεση αναφοράς  $P^0$  και φυσική κατάσταση (π.χ. καθαρό αέριο). Η σταθερά χημικής ισορροπίας γράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας:

$$K = K(T) = \exp \left( -\frac{\Delta G^0}{RT} \right) = \exp \left( -\frac{1}{RT} \sum_j \nu_j G_j^0 \right) \quad (6.4)$$

όπου  $G_j^0$  η ενέργεια Gibbs του συστατικού  $j$  στην κατάσταση αναφοράς. Εφόσον το αέριο μίγμα τόσο στις συνθήκες της αντίδρασης όσο και στην κατάσταση αναφοράς (που ορίζουμε να έχει πίεση  $P^0 = 1 \text{ atm}$  και θερμοκρασία  $T$  ίδια με αυτήν της αντίδρασης) συμπεριφέρεται ως ιδανικό, μπορούμε να γράψουμε την εξ.6.3 ως συνάρτηση της πίεσης:

$$K = K_P = \prod_j \left( \frac{P_j}{P^0} \right)^{\nu_j} \quad (6.5)$$

ενώ η εξ.6.4 γράφεται τώρα ως

$$RT \ln K_P = -\Delta G^0 = -\sum_j \nu_j G_j^0 \quad (6.6)$$

όπου  $G_j^0$  η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs του καθαρού συστατικού  $j$  σε θερμοκρασία  $T$  και πίεση  $P^0 = 1 \text{ atm}$ , ενώ  $P_j$  η μερική πίεση του συστατικού  $j$ . Θα προσπαθήσουμε στη συνέχεια να εκφράσουμε το  $G_j^0$  ως συνάρτηση των μοριακών χαρακτηριστικών των συστατικών  $j$  μιας χημικής αντίδρασης. Στο κεφάλαιο-3 έχουμε δει ότι η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs δίνεται από τη σχέση

$$G_j = U_j(0) - RT \ln \left( \frac{q_j^V}{\Lambda_j^3 N_j} \right) \quad (6.7)$$

Στην προηγούμενη εξίσωση έχουμε θέσει το μοριακό άθροισμα καταστάσεων  $q_j = q_j^R q_j^V q_j^E$  (προσέξτε ότι το  $q^T = V/\Lambda^3$  δεν περιλαμβάνεται στο  $q_j$ ), ενώ το σημείο αναφοράς της ενέργειας  $U_j(0)$  έχει τεθεί με βάση την ενέργεια μηδενικού σημείου  $D_{j,0}$  κάθε συστατικού χωριστά και συνεπώς για ένα γραμμομόριο είναι  $U_j(0) = -N_A D_{j,0}$ . Επίσης λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι το αέριο είναι ιδανικό οπότε  $V = nRT/P$ , μπορούμε να γράψουμε ότι σε πίεση  $P_0$  η αντίστοιχη γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs,  $G_j^0$  είναι

$$G_j^0 = -N_A D_{j,0} - RT \ln \left( \frac{RT}{N_A P_0 \Lambda_j^3} q_j^R q_j^V q_j^E \right) \quad (6.8)$$

Έχουμε δει με λεπτομέρεια στο Κεφάλαιο-4 πως υπολογίζονται τα  $q_j^R$ ,  $q_j^V$  και  $q_j^E$ . Για παράδειγμα η δονητική συνεισφορά  $q_j^V$  για το συστατικό  $j$  δίνεται ως το γινόμενο πάνω στους κανονικούς του τρόπους δόνησης  $i$ ,

$$q_j^V = \prod_{i(j)} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,i(j)}}{T}}} \quad (6.9)$$

Με αντικατάσταση της εξ.6.8 στην εξ. 6.6

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -N_A \sum_j \nu_j D_{j,0} - RT \ln \left( \prod_j \left( \frac{k_B T}{P_0 \Lambda_j^3} q_j^R q_j^V q_j^E \right)^{\nu_j} \right) \\ &= \Delta E_0 - RT \ln \left( \prod_j \left( \frac{k_B T}{P_0 \Lambda_j^3} q_j^R q_j^V q_j^E \right)^{\nu_j} \right) \end{aligned} \quad (6.10)$$

Στην τελευταία ισότητα θέσαμε ότι

$$\Delta E_0 = -N_A \sum_j \nu_j D_{j,0}. \quad (6.11)$$

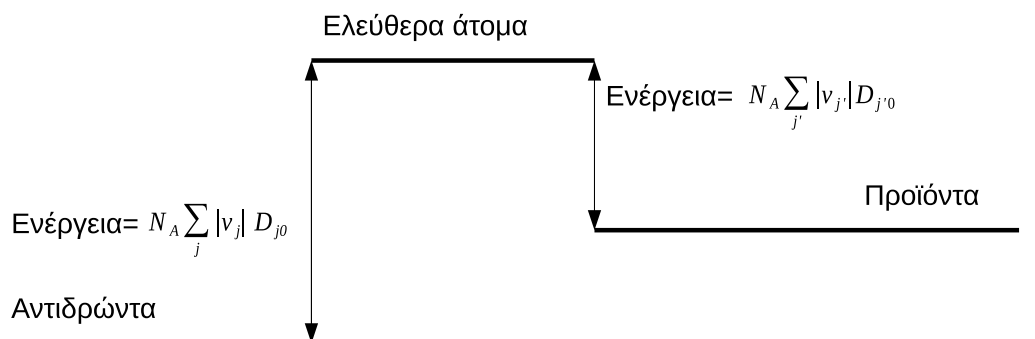
Είναι εύκολο να δούμε ότι το  $\Delta E_0$  περιγράφει τη διαφορά ενέργειας ανά mol, ανάμεσα στα αντιδρώντα (σπάσιμο δεσμών) και στα προϊόντα (δημιουργία δεσμών). Όταν το  $\Delta E_0 > 0$  ενέργεια απορροφάται αφού τα αντιδρώντα βρίσκονται πιο ψηλά ενεργειακά από τα προϊόντα, ενώ όταν  $\Delta E_0 < 0$  ενέργεια εκλύεται. Στο σχήμα 6.1 απεικονίζεται γραφικά το  $\Delta E_0$  μιας χημικής αντίδρασης. Για την αντίδραση της εξ. 6.2 μπορούμε να εκφράσουμε το  $\Delta E_0$  ανά mol ως συνάρτηση των ενεργειών διάσπασης των δεσμών που συμμετέχουν χρησιμοποιώντας ότι  $U_j(0) = -N_A D_{j,0}$ :

$$\begin{aligned} \Delta E_0 &= \sum_j \nu_j U_j^0(0) = 2U(\text{NH}_3) - U(\text{N}_2) - 3U(\text{H}_2) \\ &= 2 \times 3 \times D_0(\text{N} - \text{H}) - D_0(\text{N} \equiv \text{N}) - 3 \times D_0(\text{H} - \text{H}) \\ &= 6D_0(\text{N} - \text{H}) - D_0(\text{N} \equiv \text{N}) - 3D_0(\text{H} - \text{H}) \end{aligned} \quad (6.12)$$

Πολλαπλασιάζοντας το προηγούμενο αποτέλεσμα με τον αριθμό Avogadro  $N_A$  παίρνουμε την ενέργεια διάσπασης ανά mol. Τέλος με αντικατάσταση της εξ.6.10 στην εξ.6.6 λαμβάνουμε τη σταθερά ισορροπίας  $K_P$  της αντίδρασης

$$K_P = \prod_j \left( \frac{k_B T}{P_0 \Lambda_j^3} q_j^R q_j^V q_j^E \right)^{\nu_j} \exp \left( -\frac{\Delta E_0}{RT} \right) \quad (6.13)$$

Η έκφραση αυτή αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό της σταθεράς ισορροπίας μιας αντίδρασης μιας και όπως γνωρίσαμε στα προηγούμενα κεφάλαια μπορούμε να υπολογίσουμε τις συνεισφορές των επιμέρους αθροισμάτων καταστάσεων χρησιμοποιώντας φασματοσκοπικά δεδομένα.



Σχήμα 6.1: Σχηματική απεικόνιση της διαφοράς ενέργειας  $\Delta E_0$  μιας χημικής αντίδρασης.

Ως απλή εφαρμογή των παραπάνω θα εξετάσουμε την απλή αντίδραση διάσπασης



που η μαθηματική της μορφή είναι

$$2X(g) - X_2(g) = 0 \quad (6.15)$$

και από τον ορισμό της σταθεράς ισορροπίας (Εξ.6.5) γράφουμε το  $K_P$

$$K = K_P = \prod_j \left( \frac{P_j}{P_0} \right)^{\nu_j} = \left( \frac{P(X)}{P_0} \right)^2 \left( \frac{P(X_2)}{P_0} \right)^{-1} = \frac{P(X)^2}{P(X_2)P_0} \quad (6.16)$$

Μπορούμε εναλλακτικά να γράψουμε τη σταθερά ισορροπίας  $K$  χρησιμοποιώντας τα γραμμομοριακά κλάσματα των ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση (εξ.6.13)

$$K = K_P = \left( \frac{q_m(X)}{N_A} \right)^2 \left( \frac{q(X_2)}{N_A} \right)^{-1} \exp \left( -\frac{\Delta E_0}{RT} \right) = \frac{q_m(X)^2}{q_m(X_2)N_A} \exp \left( -\frac{\Delta E_0}{RT} \right) = \quad (6.17)$$

όπου  $\Delta E_0$  είναι η ενέργεια διάσπασης του μορίου:

$$\Delta E_0 = 2U(X) - U(X_2) = D_0(X_2) \quad (6.18)$$

Για τα άτομα  $X$  δεν έχουμε περιστροφή ή δόνηση ( $q^V = q^R = 1$ ) οπότε εκτός από τη μεταφορική κίνηση πρέπει να θεωρήσουμε μόνο τον εκφυλισμό της ηλεκτρονιακής κατάστασης,  $g(X)$  και να γράψουμε το συνολικό γραμμομοριακό άθροισμα καταστάσεων τους

$$q_m^0(X) = g(X) \frac{V_m^0}{\Lambda^3(X)}, \quad \text{με} \quad V_m^0 = \frac{RT}{P_0} \quad (6.19)$$

Αντίθετα για τα μόρια  $X_2$  έχουμε επιπλέον και περιστροφή και μεταφορά οπότε πρέπει να γράψουμε το συνολικό γραμμομοριακό άθροισμα καταστάσεων τους ως

$$q_m^0(X_2) = g(X_2) q^R(X_2) q^V(X_2) \frac{V_m^0}{\Lambda^3(X_2)} \quad \text{με} \quad V_m^0 = \frac{RT}{P_0} \quad (6.20)$$

Αντικαθιστώντας τις προηγούμενες εκφράσεις στην Εξ.6.13 παίρνουμε την ακόλουθη έκφραση για τη σταθερά ισορροπίας  $K$ :

$$K = \frac{g^2(X)}{g(X_2)} \frac{\Lambda^3(X_2) V_m^0}{\Lambda^6(X) N_A} \frac{1}{q^R(X_2) q^V(X_2)} e^{-\frac{D_0}{RT}} \quad (6.21)$$

Όλα τα δεδομένα που χρειάζονται στην προηγούμενη εξίσωση για τον υπολογισμό του  $K$  μιας συγκεκριμένης αντίδρασης προσδιορίζονται από πειραματικές φασματοσκοπικές μετρήσεις.

**Ασκήσεις:** 1) Για την αντίδραση  $\text{Na}_2(g) \leftrightarrow 2\text{Na}(g)$ , υπολογίστε τη σταθερά διάσπασης  $K$  σε  $T = 1000 \text{ K}$ . Από πειραματικές μετρήσεις γνωρίζουμε ότι για το διατομικό Na-Na, η σταθερά περιστροφής  $B = 0.1547 \text{ cm}^{-1}$ , η συχνότητα δόνησης του δεσμού  $\nu = 159.2 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ  $D_0(\text{Na}_2) = 70.4 \text{ kJ/mol}$ . Η βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση του ατόμου του Na έχει πολλαπλότητα δύο. Επαναλάβετε την ίδια άσκηση για  $T = 1500 \text{ K}$ . **Απάντηση:**  $K = 2.42$  για  $T = 1000 \text{ K}$  και  $K = 52$  για  $T = 1500 \text{ K}$

2) Ποια είναι η φυσική σημασία της θετικής τιμής του  $K$  που υπολογίσατε στην προηγούμενη άσκηση. Αποδίδεται ή απαιτείται ενέργεια για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση?

3) Για την αντίδραση  $\text{I}_2(g) \leftrightarrow 2\text{I}(g)$ , υπολογίστε τη σταθερά διάσπασης  $K$  σε  $T = 1000 \text{ K}$ . Από πειραματικές μετρήσεις γνωρίζουμε ότι για το διατομικό I-I, η σταθερά περιστροφής  $B = 0.0373 \text{ cm}^{-1}$ , η συχνότητα δόνησης του δεσμού  $\nu = 214.36 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ  $D_0(\text{I}_2) = 1.5422 \text{ eV}$ . Η βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση του ατόμου του I έχει τετραπλό εκφυλισμό. **Απάντηση:**  $K = 3.15 \times 10^{-3}$

4) Για την αντίδραση ανταλλαγής ισοτόπων:  $2 \text{}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br} \leftrightarrow \text{}^{79}\text{Br}^{79}\text{Br} + \text{}^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}$  υπολογίστε τη σταθερά αντίδρασης  $K$ . Όλες οι θεμελιώδεις καταστάσεις είναι μη εκφυλισμένες. Η συχνότητα δόνησης του  $\text{}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$  είναι  $323.33 \text{ cm}^{-1}$ . **Υπόδειξη:** Για να απλοποιήσετε τους υπολογισμούς θεωρήστε ότι οι μάζες όλων των ατόμων είναι περίπου ίσες. **Απάντηση:**  $K = 0.25$

5) Για την αντίδραση  $\text{H}_2\text{O} + \text{DCl} \leftrightarrow \text{HCl} + \text{HDO}$  έχουμε τα ακόλουθα δεδομένα:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 3755.8 \text{ cm}^{-1}, 3656.7 \text{ cm}^{-1}, 1594.8 \text{ cm}^{-1},$$

$$A(\text{H}_2\text{O}) = 27.88 \text{ cm}^{-1}, B(\text{H}_2\text{O}) = 14.51 \text{ cm}^{-1}, C(\text{H}_2\text{O}) = 9.29 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{HDO}) = 3707.5 \text{ cm}^{-1}, 3726.7 \text{ cm}^{-1}, 1402.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$A(\text{HDO}) = 23.38 \text{ cm}^{-1}, B(\text{HDO}) = 9.102 \text{ cm}^{-1}, C(\text{HDO}) = 6.417 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{HCl}) = 2991 \text{ cm}^{-1}, B(\text{HCl}) = 10.59 \text{ cm}^{-1}, \nu(\text{DCl}) = 2145 \text{ cm}^{-1}, B(\text{DCl}) = 5.449 \text{ cm}^{-1}$$

Να υπολογίσετε τη σταθερά ισορροπίας  $K$  για την αντίδραση αυτή. **Απάντηση:**  $K = 0.583$



## Κεφάλαιο 7

# Κινητική θεωρία αερίων

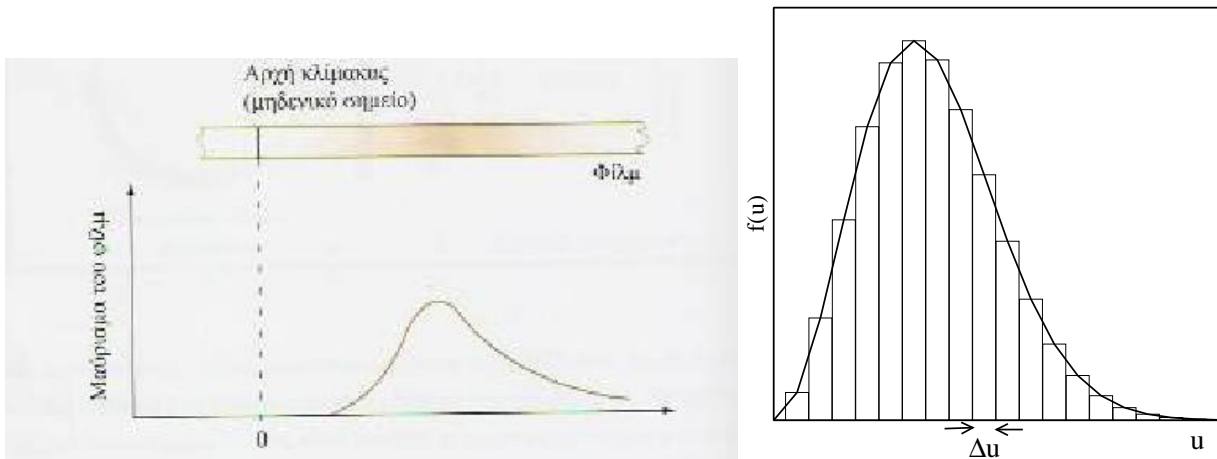
### 7.1 Πειραματικός προσδιορισμός μοριακών ταχυτήτων

Οι μοριακές ταχύτητες μπορούν να προσδιορισθούν πειραματικά με τη συσκευή του περιστρεφόμενου τυμπάνου [Σχήμα 7.1 (αριστερά)]. Στερεό μέταλλο μέσα σε έναν φούρνο θερμαίνεται και οι ατμοί που δημιουργούνται διαφεύγουν μέσω μιας μικρής οπής. Μια δεύτερη οπή επιτρέπει να περάσουν μόνο εκείνα τα μόρια που κινούνται οριζόντια και έτσι αυτά μπορούν να εισέλθουν στο περιστρεφόμενο τύμπανο. Το τύμπανο αρχικά είναι ακίνητο ενώ στην εσωτερική του επιφάνεια υπάρχει ένα φιλμ. Τα μόρια που προσκρούουν στο τύμπανο υγροποιούνται και αφήνουν ένα ίχνος στο φιλμ. Το αρχικό ίχνος είναι το σημείο αναφοράς. Το τύμπανο αρχίζει να περιστρέφεται και κάθε φορά που η οπή φτάνει στην οριζόντια θέση ένας αριθμός μορίων εισέρχεται στο τύμπανο και στην συνέχεια προσκρούει στην απέναντι επιφάνεια. Λόγω του ότι τα μόρια κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες θα είναι και διαφορετική η θέση που θα χτυπήσουν το φιλμ σε σχέση με το σημείο αναφοράς. Η διαδικασία αυτή φαίνεται στο Σχήμα 7.1 (δεξιά).



Σχήμα 7.1: (αριστερά) Η συσκευή περιστρεφόμενου τυμπάνου (rotating-drum apparatus) που χρησιμοποιείται για τον πειραματικό προσδιορισμό των μοριακών ταχυτήτων ενός αερίου. (δεξιά) κίνηση ενός αριθμού μορίων μέσα στο περιστρεφόμενο τύμπανο και πρόσκρουση στην απέναντι επιφάνεια όπου είναι προσαρμοσμένο ένα φιλμ.

Το σχήμα που θα πάρουμε πάνω στο φιλμ (βαθμός μαυρίσματος) φαίνεται στο Σχήμα 7.2 (αριστερά). Δεδομένου ότι ο βαθμός μαυρίσματος είναι ανάλογος του αριθμού των μορίων που προσέκρουσαν και υγροποιήθηκαν στο συγκεκριμένο σημείο και δεδομένου ότι η θέση του κάθε σημείου ως προς το σημείο αναφορά εξαρτάται από την ταχύτητα του μορίου που προσέκρουσε σε αυτό μπορούμε να μετασχηματίσουμε το αρχικό σήμα σε ένα διάγραμμα κατανομής ταχυτήτων παρόμοιο με αυτό του Σχήματος 7.2 (δεξιά).



Σχήμα 7.2: (αριστερά) Το φίλμ που λαμβάνεται μετά από πείραμα με τη συσκευή περιστρεφόμενου τυμπάνου. (δεξιά) Η κατανομή μοριακών ταχυτήτων όπως προκύπτει από πειραματικές μετρήσεις.

## 7.2 Μοριακές ταχύτητες και μοριακές ενέργειες ενός αερίου

Θα υπολογίσουμε αρχικά την κατανομή Maxwell Boltzmann όπως αυτή εφαρμόζεται σε ιδανικά αέρια κοντά στη θερμοδυναμική ισορροπία, αγνοώντας κβαντικά και σχετικιστικά φαινόμενα. Θα δούμε ότι η θεωρητικά υπολογισμένη κατανομή ταχυτήτων συμπίπτει με την κατανομή που προέκυψε πειραματικά. Η κατανομή Maxwell Boltzmann είναι η βάση για την κινητική θεωρία των αερίων που εξηγεί πολλές βασικές ιδιότητες των αερίων, όπως η πίεση και η διάχυση. Συνήθως η κατανομή Maxwell Boltzmann αναφέρεται στην κατανομή του μέτρου των ταχυτήτων των μορίων, αλλά μπορεί να εφαρμοστεί εξ' ίσου στις ταχύτητες (ως διάνυσμα πλέον) στις ορμές και στο αντίστοιχο μέτρο τους ή στις ενέργειες.

Έχουμε δει ότι η κατανομή της ενέργειας σε ένα μοριακό σύστημα περιγράφεται από την κατανομή Boltzmann

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_j g_j \exp(-E_j/k_B T)} \quad (7.1)$$

όπου  $N_i$  είναι ο αριθμός των μορίων σε θερμοκρασία  $T$  στην μικροκατάσταση  $i$  η οποία έχει ενέργεια  $E_i$  και εκφυλισμό  $g_i$ .  $N$  είναι ο συνολικός αριθμός μορίων του συστήματος. Ο παρονομαστής είναι το κανονικό άθροισμα καταστάσεων  $Q$ . Δεδομένου ότι η μεταφορική ενέργεια  $E$  σχετίζεται με τις μοριακές ταχύτητες ( $E = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{1}{2} m (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)$ ), μπορούμε να γράψουμε την προηγούμενη εξίσωση στη μορφή

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Q} \exp \left[ -\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} \right]. \quad (7.2)$$

Η πιθανότητα ένα μόριο να έχει ένα δεδομένο μέτρο ταχύτητας μπορεί να βρεθεί χρησιμοποιώντας τον παράγοντα Boltzmann, θεωρώντας ότι η ενέργεια εξαρτάται μόνο από την κινητική ενέργεια, δηλαδή

$$(\text{πιθανότητα ένα μόριο να έχει μέτρο ταχύτητας } u) \propto e^{-mu^2/(2k_B T)} \quad (7.3)$$

Στις 3 διαστάσεις το διάνυσμα της ταχύτητας που αντιστοιχεί σε ένα δεδομένο μέτρο  $u$  βρίσκεται στη επιφάνεια μιας σφαίρας ακτίνας  $u$ . Μεγαλύτερο το  $u$  μεγαλύτερη και η σφαίρα και μεγαλύτερος ο αριθμός των πιθανών διανυσμάτων της ταχύτητας. Έτσι ο αριθμός των πιθανών διανυσμάτων της ταχύτητας που έχουν ένα συγκεκριμένο μέτρο  $u$  είναι ανάλογος του εμβαδού μιας σφαίρας ακτίνας  $u$ .

$$(\text{αριθμός διανυσμάτων που αντιστοιχούν σε μέτρο ταχύτητας } u) \propto 4\pi u^2 \quad (7.4)$$

Πολλαπλασιάζοντας τους προηγούμενους δύο παράγοντες και κανονικοποιώντας καταλήγουμε στην ακόλουθη έκφραση

$$f(u)du = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi u^2 e^{-mu^2/(2k_B T)} du. \quad (7.5)$$

Η κατανομή αυτή ονομάζεται **κατανομή Maxwell** και εκφράζει την πιθανότητα ένα μόριο να έχει ταχύτητα στο διάστημα  $[u, u + du]$ . Η μορφή της είναι παρόμοια με την καμπύλη που λάβαμε από τις πειραματικές μετρήσεις (δες για παράδειγμα το Σχήμα 7.2 (δεξιά)). Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι η καμπύλη αυτή δεν είναι συμμετρική. Βασισμένοι στην αναλυτική μορφή της εξ.-7.5 είναι πολύ εύκολο να υπολογίσουμε αρκετές ιδιότητες της κατανομής. Μπορούμε να υπολογίσουμε το μέγιστο της κατανομής βρίσκοντας την ταχύτητα εκείνη  $u_{\max}$  όπου μηδενίζεται η πρώτη παράγωγος της συνάρτησης και να καταλήξουμε στην έκφραση:

$$\left.\frac{df(u)}{du}\right|_{u=u_{\max}} = 0 \Rightarrow \dots \Rightarrow u_{\max} = \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2} \quad (7.6)$$

Λόγω του γεγονότος ότι η κατανομή δεν είναι συμμετρική η μέγιστη τιμή του μέτρου της ταχύτητας είναι διαφορετική από την μέση τιμή της, δηλαδή  $u_{\max} \neq \langle u \rangle$ . Ωστόσο μπορούμε να υπολογίσουμε εύκολα τη μέση τιμή ξεκινώντας από την κατανομή της εξ.-7.5:

$$\langle u \rangle = \int_0^{\infty} u f(u) du \Rightarrow \dots \Rightarrow \langle u \rangle = \left(\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}\right)^{1/2} \quad (7.7)$$

Διαιρώντας το αποτέλεσμα της εξ.7.6 με αυτό της εξ.7.7 καταλήγουμε ότι

$$\frac{u_{\max}}{\langle u \rangle} = \left(\frac{\pi}{4}\right)^{1/2} \approx 0.886$$

Παρατηρούμε δηλαδή ότι ο λόγος  $u_{\max}/\langle u \rangle$  είναι σταθερός, ανεξάρτητος της θερμοκρασίας. Η μέση τιμή του τετραγώνου της ταχύτητας  $\langle u^2 \rangle$  υπολογίζεται επίσης εύκολα:

$$\langle u^2 \rangle = \int_0^{\infty} u^2 f(u) du \Rightarrow \dots \Rightarrow \langle u^2 \rangle = 3 \frac{k_B T}{m} \quad (7.8)$$

Παρατηρήστε ότι για να καταλήξουμε στο προηγούμενο αποτέλεσμα για το  $\langle u^2 \rangle$  είναι πολύ πιο εύκολο αντί να υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα να θυμηθούμε ότι η μέση κινητική ενέργεια  $(1/2)m\langle u^2 \rangle$  είναι ίση με  $(3/2)k_B T$  και να καταλήξουμε αμέσως ότι  $\langle u^2 \rangle = 3k_B T/m$ .

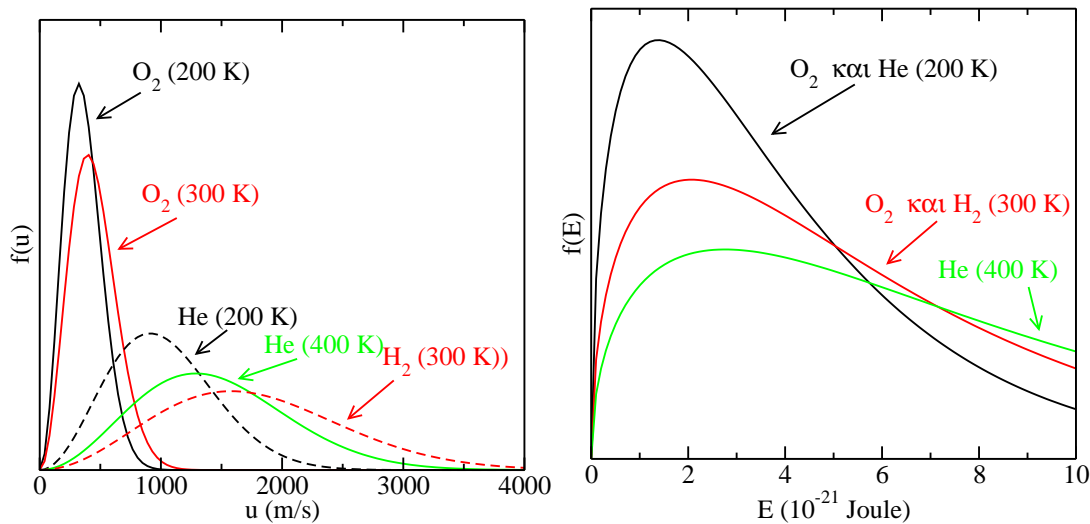
Ξεκινώντας από την κατανομή του μέτρου της ταχύτητας της εξ.-7.5 μπορούμε να υπολογίσουμε την αντίστοιχη κατανομή της κινητικής ενέργειας  $f(E)dE$  και να καταλήξουμε ότι:

$$f(E)dE = 2\sqrt{\frac{E}{\pi(k_B T)^3}} e^{-E/(k_B T)} dE. \quad (7.9)$$

Μπορούμε να μελετήσουμε τα χαρακτηριστικά της κατανομής Maxwell-Boltzmann συγκρίνοντας τις κατανομές διαφορετικών μοριακών συστημάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Ένα τέτοιο διάγραμμα για την κατανομή μοριακών ταχυτήτων φαίνεται στο Σχήμα 7.3 (αριστερά). Παρατηρούμε ότι για ένα συγκεκριμένο μοριακό σύστημα όσο αυξάνεται η θερμοκρασία το μέγιστο της κατανομής μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες ταχύτητες, ενώ παράλληλα η κατανομή διευρύνεται. Παρόμοια χαρακτηριστικά παρατηρούμε όσο μειώνεται η μάζα του συστήματος ενώ η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

Η κατανομή της μεταφορικής κινητικής ενέργειας για τα συστήματα και τις θερμοκρασίες του Σχήματος 7.3 (αριστερά) φαίνεται στο δεξιό μέρος του ίδιου σχήματος. Παρατηρούμε ότι η κατανομή της

κινητικής ενέργειας είναι ανεξάρτητη από την μάζα του μοριακού συστήματος και εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία του συστήματος. Εφόσον η θερμοκρασία είναι ο **μόνος παράγοντας** που προσδιορίζει την κατανομή της κινητικής ενέργειας, αντιστρέφοντας την πρόταση αυτή μπορούμε να ορίσουμε τη **Θερμοκρασία ως εκείνη την ποσότητα που προσδιορίζει με ποιο τρόπο κατανέμεται η μεταφορική κινητική ενέργεια στα μόρια ενός αερίου**. Όπως έχουμε δει και νωρίτερα **η θερμοκρασία ενός αερίου είναι ανάλογη της μέσης μεταφορικής κινητικής ενέργειας των μορίων του**.



Σχήμα 7.3: (αριστερά) Κατανομή μοριακών ταχυτήτων για το  $O_2$ , He και  $H_2$  σε διαφορετικές θερμοκρασίες. (δεξιά) Η αντίστοιχη κατανομή των κινητικών ενεργειών (Maxwell-Boltzmann) για τα προηγούμενα συστήματα.

Η θερμοκρασία όπως έχουμε δει και νωρίτερα είναι μια μακροσκοπική ιδιότητα των μορίων ενός αερίου που μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικά. Μια εξίσου σημαντική μακροσκοπική ιδιότητα ενός αερίου είναι η πίεση  $P$  η οποία όπως γνωρίζουμε από την κλασική μηχανική ορίζεται ως το πηλίκο της δύναμης  $F$  που ασκείται σε μια επιφάνεια προς το εμβαδόν της επιφάνειας  $A$ .

$$P = \frac{F}{A} \quad (7.10)$$

Τα μόρια ενός αερίου περιορισμένου σ' ένα κουτί κινούνται σε τυχαίες διευθύνσεις και συγκρούονται με τα τοιχώματα του δοχείου. Σε κάθε τέτοια κρούση ασκείται μια δύναμη στο τοίχωμα ενώ σύμφωνα με την αρχή δράσης-αντίδρασης μια δύναμη ίσου μέτρου αλλά αντίθεσης διεύθυνσης ασκείται από το τοίχωμα του δοχείου στο μόριο του αερίου. Κάθε μόριο του αερίου προσκρούει στο τοίχωμα με ταχύτητα διαφορετικού μέτρου και διεύθυνσης ενώ η δύναμη που ασκεί είναι ελάχιστη. Ωστόσο ο αριθμός των μορίων και κατά συνέπεια των κρούσεων είναι τεράστιος με αποτέλεσμα η πειραματικά μετρούμενη πίεση που δεν είναι παρά το συνολικό αποτέλεσμα όλων αυτών των κρούσεων να εμφανίζεται να είναι σταθερή. Αυτό συμβαίνει γιατί οι διακυμάνσεις της πίεσης γύρω από τη μετρούμενη μέση της τιμή είναι πάρα πολύ μικρές. Στη συνέχεια θα χρησιμοποιήσουμε την κινητική θεωρία των αερίων για να συνδέσουμε την πίεση με την κινητική ενέργεια του αερίου όπως κάναμε νωρίτερα και με τη θερμοκρασία.

- Ασκήσεις** 1) Υπολογίστε τον παράγοντα κανονικοποίησης της κατανομής ταχυτήτων της εξ.7.5  
 2) Πραγματοποιήστε τα ενδιάμεσα βήματα για να καταλήξετε στα αποτελέσματα των εξισώσεων 7.6 και 7.7  
 3) Ξεκινώντας από την κατανομή ταχυτήτων της εξ.-7.5 καταλήξτε στην κατανομή της κινητικής ενέργειας της εξ.-7.9  
 4) Βρείτε το λόγο των μέσων ταχυτήτων του H<sub>2</sub> και Hg για T= 298 K. **Απάντηση:** 9.975  
 5) Βρείτε την τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου της ταχύτητας για το CO<sub>2</sub> σε T= 298 K **Απάντηση:** 410.97 m/s

### 7.3 Παραδοχές της κινητικής θεωρίας

Η κινητική θεωρία των αερίων θεμελιώθηκε στο μοντέλο του ιδανικού αερίου. Παραθέτουμε και συζητάμε συνοπτικά τις βασικές παραδοχές του μοντέλου αυτού που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια για την εξαγωγή των εξισώσεων της κινητικής θεωρίας των αερίων.

**1) Τα μόρια θεωρούνται μικροσκοπικά σφαιρικά σωματίδια μάζας  $m$  και διαμέτρου  $d$ .**

Κατά συνέπεια εφόσον οι διαστάσεις των μορίων ενός αερίου είναι μικρές ο όγκος του δοχείου που περιέχει το αέριο είναι κυρίως κενός. Επίσης οι συγκρούσεις μεταξύ μορίων είναι πιο σπάνιες σε σχέση με τις κρούσεις μεταξύ μορίων και τοιχωμάτων του δοχείου.

**2) Μεταξύ μορίων ασκούνται δυνάμεις μόνο όταν έρθουν σε επαφή μεταξύ τους**

Με άλλα λόγια έχουμε απωστικές αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας (short-range interactions). Έτσι τα μόρια περνούν το μεγαλύτερο χρόνο τους κινούμενα ελεύθερα χωρίς να αισθάνονται την παρουσία άλλων μορίων.

**3) Τα μόρια βρίσκονται σε τυχαία κίνηση κατά τη διάρκεια της οποίας συγκρούονται μεταξύ τους**

Κατά συνέπεια κατά μέσο όρο όσα μόρια κινούνται προς τη μια κατεύθυνση με δεδομένο μέτρο ταχύτητας άλλα τόσα κινούνται προς την αντίθετη με το ίδιο μέτρο ταχύτητας. Εφόσον καμιά διεύθυνση στο χώρο δεν είναι προτιμητέα ισχύει για τις τρεις συνιστώσες της ταχύτητας:

$$\langle u_x \rangle = \langle u_y \rangle = \langle u_z \rangle = 0 \quad \text{καθώς και} \quad \langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle \quad (7.11)$$

**4) Όλες οι κρούσεις μεταξύ μορίων καθώς και μεταξύ μορίων και τοιχωμάτων του δοχείου είναι ελαστικές**

Η παραπάνω πρόταση δηλώνει ότι η ολική κινητική ενέργεια του συστήματος διατηρείται. Έτσι παρά το γεγονός ότι λόγω των συγκρούσεων η κινητική ενέργεια και η ορμή του κάθε μορίου συνεχώς μεταβάλλεται η συνολική ενέργεια και ορμή όλου του συστήματος παραμένει σταθερή. Κατά συνέπεια αυτή η ανακατανομή της ενέργειας δεν οδηγεί σε μεταβολή των τιμών μακροσκοπικών ιδιοτήτων του συστήματος που παραμένουν σταθερές.

**5) Η κίνηση των μορίων υπόκειται στους νόμους της Νευτώνειας Μηχανικής, ωστόσο η επίδραση της βαρύτητας είναι αμελητέα**

Κατά συνέπεια, η κίνηση των μορίων μεταξύ δύο διαδοχικών κρούσεων είναι σε ευθεία γραμμή και με σταθερή ταχύτητα

### 7.4 Εξαγωγή εξισώσεων κινητικής θεωρίας

#### 7.4.1 Υπολογισμός πίεσης

Για τον υπολογισμό της πίεσης που ασκούν τα  $N$  μόρια ενός αερίου στα τοιχώματα ενός δοχείου όγκου  $V$ , θα θεωρήσουμε αρχικά τη δύναμη που ασκεί ένα μόνο μόριο κατά την κρούση του με ένα τοίχωμα εμβαδού  $A$ . Εφόσον η κρούση είναι ελαστική το μέτρο της ταχύτητας θα παραμείνει το ίδιο ενώ θα αλλάξει διεύθυνση (Σχήμα 7.4 (αριστερά)). Συνεπώς η ορμή του μορίου από  $mu_x$  θα γίνει  $-mu_x$

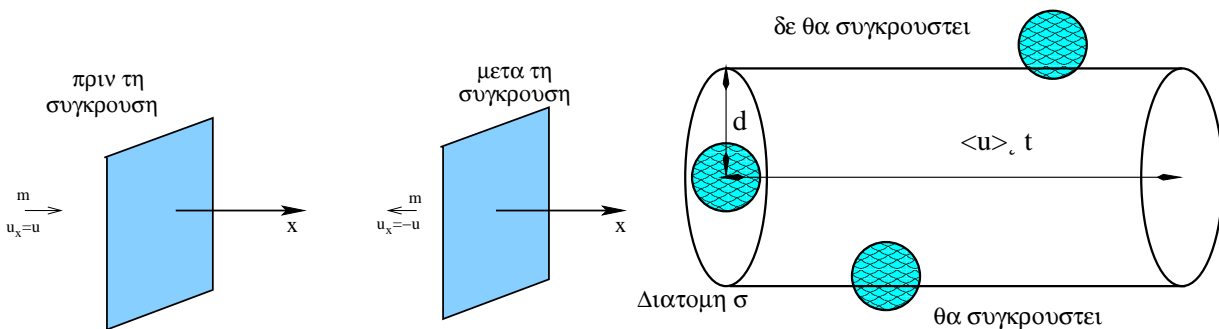
δηλαδή η μεταβολή της ορμής είναι  $\Delta p = 2mu_x$ . Πόσες όμως κρούσεις θα γίνουν συνολικά σε χρόνο  $\Delta t$ ; Θεωρούμε ότι όλα τα μόρια έχουν το ίδιο μέτρο ταχύτητας  $u_x$ . Άρα για να γίνει η κρούση πρέπει το μόριο να βρίσκεται σε απόσταση μικρότερη ή ίση από  $u_x \Delta t$  από το τοίχωμα. Συνολικά όσα μόρια βρίσκονται στον τρισδιάστατο χώρο  $A u_x \Delta t$  και κινούνται προς το τοίχωμα θα συγκρουστούν με αυτόν. Για να το υπολογίσουμε αυτό πολλαπλασιάζουμε τον προηγούμενο όγκο με την μέση αριθμητική πυκνότητα των μορίων  $(N/V)$  και διαιρούμε με τον παράγοντα δύο για να λάβουμε υπ' όψιν ότι τα μισά από τα σωματίδια του προηγούμενου όγκου αντί να κινούνται προς το τοίχωμα απομακρύνονται απ' αυτό. Άρα ο συνολικός αριθμός σωματιδίων που θα συγκρουστούν με το τοίχωμα είναι  $(1/2)(N/V)Au_x \Delta t$ . Η ολική μεταβολή της ορμής είναι το γινόμενο αυτού του αριθμού επί τη μεταβολή  $2mu_x$ , δηλαδή

$$\text{μεταβολή της ορμής} \quad \left\{ \frac{1}{2} \frac{N}{V} Au_x \Delta t \right\} 2mu_x = m \frac{N}{V} A \langle u_x^2 \rangle \Delta t \quad (7.12)$$

Όμως ο ρυθμός μεταβολής της ορμής  $m(N/V)A\langle u_x^2 \rangle$  δεν είναι παρά η συνολική δύναμη που ασκείται στο τοίχωμα και αν αυτό διαιρεθεί με το εμβαδόν  $A$  μας δίνει την πίεση  $P = m(N/V)\langle u_x^2 \rangle$ . Επίσης αν λάβουμε υπ' όψιν ότι  $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle = 1/3\langle u^2 \rangle$  καταλήγουμε

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle u^2 \rangle \quad \text{ή διαφορετικά} \quad PV = \frac{2}{3} N \langle E \rangle \quad (7.13)$$

όπου στην τελευταία ισότητα θέσαμε τη μέση μεταφορική ενέργεια ανά μόριο  $\langle E \rangle = (1/2)m\langle u^2 \rangle$  για να εκφράσουμε την πίεση του αερίου ως συνάρτηση της μέσης κινητικής ενέργειας. Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι αν αντικαταστήσουμε στην προηγούμενη εξίσωση την έκφραση  $\langle u^2 \rangle = 3k_B T/m$  που υπολογίσαμε νωρίτερα, καταλήγουμε στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων  $PV = Nk_B T$  όπως αναμενόταν.



Σχήμα 7.4: (αριστερά) Μεταβολή της ταχύτητας ενός μορίου κατά την πρόσκρουσή του στο τοίχωμα του δοχείου, (δεξιά) διαμοριακές κρούσεις

## 7.4.2 Διαμοριακές κρούσεις και μέση ελεύθερη διαδρομή

Θεωρούμε ότι όλα τα μόρια του αερίου είναι σφαιρικά και έχουν διάμετρο  $d$ . Για να συμβεί κρούση μεταξύ δύο μορίων θα πρέπει τα κέντρα τους να βρεθούν σε απόσταση μικρότερη ή ίση του  $d$ . Θα υπολογίσουμε αρχικά πόσες κρούσεις θα γίνουν με ένα συγκεκριμένο μόριο (το μόριο αριστερά στο Σχήμα-7.4 δεξιά) σε χρονικό διάστημα  $\Delta t$ . Για απλότητα θα θεωρήσουμε ότι το μόριο είναι ακίνητο. Είναι φανερό ότι μόνο τα μόρια που βρίσκονται μέσα σ' ένα σωλήνα διατομής  $\sigma = \pi d^2$  και μήκους  $\langle u \rangle \Delta t$  θα συγκρουστούν με το ακίνητο μόριο μέσα σε χρόνο  $\Delta t$ . Ο αριθμός αυτών των μορίων είναι  $\frac{N}{V} \sigma \langle u \rangle \Delta t$ . Το  $\sigma$  ονομάζεται **ενεργός διατομή κρούσης (collision cross section)**. Δεδομένου ότι το μόριο στην πραγματικότητα δεν είναι ακίνητο θα πρέπει να αντικαταστήσουμε στην προηγούμενη σχέση τη μέση ταχύτητα  $\langle u \rangle$  με τη σχετική ταχύτητα δύο μορίων που δίνεται από τη σχέση  $\langle u \rangle_{\text{rel}} = \sqrt{2}\langle u \rangle$ . Επίσης για να βρούμε τον συνολικό αριθμό κρούσεων μεταξύ όλων των μορίων του συστήματος θα πρέπει να πολλαπλασιάσουμε το προηγούμενο αποτέλεσμα με τον παράγοντα  $N/2$  καταλήγοντας στο

$\frac{N}{2} \frac{N}{V} \sigma \sqrt{2} \langle u \rangle \Delta t$ . Προσέξτε ότι στο τελευταίο βήμα χρησιμοποιήσαμε τον παράγοντα  $N/2$  και όχι  $N$  και αυτό γιατί σε μια διαμοριακή κρούση συμμετέχουν δύο μόρια. Έχουμε υπολογίσει μέχρι τώρα τον συνολικό αριθμό κρούσεων και αυτό όπως είναι φυσικό εξαρτάται τόσο από τον όγκο του αερίου (όσο πιο μεγάλο όγκος τόσο πιο πολλές κρούσεις) όσο και από το χρονικό διάστημα  $\Delta t$  που θεωρήσαμε αρχικά (μεγαλύτερο  $\Delta t$  περισσότερες κρούσεις). Το προηγούμενο αποτέλεσμα είναι λοιπόν μια εκτατική ποσότητα. Είναι πολύ πιο βολικό η τελική μας έκφραση να είναι ανεξάρτητη από τις δύο προηγούμενες ποσότητες να είναι δηλαδή μια εντατική ποσότητα. Για να το πετύχουμε αυτό θα διαιρέσουμε το τελευταίο αποτέλεσμα με το  $V$  και με το  $\Delta t$  για να βρούμε τον αριθμό κρούσεων ανά μονάδα χρόνου ανά μονάδα όγκου (ή ρυθμός κρούσεων ανά μονάδα όγκου). Το τελικό μας αποτέλεσμα είναι

$$Z_{AA} = \frac{\sigma \langle u \rangle}{\sqrt{2}} \left( \frac{N}{V} \right)^2 = \sigma \left( \frac{4k_B T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} N_A^2 [A]^2 \quad (7.14)$$

όπου στη τελευταία ισότητα θέσαμε  $\frac{N}{V} = N_A [A]$  όπου  $[A]$  είναι η γραμμομοριακή συγκέντρωση (μονάδες  $\text{mol/m}^3$ ). Αν στο δοχείο έχουμε δύο διαφορετικά αέρια A και B με συγκέντρωση  $[A]$  και  $[B]$  αντίστοιχα, πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν ότι για τον υπολογισμό της σχετικής ταχύτητας χρησιμοποιούμε πλέον την ανηγμένη μάζα  $\mu$  δηλαδή

$$\langle u \rangle_{\text{rel}} = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{όπου} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7.15)$$

Επίσης η ενεργός διατομή δίνεται πάλι από τη σχέση  $\sigma = \pi d^2$  όπου όμως επειδή τα μόρια έχουν διαφορετική διάμετρο  $d_A$  και  $d_B$  αντίστοιχα το  $d = (d_A + d_B)/2$ . Είναι εύκολο πλέον να καταλήξουμε ότι ο ρυθμός κρούσεων ανά μονάδα όγκου μεταξύ των μορίων A και B είναι:

$$Z_{AB} = \sigma \left( \frac{4k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A N_B [A][B] \quad (7.16)$$

Βασισμένοι στην προηγούμενη μεθοδολογία μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε τη **μέση ελεύθερη διαδρομή**  $\lambda$  ενός μορίου δηλαδή την απόσταση που θα διανύσει μεταξύ δύο διαδοχικών κρούσεων. Αυτή θα είναι ίση με τη μέση ταχύτητα  $\langle u \rangle$  επί το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ δύο κρούσεων. Ο χρόνος αυτός δεν είναι παρά το αντίστροφο της συχνότητας (ρυθμού) κρούσεων που υφίσταται ένα μόριο και το οποίο έχουμε ήδη νωρίτερα ως  $\frac{N}{V} \sigma \sqrt{2} \langle u \rangle$ . Με αντικατάσταση καταλήγουμε στις ακόλουθες ισοδύναμες εκφράσεις

$$\lambda = \frac{V}{\sqrt{2} \sigma N} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma P} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma N_A [A]} \quad (7.17)$$

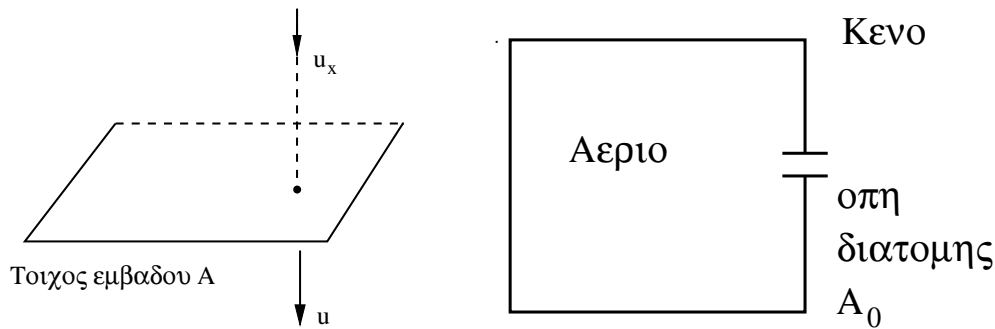
Βλέπουμε ότι η μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda$  είναι ανάλογη της θερμοκρασίας και αντιστρόφως ανάλογη της πίεσης και συγκέντρωσης του αερίου.

### 7.4.3 Συχνότητα κρούσεων με μια επιφάνεια και ρυθμός διαπίδυσης

Έστω τοίχωμα εμβαδού  $A$  κάθετο στον άξονα  $x$  και μόριο που κινείται προς αυτό με ταχύτητα  $u_x$  [δες Σχήμα-7.5 αριστερά]. Αν η ταχύτητα είναι  $u_x > 0$  το μόριο κινείται προς το τοίχωμα αλλιώς απομακρύνεται. Το μόριο θα χτυπήσει τον τοίχο μέσα σε χρόνο  $\Delta t$  εφόσον βρίσκεται μέσα στον όγκο  $A u_x \Delta t$ . Αν συμβολίσουμε με  $\langle u_x \rangle$  τη μέση τιμή της ταχύτητας των σωματιδίων που έχουν  $u_x > 0$  τότε συνολικά θα γίνουν  $\frac{N}{V} A \Delta t \langle u_x \rangle$  κρούσεις, δηλαδή

$$\text{Αριθμός κρούσεων} = \frac{N}{V} A \Delta t \int_0^{\infty} u_x f(u_x) du_x \quad (7.18)$$

Παρατηρήστε ότι τα όρια της ολοκλήρωσης είναι από το 0 στο  $\infty$  αφού ενδιαφερόμαστε μόνο για τα σωματίδια που κινούνται προς το τοίχωμα και άρα έχουν  $u_x > 0$ . Έχουμε δει σε προηγούμενη άσκηση πως



Σχήμα 7.5: (αριστερά) Σύγκρουση μορίου με επιφάνεια, (δεξιά) Διαπίδυση μορίων από οπή διατομής  $A_0$ .

Μπορούμε να υπολογίσουμε ολοκληρώματα αυτής της μορφής. Το προηγούμενο ολοκλήρωμα μας δίνει:  $\int_0^\infty u_x f(u_x) du_x = \langle u \rangle / 4 = (k_B T / 2\pi m)^{1/2}$ . Διαιρώντας τον αριθμό κρούσεων με  $\Delta t$  και  $A$  λαμβάνουμε τον αριθμό κρούσεων ανά μονάδα χρόνου ανά μονάδα επιφάνειας  $Z_w$  που είναι εντατική (ανεξάρτητη από το μέγεθος του συστήματος) ποσότητα. Το  $Z_w$  γράφεται

$$Z_w = \frac{N \langle u \rangle}{V 4} = \frac{P \langle u \rangle}{k_B T 4} = \frac{P}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad (7.19)$$

Έχοντας υπολογίσει το  $Z_w$  είναι πολύ εύκολο να υπολογίσουμε το ρυθμό διαπίδυσης (effusion rate) δηλαδή το ρυθμό που τα μόρια ενός αερίου διαφεύγουν από το δοχείο μέσω μιας μικρής οπής στο κενό [δες Σχήμα-7.5 δεξιά]. Αν η διατομή της οπής είναι  $A_0$  τότε ο ρυθμός κρούσεων (αριθμός μορίων ανά μονάδα χρόνου) των μορίων με την επιφάνεια αυτή είναι ο ρυθμός διαπίδυσης δηλαδή

$$\text{ρυθμός διαπίδυσης} \quad A_0 Z_w = \frac{P A_0}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad (7.20)$$

Όσο συνεχίζεται η διαπίδυση η πίεση του αερίου στο δοχείο σταδιακά ελαττώνετε. Είναι πολύ εύκολο να υπολογίσουμε τη μεταβολή της πίεσης του αερίου στο δοχείο με το χρόνο ξεκινώντας από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων και παραγωγίζοντας ως προς το χρόνο.

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{N k_B T}{V} \right) = \frac{k_B T}{V} \frac{dN}{dt} \quad (7.21)$$

Όμως  $dN/dt$  δεν είναι παρά ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια διαφεύγουν από την οπή δηλαδή ο ρυθμός διαπίδυσης  $A_0 Z_w = -dN/dt$  της εξ.7.20 (το αρνητικό πρόσημο έχει την έννοια ότι ο αριθμός των σωματιών μειώνεται με το χρόνο). Με αντικατάσταση έχουμε

$$dP = - \left( \frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{A_0}{V} dt \quad (7.22)$$

Ολοκληρώνοντας τα δύο μέλη θεωρώντας ότι για  $t = 0$  η πίεση είναι  $P_0$  βρίσκουμε ότι η πίεση δίνεται ως συνάρτηση του χρόνου

$$P = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{όπου} \quad \tau = \left( \frac{2\pi m}{k_B T} \right)^{1/2} \frac{V}{A_0} \quad (7.23)$$

Ο χαρακτηριστικός χρόνος  $\tau$  μας δείχνει πόσο γρήγορα ή αργά μειώνεται η πίεση. Με βάση τις προηγούμενες εξισώσεις μπορούμε να υπολογίσουμε την τάση ατμών μια ουσίας αν γνωρίζουμε το μοριακό της βάρος και αντίστροφα. (δες άσκηση παρακάτω)



**Ασκήσεις:** 1) Δοχείο όγκου 1 lt περιέχει  $10^{23}$  μόρια  $H_2$ , ενώ η πίεση είναι 100 kPa. α) υπολογίστε τη θερμοκρασία του αερίου, β) υπολογίστε το  $\langle u^2 \rangle^{1/2}$  γ) Ποια η θερμοκρασία αν αντικαταστήσουμε το  $H_2$  με  $O_2$ ; **Απάντηση:** α) 72.44 K β) 946.7 m/s.

2) Υπολογίστε α) τη συχνότητα κρούσεων για ένα μόριο και β) τον ολικό συχνότητα κρούσεων ανά μονάδα όγκου για το  $N_2$  σε πίεση  $P = 1$  atm και θερμοκρασία  $T = 298$  K. Δίνεται ότι η διάμετρος του μορίου είναι  $d = 2.8$  Å. **Απάντηση:** α)  $4.07 \times 10^9$  κρούσεις  $s^{-1}$  β)  $5.00 \times 10^{34}$  κρούσεις  $m^{-3}s^{-1}$

3) Για το Ar η ενεργός διατομή  $\sigma = 0.36$  nm<sup>2</sup>. Σε ποια πίεση η ελεύθερη διαδρομή των μορίων γίνεται ίση με τη διάμετρό τους; **Απάντηση:**  $P = 23.9$  MPa.

4) Βρείτε τον ολικό αριθμό κρούσεων μορίων  $N_2$  με επιφάνεια, ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου για  $T = 300$  K και  $P = 1$  atm. **Απάντηση:**  $Z_w = 2.91 \times 10^{27}$  κρούσεις  $m^{-2}s^{-1}$ .

5) Επιφάνεια διαστάσεων  $2.5$  mm  $\times$   $3.0$  mm εκτίθεται σε αέριο Ar σε  $T = 500$  K και  $P = 90$  Pa. Πόσες κρούσεις θα γίνουν μεταξύ μορίων και επιφάνειας σε 15 s; **Απάντηση:**  $1.89 \times 10^{20}$  κρούσεις.

6) Μικρή ποσότητα υγρού Cs βρίσκεται σε φούρνο θερμοκρασίας 500 °C. Ανοίγουμε στο φούρνο μια μικρή οπή διαμέτρου 0.5 mm και παρατηρούμε ότι σε 100 s έχουμε απώλεια βάρους ίση με 385 mg. Ποια η τάση ατμών του Cs στη θερμοκρασία αυτή; **Απάντηση:**  $P = 11 \times 10^3$  Pa.

7) Κελί διαπίδωσης με μικρή οπή διαμέτρου 2.5 mm περιέχει στερεά ουσία γραμμομοριακής μάζας 260 g/mol και τάσης ατμών 0.835 Pa σε 400 K. Κατά πόσο θα ελαττωθεί η μάζα της ουσίας σε 2 ώρες; **Απάντηση:** 104.1 mg.

## 7.5 Ιδιότητες μεταφοράς

Θα θεωρήσουμε ότι ένα αέριο βρίσκεται μακριά από την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Αυτό μπορεί να συμβεί αν για παράδειγμα υπάρχει μακροσκοπική διαφορά μεταξύ διαφορετικών σημείων στο χώρο σε ορισμένες εντατικές ιδιότητες όπως η συγκέντρωση και η θερμοκρασία. Το σύστημα θα τείνει να εξισορροπήσει τις διαφορές αυτές και να φτάσει σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Αυτό θα συμβεί με τη μεταφορά ύλης ή ενέργειας αντίστοιχα από ένα σημείο στο άλλο. Μια **ιδιότητα μεταφοράς** χαρακτηρίζει το ρυθμό με τον οποίο μεταφέρεται μία ποσότητα από το ένα σημείο στο άλλο. Οι πιο συνηθισμένες είναι η **διάχυση** (μεταφορά μάζας λόγω διαφορετικής τοπικής συγκέντρωσης), η **θερμική αγωγιμότητα** (μεταφορά ενέργειας λόγω διαφορετικής τοπικής θερμοκρασίας), το **ιξώδες** (μεταφορά ορμής λόγω διαφορετικής τοπικής μοριακής ταχύτητας σ' ένα ρευστό).

Ο ρυθμός μεταφοράς μιας ιδιότητας από ένα σημείο σε ένα άλλο ανά μονάδα επιφάνειας ονομάζεται **ροή** (flux) (για παράδειγμα έχουμε ροή μάζας, ροή ενέργειας, ροή ορμής). Έχει βρεθεί πειραματικά ότι η ροή είναι ανάλογη της βαθμίδας μεταβολής μια ιδιότητας στο χώρο. Για παράδειγμα η ροή μάζας είναι ανάλογη της κλίσης της συγκέντρωσης σε μια διεύθυνση, δηλαδή

$$J_z \propto \frac{d\left(\frac{N}{V}\right)}{dz} \quad (7.24)$$

Σχέσεις αυτής της μορφής αναφέρονται ως **νόμος διάχυσης του Fick**. Κάνουμε τη σύμβαση ότι όταν το  $J > 0$  έχουμε ροή προς μεγαλύτερες τιμές του άξονα  $z$ , ενώ όταν το  $J < 0$  έχουμε ροή προς μικρότερες τιμές του άξονα  $z$ . Από την άλλη γνωρίζουμε ότι έχουμε μεταφορά μάζας από περιοχές μεγάλης προς περιοχές μικρής συγκέντρωσης. Κατά συνέπεια αν έχουμε ότι  $\frac{d(N/V)}{dz} < 0$  η συγκέντρωση μειώνεται για μεγαλύτερες τιμές του άξονα  $z$ . Στην περίπτωση αυτή έχουμε ότι  $J > 0$ . Τα παραπάνω φαίνονται στο Σχήμα 7.6 (αριστερά). Αν ονομάσουμε  $D$  τη σταθερά αναλογίας που πρέπει να χρησιμοποιήσουμε στην εξ.-7.24 και θεωρήσουμε ότι αυτή είναι πάντοτε θετική ( $D > 0$ ) θα πρέπει να γράψουμε την αναλογία της εξ.-7.24 ως

$$J_z = -D \frac{d\left(\frac{N}{V}\right)}{dz} \quad (7.25)$$

Η σταθερά  $D$  ονομάζεται **συντελεστής διάχυσης** και έχει διαστάσεις:  $m^2 s^{-1}$ . Κατά αναλογία με την

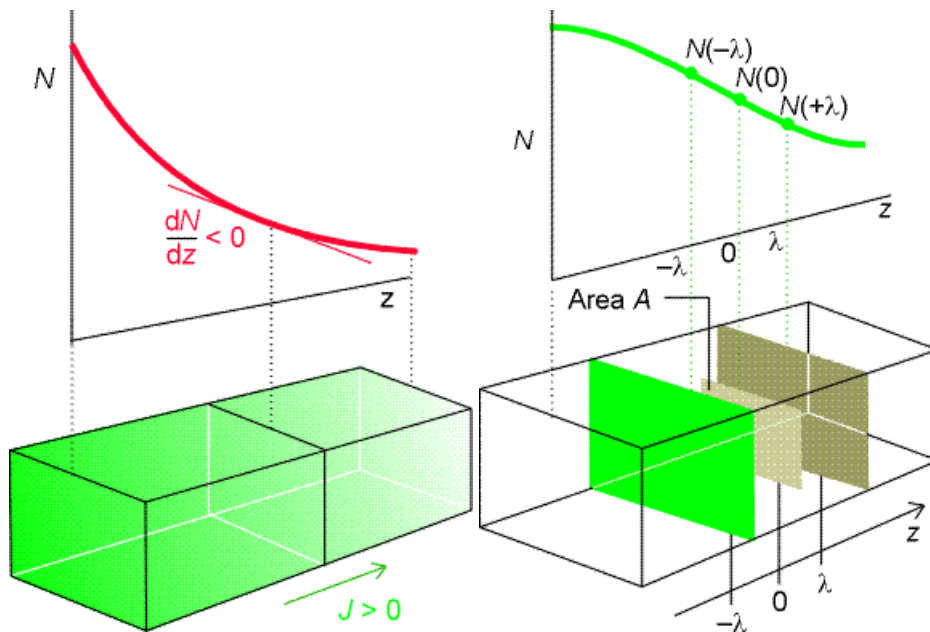
προηγούμενη εξίσωση γράφουμε για την μεταφορά ενέργειας στον άξονα  $z$ :

$$J_z = -\kappa \frac{dT}{dz} \quad (7.26)$$

όπου η σταθερά  $\kappa$  ονομάζεται **συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας** και έχει διαστάσεις:  $\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Για τη μεταφορά της  $x$  συνιστώσας της ορμής στην κατεύθυνση  $z$  γράφουμε

$$J_z = \tau_{zx} = -n \frac{du_x}{dz} \quad (7.27)$$

όπου το  $n$  ονομάζεται **συντελεστής ιξώδους** ή **ιξώδες** και έχει διαστάσεις  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$



Σχήμα 7.6: (αριστερά) Διάχυση μάζας κατά τον άξονα  $Z$  λόγω της ανομοιόμορφης συγκέντρωσης μορίων (μεγάλος αριθμός μορίων  $N$  αριστερά που μειώνεται προς τα δεξιά του άξονα). (δεξιά) Αριθμός μορίων που βρίσκονται αριστερά και δεξιά μιας επιφάνειας αναφοράς ( $z = 0$ ) και σε απόσταση ίση με τη μέση ελεύθερη διαδρομή τους  $\lambda$ .

### 7.5.1 Διάχυση

Θέλουμε να υπολογίσουμε τη ροή μορίων από μια επιφάνεια εμβαδού  $A$  που έχουμε τοποθετήσει κάθετα στον άξονα  $z$  και στο σημείο  $z = 0$ . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.6(δεξιά) η συγκέντρωση των μορίων κατά μήκος του άξονα  $z$  δεν είναι ομοιόμορφη. Θα χρησιμοποιήσουμε τον μαθηματικό ορισμό της παραγώγου για να υπολογίσουμε το  $\left. \frac{dN}{dz} \right|_{z=0}$  και για το λόγο αυτό θα θεωρήσουμε τον αριθμό των σωματιών  $N(-\lambda)$  και  $N(+\lambda)$  στις θέσεις  $z = -\lambda$  και  $z = \lambda$  αντίστοιχα. Μπορούμε να γράψουμε το  $\left. \frac{dN}{dz} \right|_{z=0}$  με δύο τρόπους και να υπολογίσουμε αντίστοιχα:

$$\left. \frac{dN}{dz} \right|_{z=0} = \frac{N(0) - N(-\lambda)}{\lambda} \Rightarrow N(-\lambda) = N(0) - \lambda \left. \frac{dN}{dz} \right|_{z=0} \quad (7.28)$$

$$\left. \frac{dN}{dz} \right|_{z=0} = \frac{N(+\lambda) - N(0)}{\lambda} \Rightarrow N(+\lambda) = N(0) + \lambda \left. \frac{dN}{dz} \right|_{z=0} \quad (7.29)$$

Στις προηγούμενες δύο εξισώσεις διαλέξαμε να υπολογίσουμε τις παραγώγους βάση της απόστασης  $\lambda$  που δεν είναι παρά η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων που υπολογίσαμε νωρίτερα (Εξ.-7.17). Όπως είδαμε νωρίτερα ο αριθμός των μορίων που θα φτάσει στο  $z = 0$  σε χρονικό διάστημα  $\Delta t$  είναι ίσος με τον αριθμό των μορίων που συγκρούστηκαν με την επιφάνεια  $A$  και υπολογίζεται βάση της εξ.-7.19. Έτσι ο αριθμός αυτός  $\Delta N$  για τα σωμάτια που έρχονται από αριστερά ( $z < 0$ ) και δεξιά ( $z > 0$ ) της επιφάνειας δίνεται αντίστοιχα από τις εξισώσεις:

$$\Delta N(L \rightarrow R) = \frac{1}{4} N(-\lambda) \langle u \rangle A \Delta t \quad (7.30)$$

$$\Delta N(R \rightarrow L) = \frac{1}{4} N(+\lambda) \langle u \rangle A \Delta t \quad (7.31)$$

ενώ διαιρώντας τις δύο προηγούμενες εξισώσεις με  $A \Delta t$  παίρνουμε την ροή μορίων από αριστερά προς δεξιά  $J(L \rightarrow R)$  και από δεξιά προς αριστερά  $J(R \rightarrow L)$  αντίστοιχα

$$J(L \rightarrow R) = \frac{\Delta N(L \rightarrow R)}{A \Delta t} = \frac{1}{4} N(-\lambda) \langle u \rangle \quad (7.32)$$

$$J(R \rightarrow L) = \frac{\Delta N(R \rightarrow L)}{A \Delta t} = \frac{1}{4} N(+\lambda) \langle u \rangle \quad (7.33)$$

Η καθαρή ροή μάζας μέσα από την επιφάνεια  $A$  είναι λοιπόν

$$J_z = J(L \rightarrow R) - J(R \rightarrow L) = \dots = -\frac{1}{2} \lambda \langle u \rangle \frac{dN}{dz} \Big|_{z=0} \quad (7.34)$$

και αμέσως βάσει του νόμου του Fick διαπιστώνουμε ότι ο συντελεστής διάχυσης  $D$  είναι

$$D = \frac{1}{2} \lambda \langle u \rangle \quad (7.35)$$

ενώ με αντικατάσταση του  $\lambda$  και  $\langle u \rangle$  καταλήγουμε

$$D = \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{d^2} \left( \frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{k_B T}{P} \quad (7.36)$$

Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι ο συντελεστής διάχυσης  $D$  είναι ανάλογος του  $T^{3/2}$  και αντιστρόφως ανάλογος τόσο της πίεσης όσο και της τετραγωνικής ρίζας του μοριακού βάρους του αερίου. Αν αντί για ιδανικό αέριο θεωρήσουμε το μοντέλο των σκληρών σφαιρών τότε λαμβάνουμε για τον συντελεστή διάχυσης (δε θα προχωρήσουμε σε απόδειξη)

$$D = \frac{3}{8} \frac{1}{d^2} \left( \frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{k_B T}{P} = 2.2680 \times 10^{-3} \frac{1}{P d^2} \sqrt{\frac{T^3}{M}} \quad (7.37)$$

Η έκφραση αυτή είναι σε καλύτερη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα αφού το μοντέλο των σκληρών σφαιρών είναι πιο ρεαλιστικό από αυτό του ιδανικού αερίου παρόλο που δεν λαμβάνει υπόψιν τις αλληλεπιδράσεις σε μεγάλες αποστάσεις. Ωστόσο και τα δύο μοντέλα προβλέπουν την ίδια εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από την θερμοκρασία, πίεση και μοριακό βάρος του αερίου ενώ διαφέρουν μόνο στη σταθερά αναλογίας ( $1/\pi^2$  για το ιδανικό αέριο και  $3/8$  για το μοντέλο των σκληρών σφαιρών).

Εφόσον το αέριο αποτελείται από όμοια μόρια ο συντελεστής διάχυσης  $D$  καλείται και **συντελεστής αυτοδιάχυσης** (self-diffusion coefficient), ενώ στην περίπτωση που έχουμε διάχυση μορίων ενός αερίου μέσα σε μόρια άλλου αερίου καλείται **συντελεστής αμοιβαίας διάχυσης** (binary diffusion coefficient). Για το μοντέλο των σκληρών σφαιρών ο τελευταίος δίνεται από την σχέση

$$D = 2.2680 \times 10^{-3} \frac{1}{P \sigma_{12}^2} \sqrt{\frac{T^3}{M_{12}}} \quad \text{με} \quad \sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}, \quad \text{και} \quad M_{12} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (7.38)$$

### 7.5.2 Θερμική αγωγιμότητα

Εδώ για να απλοποιήσουμε τους υπολογισμούς θα θεωρήσουμε ότι η μέση κινητική ενέργεια κάθε μορίου είναι  $\nu k_B T$  όπου  $\nu = 3/2$ , δηλαδή έχουμε μονοατομικά μόρια. Μπορούμε να εφαρμόσουμε μια παρόμοια διαδικασία με αυτή που ακολουθήσαμε νωρίτερα για να υπολογίσουμε το συντελεστή διάχυσης για να υπολογίσουμε το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Θα καταλήξουμε να βρούμε ότι η ροή ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας είναι

$$J_z = J(L \rightarrow R) - J(R \rightarrow L) = -\frac{1}{2} \nu k_B T \lambda \langle u \rangle N \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0} \quad (7.39)$$

και κατά συνέπεια ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας  $\kappa$  είναι

$$\kappa = \frac{1}{2} \nu \lambda \langle u \rangle k_B T \quad (7.40)$$

Για ένα ιδανικό αέριο η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα δίνεται από  $C_v = \nu k_B N_A$  ενώ η μέση ελεύθερη διαδρομή από την εξ.-7.17. Με αντικατάσταση των σχέσεων αυτών στην εξ.-7.40 καταλήγουμε

$$\kappa = \frac{1}{\pi} \frac{1}{d^2} \left( \frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{C_v}{N_A} \quad (7.41)$$

Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας είναι ανεξάρτητος της πίεσης. Αυτό συμβαίνει γιατί υπάρχουν δύο μηχανισμοί που επηρεάζονται από την πίεση ωστόσο αλληλοαναιρούνται. Από τη μια όσο η πίεση αυξάνει, αυξάνει η συγκέντρωση των μορίων που είναι φορέας ενέργειας και άρα αυξάνει και το  $\kappa$ . Από την άλλη αυξάνοντας την πίεση αυξάνεται και ο αριθμός των διαμοριακών κρούσεων και έτσι μειώνεται η απόσταση που το κάθε μόριο μπορεί να μεταφέρει την ενέργειά του μειώνοντας με τον τρόπο αυτό την τιμή του  $\kappa$ .

Μπορούμε να υπολογίσουμε μια πιο ακριβή τιμή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας  $\kappa$  (που είναι σε καλύτερη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα) αν αντί αν χρησιμοποιήσουμε το μοντέλο του ιδανικού αερίου χρησιμοποιήσουμε το μοντέλο των σκληρών σφαιρών. Το αποτέλεσμα είναι

$$\kappa = \frac{25}{32} \frac{1}{d^2} \left( \frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{C_v}{N_A} \quad (7.42)$$

Πέρα του ότι ο συντελεστής  $1/\pi$  έχει αντικατασταθεί με  $15/32$  οι δύο εκφράσεις του  $\kappa$  παρέμειναν όμοιες.

**Ασκήσεις:** 1) Βρείτε το  $\langle u \rangle$  για τα μόρια του He για  $T = 77 \text{ K}$ ,  $298 \text{ K}$  και  $1000 \text{ K}$  **Απάντηση:**  $\langle u \rangle = 638.2 \text{ m/s}$ ,  $1255.5 \text{ m/s}$  και  $2299.9 \text{ m/s}$  αντίστοιχα

2) Ένα διαστημόπλοιο όγκου  $3 \text{ m}^3$  συγκρούεται με μετεωρίτη και ανοίγεται κυκλική οπή διαμέτρου  $0.1 \text{ mm}$ . Η πίεση του  $\text{O}_2$  στο διαστημόπλοιο είναι αρχικά  $80 \text{ kPa}$  και η θερμοκρασία  $298 \text{ K}$ . Σε πόσο χρόνο η πίεση θα πέσει στα  $70 \text{ kPa}$  **Απάντηση:**  $32 \text{ hr}$

3) Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας  $\kappa$  εκφράζει το ρυθμό ροής θερμικής ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας. Εξαγάγετε τις μονάδες του  $\kappa$ . **Απάντηση:**  $[\kappa] = \text{J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

4) Ποιος είναι ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του αέρα σε θερμοκρασία δωματίου, θεωρώντας ότι αποτελείται από διατομικά μόρια ( $\nu = 5/2$ ) με  $\sigma = 0.40 \text{ nm}^2$  **Απάντηση:**  $13.5 \times 10^{-3} \times \text{J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

5) Ποιος είναι ο συντελεστής διάχυσης του Ar στους  $25^\circ \text{C}$  και πίεση α)  $1 \text{ atm}$ , β)  $100 \text{ kPa}$ , γ)  $10 \text{ MPa}$ . Αν μια βαθμίδα πίεσης ίση με  $0.10 \text{ atm/cm}$  διατηρηθεί στο σύστημα, ποια θα είναι η ροή Ar λόγω διάχυσης; **Απάντηση:** α)  $D = 1.135 \text{ m}^2/\text{s}$ , β)  $D = 1.135 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ , γ)  $D = 1.135 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$

## Παράρτημα

### .0.3 Χρήσιμες σταθερές

$$\begin{aligned} h &= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \\ k_B &= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \\ N_A &= 6.02205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ R = k_B N_A &= 8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \text{amu} &= 1.6605 \times 10^{-27} \text{ Kgr} \end{aligned}$$

### .0.4 Χρήσιμες σχέσεις / ιδιότητες

#### Ολοκλήρωμα του Gauss (Gaussian integral)

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

#### Ιδιότητες λογαρίθμων

$$\begin{aligned} \ln(ab) &= \ln(a) + \ln(b) \\ \ln(a/b) &= \ln(a) - \ln(b) \\ \ln(a^n) &= n \ln(a) \end{aligned}$$

#### Προσέγγιση Stirling (Stirling's approximation)

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \text{ και κατά συνέπεια: } \ln N! \approx N \ln N - 1$$

Στην δεύτερη έκφραση λείπει ο όρος  $\frac{1}{2} \ln(2\pi N)$  ο οποίος είναι πολύ μικρός στα προβλήματα που μας απασχολούν.

#### Άλλες χρήσιμες ιδιότητες

$$\sum_{i=0}^{\infty} x^i = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{1-x} \text{ για } x \ll 1$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$