ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΦΑΒΡΙΚΑΝΟΥ
ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΑΕΡΙΩΝ
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

ΑΘΗΝΑ 1983

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τό ἀνά χεῖρας βιβλίον περιλαμβάνει τήν κινητικήν θεωρίαν τῶν ἀερίων, ἡ ὁποία ἀποτελεῖ μέρος τοῦ διετοῦς κύκλου τῶν μαθημάτων Φυσικοχημείας τά ὁποῖα διδάσκονται εἰς τούς φοιτητάς τοῦ Χημικοῦ Τμήματος.

Προσπάθεια τοῦ γράφοντος εἶναι νά δοθῇ μία ἑνιαία "μικροσκοπική" ἑρμηνεία εἰς μακροσκοπικάς (θερμικάς καί μή) ἰδιότητας τῆς ὕλης ἐπί τῇ βάσει δύο θεμελιωδῶν ἀντιλήψεων, τῆς μοριακῆς δομῆς καί τῆς μοριακῆς κινήσεως.

Εἰς τό πρῶτον κεφάλαιον ἐξετάζονται ἡ ἰδανική συμπεριφορά τῶν ἀερίων καί αἱ ἀποκλίσεις ἐκ τῆς ἰδανικῆς συμπεριφορᾶς λόγῳ διασπάσεως ἤ συζεύξεως τῶν μορίων ἐν συσχετισμῷ μέ τήν μεταβλητήν προόδου τῆς ἀντιδράσεως.

Εἰς τό δεύτερον κεφάλαιον ἡ ἀνάπτυξις ὡρισμένων "ὑποδειγμάτων" δυναμικοῦ τῶν διαμοριακῶν δυνάμεων διά τόν ὑπολογισμόν τοῦ δευτέρου συντελεστοῦ Virial θέτει τήν μελέτην τῶν δυνάμεων ἕλξεως Van der Waals ἐπί ποσοτικῆς βάσεως.

Εἰς τό τρίτον κεφάλαιον ὑπολογίζεται κινητικῶς ἡ πίεσις, εἰς δέ τό τέταρτον κεφάλαιον ὑπολογίζεται ἡ κατανομή ταχυτήτων καί ἐνεργειῶν τῶν μορίων κατά Maxwell.

Εἰς τό πέμπτον κεφάλαιον ἐξετάζονται οἱ βαθμοί ἐλευθερίας καί αἱ θερμοχωρητικότητες τῶν ἀερίων. Κατόπιν μιᾶς βραχείας εἰσαγωγῆς εἰς τήν Κυματομηχανικήν δίδεται ἡ ἐξήγησις τῆς συνεισφορᾶς τῶν διαφόρων εἰδῶν κινήσεως τῶν μορίων εἰς τήν ὁλικήν ἐνέργειαν αὐτῶν.

Εἰς τό ἕκτον κεφάλαιον ὑπολογίζεται ἡ συχνότης συγκρούσεων μεταξύ τῶν μορίων καί ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομή, εἰς δέ τό ἕβδομον ἐξετάζονται αἱ ἐκ τῆς μέσης ἐλευθέρας διαδρομῆς ἐξαρτώμεναι ἰδιότητες.

'Ιδιαίτεραι εὐχαριστίαι ἐκφράζονται εἰς τήν ἐπιμελήτριαν τοῦ 'Εργαστηρίου Φυσικοχημείας Δρα κ. Σοφίαν Βασιλειάδου-'Αθανασίου διά τήν κριτικήν ἀνάγνωσιν καί ὑποδειχθείσας κατά τήν ἔκδοσιν τοῦ παρόντος βελτιώσεις.

Α. ΦΑΒΡΙΚΑΝΟΣ

Δεκέμβριος 1974

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΝΕΑΣ ΕΚΔΟΣΕΩΣ

Εἰς τήν νέαν ἔκδοσιν προσετέθησαν: ὡς δεύτερον μέρος, ἡ Στατιστική Μηχανική (ἡ ὁποία ἐδιδάσκετο μέχρι τοῦδε ἀπό ἰδιοχείρους σημειώσεις) καί τά κεφάλαια (8.1) καί (8.2) εἰς τά ὁποῖα ἀναπτύσσονται τό φαινόμενον σήραγγος καί τό θεώρημα Virial κυματομηχανικῶς.

Α. ΦΑΒΡΙΚΑΝΟΣ

'Ιούλιος 1979

'Ανατύπωση 1983

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εἶναι γνωστόν ὅτι ἡ κλασσική θερμοδυναμική ἀναφέρεται εἰς τάς μακροσκοπικάς ἰδιότητας τῆς ὕλης (ὡς π.χ. τήν πίεσιν, θερμοκρασίαν κλπ). Ἡ θερμοδυναμική δέν ἐνδιαφέρεται διά τήν δομήν τῆς ὕλης, τόν χρόνον καί τούς μηχανισμούς κατά τούς ὁποίους λαμβάνει χώραν μία μεταβολή. Αἱ βασικαί αὐτῆς ἀρχαί διατυποῦνται κατά φαινομενολογικόν τρόπον καί ἡ ἀξία τῆς θερμοδυναμικῆς ἔγκειται εἰς τήν γενικότητα τῶν ἀρχῶν αὐτῶν. Τοῦτο ἀπό μιᾶς πλευρᾶς ἀποτελεῖ πλεονέκτημα, διότι μολονότι αἱ ἀντιλήψεις μας ὡς πρός τήν δομήν τῆς ὕλης μεταβάλλονται, ἐν τούτοις διά τήν θερμοδυναμικήν δέν παρίσταται ἀνάγκη μεταβολῆς, ἐφ'ὅσον αὕτη δέν σχετίζεται μέ τήν δομήν τῆς ὕλης. Ἡ πίεσις ἤ ἡ θερμοκρασία θά ἐξακολουθοῦν νά ἔχουν τήν αὐτήν ἔννοιαν ἐφ'ὅσον αἱ αἰσθήσεις μας παραμένουν αἱ αὐταί. Ἀλλά τό πλεονέκτημα τοῦτο συνοδεύεται ἀπό ἕν μειονέκτημα, τό ὁποῖον προκύπτει ἀπό τήν αὐτήν βάσιν, δηλαδή ἀπό τήν μή δυνατότητα συνδέσεως τῶν ἀτομικῶν μετά τῶν μακροσκοπικῶν παραμέτρων. Ἐκ τῆς μελέτης τῆς κλασσικῆς θερμοδυναμικῆς οὐδεμίαν πληροφορίαν δυνάμεθα νά ἔχωμεν ἐπί ἀτομικῆς κλίμακος. Ἀλλ'ἐφ'ὅσον δέν ἀμφισβητεῖται ὁ ἀτομικός χαρακτήρ τῆς ὕλης, πρέπει αἱ μακροσκοπικαί ἰδιότητες νά προκύπτουν ἐκ τῶν ἀτομικῶν παραμέτρων, ὅταν αὗται ἀναφέρωνται εἰς ἕνα μεγάλον ἀριθμόν μορίων.

Διά νά ἔχωμεν πληροφορίας ἐπί ἀτομικῆς κλίμακος, πρέπει νά εἰσέλθωμεν εἰς τόν μικρόκοσμον καί νά προσπαθήσωμεν νά ἐξηγήσωμεν κατά ποῖον τρόπον αἱ μακροσκοπικαί ἰδιότητες προκύπτουν ἐκ τῆς ἰδίας συμπεριφορᾶς τῶν ἀτόμων. Ἡ πρώτη τοιαύτη ἀντίληψις ἐμφανίζεται εἰς τήν θεωρίαν τοῦ Bernoulli τό 1738 , ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τήν πρώτην διατύπωσιν τῆς μετέπειτα ἀναπτυχθείσης κινητικῆς θεωρίας τῶν ἀερίων. Ἡ κινητική θεωρία καί ἡ στατιστική θερμοδυναμική ἀποτελοῦν τόν σύνδεσμον τῆς ἀτομικῆς φύσεως τῆς ὕλης καί τῶν ἐμφανιζομένων μακροσκοπικῶν ἰδιοτήτων αὐτῆς. Μέ ἄλλους λόγους δίδουν μίαν μικροσκοπικήν ἐξήγησιν τῶν μακροσκοπικῶν ἰδιοτήτων.

Ἡ μελέτη ὅθεν ἑνός συστήματος δύναται νά γίνῃ εἴτε κατά τήν μακροσκοπικήν (θερμοδυναμικήν) ἄποψιν εἴτε κατά τήν μικροσκοπικήν τοιαύτην (κινητικήν θεωρίαν, στατιστικήν θερμοδυναμικήν) ἐφαρμοζομένην ἐπί ἑνός μεγάλου ἀριθμοῦ μορίων. Αἱ χρησιμοποιούμεναι εἰς τήν δευτέραν περίπτωσιν μέθοδοι εἶναι, κατ'ἀνάγκην, στατιστικοῦ χαρακτῆρος.

Γενικῶς, ἡ μακροσκοπική περιγραφή τοῦ συστήματος προκύπτει ἐκ τῆς μικροσκοπικῆς τοιαύτης, διότι μία μακροσκοπική ἰδιότης εἶναι ἡ μέση τιμή ἑνός μεγάλου ἀριθμοῦ μικροσκοπικῶν ἰδιοτήτων. Ἐπί παραδείγματι ἡ πίεσις, ἡ ὁποία διεπιστώθη καί ἐμετρήθη πρίν ἤ διατυπωθῇ ἡ θεωρία τῆς μοριακῆς κινήσεως, εἶναι ἡ μέση τιμή τῆς ταχύτητος μεταβολῆς τῆς ὁρμῆς εἰς τήν μονάδα ἐπιφανείας λόγῳ συγκρούσεων τῶν μορίων μετά τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχειου.

Εἰς τήν κινητικήν θεωρίαν τῶν ἀερίων ἡ μικροσκοπική ἄποψις βασίζεται ἐπί μιᾶς λίαν ἁπλῆς μοριακῆς εἰκόνος:

α) Ἕν ἀέριον ἀποτελεῖται ἀπό μόρια, ἀλλ'ὁ ὄγκος τούτων εἶναι ἀμελητέος ἔναντι τοῦ ὁλικοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου.

β) Τά μόρια,κινούμενα συνεχῶς, συμπεριφέρονται ὡς ἐλαστικαί σφαιραι, ἀλλά δέν ἀσκοῦνται δυνάμεις ἕλξεως ἤ ἀπώσεως μεταξύ των.

γ) Ἡ μόνη ἐνέργεια τήν ὁποίαν ἔχουν τά μόρια εἶναι ἡ κινητική ἐνέργεια.

Αἱ ὡς ἄνω ὑποθέσεις μόνον ἐν μέρει εἶναι ὀρθαί. Ἡ συμπεριφορά τῶν μορίων εἶναι πλέον πολύπλοκος. Ἡ συνεχής κίνησις τῶν μορίων προκύπτει ἐκ τῶν φαινομένων διαχύσεως, κινήσεως Brown, ἐκτατοῦ τῶν ἀερίων, ἅτινα ἑρμηνεύονται εὐθέως διά τῆς τοιαύτης κινήσεως. Ἡ συνεχής αὕτη κίνησις τῶν μορίων χαρακτηρίζεται ὡς θερμική κίνησις, καθ'ὅσον ἡ θερμική ἐνέργεια τῶν μορίων συμπίπτει μέ τήν μόνην ἐνέργειαν αὐτῶν, βάσει τῶν ἀνωτέρω ὑποθέσεων, τήν κινητικήν ἐνέργειαν. Παρά τήν προσεγγιστικήν, ὡς ἀνωτέρω, ἄποψιν δυνάμεθα νά καταστρώσωμεν καί νά ἐξηγήσωμεν τήν ἐξίσωσιν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου, τάς βελτιώσεις αἱ ὁποῖαι περιλαμβάνονται εἰς τήν ἐξίσωσιν Van der Waals, τήν πίεσιν τῶν ἀερίων, τά φαινόμενα μεταφορᾶς (ἰξῶδες, διάχυσιν, θερμικήν ἀγωγιμότητα τῶν ἀερίων), τήν εἰδικήν θερμότητα, τήν συχνότητα συγκρούσεων μεταξύ τῶν μορίων (σχετιζομένην μέ τήν ταχύτητα τῶν ἀντιδράσεων) κλπ.

Ἡ στατιστική θερμοδυναμική δέχεται τήν ἐνεργειακήν ἄποψιν τῶν μορίων. Θεωρεῖ δηλαδή ὅτι ἡ ὕλη ἀποτελεῖται ἀπό μόρια τά ὁποῖα κατανέμονται μεταξύ τῶν διαφόρων ἐνεργειακῶν σταθμῶν. Ἡ στατιστική μελέτη βασίζεται ἐπί μιᾶς βασικῆς ἀρχῆς: Εἰς ἕν σύστημα μορίων ἡ πλέον πιθανή κατανομή λαμβάνεται ὡς κατανομή ἰσορροπίας. Συνεπῶς διά σύστημα ἀποτελούμενον ἀπό ἕνα μεγάλον ἀριθμόν μορίων (ἤ ἀτόμων) ἀποκλίσεις ἀπό τήν πλέον πιθανήν κατανομήν παριστοῦν καταστάσεις μή ἰσορροπίας. Ἡ πιθανότης δέ τῆς κατανομῆς ἀποτελεῖ τόν συνδετικόν κρίκον μεταξύ τῶν ἀτομικῶν χαρακτηριστικῶν καί τῆς θερμοδυναμικῆς, καθ'ὅσον εἰς δεδομένην κατάστασιν ἀντιστοιχεῖ εἷς μεγάλος ἀριθμός μικροκαταστάσεων, αἱ ὁποῖαι μακροσκοπικῶς δέν δύνανται νά διακριθοῦν. Μολονότι γίνεται παραδεκτή, γενικῶς, ἡ ἰσχύς τῆς κλασσικῆς θεωρίας, ἐν τούτοις αἱ ἀναφαινόμεναι ἀσυμφωνίαι εἴς τινα συμπεράσματα τῆς κλασσικῆς θεωρίας πρός τά πειραματικά δεδομένα αἴρονται διά τῆς εἰσαγωγῆς τῆς κυματομηχανικῆς.

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟΝ

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΑΕΡΙΩΝ

1. ΑΕΡΙΟΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΙΣ

1. 1. Ἀνεξάρτητοι μεταβληταί

Ἡ μακροσκοπική κατάστασις ἑνός ἀερίου καθορίζεται ἀπό ὡρισμένας ἰδιότητας αἱ ὁποῖαι καλοῦνται καταστατικαί ἰδιότητες, ὡς εἶναι ὁ ὄγκος V, ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια U, ἡ ἐνθαλπία H=U+PV, ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια F=U-TS, ἡ ἐλευθέρα ἐνθαλπία G=H-TS κλπ. Αἱ μεταβολαί αὐτῶν εἶναι ἀνεξάρτητοι τοῦ δρόμου. Τά διαφορικά τῶν καταστατικῶν αὐτῶν ἰδιοτήτων εἶναι τέλεια διαφορικά, ἡ εὕρεσις δέ σχέσεων μεταξύ τῶν μερικῶν παραγώγων αὐτῶν ἔχει ἰδιαιτέραν σημασίαν διότι δίδει σχέσεις μεταξύ μετρουμένων ἰδιοτήτων καί ἐκείνων αἱ ὁποῖαι δέν δύνανται νά μετρηθοῦν ἤ μετρῶνται δυσκόλως. Ὁ τρόπος ἀλλαγῆς τῶν μεταβλητῶν καί ἡ συσχέτισις μεταξύ τῶν μερικῶν παραγώγων δίδεται εἰς τό τέλος τοῦ κεφαλαίου 4.

Διά τόν καθορισμόν τῆς καταστάσεως ἑνός ἀερίου δέν ἀπαιτεῖται ὁ καθορισμός τῶν τιμῶν ὅλων τῶν μεταβλητῶν τοῦ συστήματος ἀλλά ὁ καθορισμός τοῦ ἐλαχίστου ἀριθμοῦ τῶν μεταβλητῶν τοῦ συστήματος, καλουμένων ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, ἐκ τῶν ὁποίων καθορίζονται αἱ τιμαί τῶν ὑπολοίπων, αἱ ὁποῖαι καλοῦνται ἐξηρτημέναι μεταβληταί.

Συνήθως διά τόν καθορισμόν τῆς μακροσκοπικῆς καταστάσεως ἑνός ἀερίου χρησιμοποιοῦνται τέσσαρες μεταβληταί: ὁ ὄγκος, ἡ πίεσις, ἡ θερμοκρασία καί ἡ μᾶζα (V,P,T,m), ἐφ' ὅσον θεωροῦμεν ὅτι δέν ὑπάρχουν μαγνητικά καί ἠλεκτρικά πεδία καί ὅτι τό πεδίον βαρύτητος τό δρῶν ἐπί τοῦ συστήματος εἶναι ἀμελητέον. Αἱ μεταβληταί αὐταί δέν εἶναι αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταί καί ἑκάστη ἐξ αὐτῶν δύναται νά ἐκφρασθῆ ὡς συνάρτησις τῶν ἄλλων π.χ. $P=f(V,T,m)$ κλπ. Ἐάν π.χ. ἔχωμεν 32gr καθαροῦ ἀερίου ὀξυγόνου, ἀποτελουμένου δηλαδή ἐκ τοῦ αὐτοῦ εἴδους μορίων, ἐντός δοχείου ὄγκου $100 cm^3$ εἰς $30^\circ C$, ἡ πίεσις τούτου καθορίζεται ἀφ' ἑαυτῆς ἐκ τῆς ἐξισώσεως τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου:

$$P= \frac{nRT}{V}= \frac{1x0.082x303}{0.1} \simeq 248 \text{ atm}$$

Δύο μεταβληταί δέν ἀρκοῦν διά νά καθορισθῆ τό σύστημα (π.χ. m=32gr καί $T=303^\circ K$) καθ' ὅσον κάθε πίεσις εἶναι δυνατή ὑπό τάς δύο ταύτας μεταβλητάς (m,T), ἤτοι ἀπό 0 ἕως ∞, ἐξαρτωμένη ἐκ τοῦ ἐπιλεγομένου ὄγκου, ὁ ὁποῖος δύναται νά μεταβάλλεται ἀπό 0 ἕως ∞ .

Εἰς ἀέριον καθαράν οὐσίαν, ὡρισμένης μάζης, αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταί εἶναι δύο. Ἤτοι ἐκ τῶν τριῶν μεταβλητῶν P, V, T, μόνον αἱ δύο εἶναι ἀνεξάρτητοι μεταβληταί. Συνεπῶς διά νά προσδιορισθῆ ἡ κατάστασις ἑνός καθαροῦ ἀερίου, ἀπαιτεῖται ἐκτός τῆς τιμῆς τῆς μάζης του, καί ἡ γνῶσις τῶν τιμῶν τῶν μεταβλητῶν P,V ἤ P,T, ἤ V,T. Ὅταν λοιπόν γράφωμεν $V=f(P,T)$ ἐννοοῦμεν ὅτι ἔχομεν ὡρισμένον ἀριθμόν γραμμομορίων ἤ ὅτι ὁ ὄγκος εἶναι ὁ γραμμομοριακός ὄγκος.

Ὁ διά τόν καθορισμόν τοῦ συστήματος ἀπαιτούμενος ἀριθμός μεταβλητῶν, ἤτοι ὁ ἀριθμός τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ συστήματος. Ἐπί παραδείγματι διά καθαρόν ἀέριον, ὡρισμένης μάζης, αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταί εἶναι, ὡς εἴπομεν, δύο. Ἐάν ἔχωμεν μῖγμα ἀερίων, τότε ἀπαιτεῖται ἐπί πλέον καί ἡ σύνθεσις τοῦ μίγματος. Τά ἀνωτέρω ἰσχύουν ἐφ' ὅσον τό σύστημα εἶναι ἐν ἰσορροπία, δηλαδή αἱ ἰδιότητες δέν μεταβάλλονται χρονικῶς καί δέν ὑπάρχει ροή ὕλης ἤ ἐνεργείας ἐντός τοῦ συστήματος ἤ μεταξύ αὐτοῦ καί περιβάλλοντος.

Τοῦτο προϋποθέτει τήν ὕπαρξιν τριῶν διαφόρων τύπων ἰσορροπιῶν, αἱ ὁποῖαι πρέπει νά ἰσχύουν ταυτοχρόνως. Πρῶτον, πρέπει νά ὑπάρχῃ θερμική ἰσορροπία, ἤτοι ἡ θερμοκρασία νά εἶναι ἡ αὐτή καθ'ὅλην τήν ἔκτασιν τοῦ συστήματος. Δεύτερον, νά ὑπάρχῃ ταυτοχρόνως καί χημική ἰσορροπία, ὥστε ἡ σύνθεσις νά μή μεταβάλλεται μετά τοῦ χρόνου, καί τρίτον, τό σύστημα νά εὑρίσκεται ἐν μηχανικῇ ἰσορροπίᾳ, ἤτοι δέν πρέπει νά ὑπάρχῃ μακροσκοπική κίνησις ἐντός τοῦ συστήματος.

1. 2. Ἐντατικαί καί ἐκτατικαί ἰδιότητες

Αἱ μακροσκοπικαί ἰδιότητες ἑνός συστήματος δύνανται νά διαιρεθοῦν εἰς δύο κατηγορίας, εἰς τάς ἐκτατικάς καί τάς ἐντατικάς ἰδιότητας. Αἱ ἐκτατικαί ἰδιότητες ἐξαρτῶνται ἀπό τήν μᾶζαν καί συνεπῶς ἔχουν προσθετικόν χαρακτῆρα. Αἱ ἐντατικαί ἰδιότητες δέν ἐξαρτῶνται ἀπό τήν μᾶζαν. Ἔστω ὅτι ἔχομεν 100gr ὕδατος 20°C καί ὅτι μετροῦμεν μερικάς ἰδιότητας αὐτοῦ ὡς π.χ τόν ὄγκον V, τήν πυκνότητα d, τήν τάσιν τῶν ἀτμῶν P, τήν θερμοκρασίαν πήξεως T_f, τό ποσόν τῆς θερμότητος, ὑπό σταθεράν πίεσιν, ΔH_f, τό ὁποῖον ἐκλύεται κατά τήν πῆξιν αὐτοῦ, τήν μεταβολήν τοῦ ὄγκου, ΔV, ὅταν ἡ θερμοκρασία ἀνέλθῃ ἀπό 20° εἰς 21°C. Ὑποθέτομεν τώρα ὅτι ἐκτελοῦμεν τούς αὐτούς προσδιορισμούς μέ 200 gr ὕδατος ὑπό τάς αὐτάς συνθήκας. Παρατηροῦμεν ὅτι αἱ ἀριθμητικαί τιμαί ὡρισμένων ἰδιοτήτων εἶναι αἱ αὐταί ὡς π.χ. τῶν d, P, T_f, ἐνῷ αἱ ἀριθμητικαί τιμαί τῶν V, m, ΔH_f, ΔV εἶναι διπλάσιαι. Ἰδιότητες ὡς αἱ d, P, T εἶναι ἐντατικαί ἰδιότητες. Αἱ ἄλλαι εἶναι ἐκτατικαί ἰδιότητες. Ἑπομένως ἐκ τῶν τεσσάρων μεταβλητῶν, ἡ πίεσις καί ἡ θερμοκρασία εἶναι ἐντατικαί ἰδιότητες, ἐνῷ ἡ μᾶζα καί ὁ ὄγκος εἶναι ἐκτατικαί ἰδιότητες. Ὁ λόγος δύο ἐκτατικῶν ἰδιοτήτων εἶναι πάντοτε ἐντατική ἰδιότης, π.χ. $d=m/V$. Ἡ θερμοχωρητικότης ὑπό σταθεράν πίεσιν ἤ ὄγκον (C_p ἤ C_v) εἶναι ἐκτατική ἰδιότης, ἐνῷ αἱ γραμμομοριακαί θερμοχωρητικότητες (ἤτοι αἱ θερμοχωρητικότητες κατά γραμμομόριον) c_p καί c_v εἶναι ἐντατικαί μεταβληταί. Αἱ δύο αὐταί μεταβληταί συνδέονται εἰς τά ἰδανικά ἀέρια διά τῆς ἁπλῆς σχέσεως $c_p - c_v = R$, ἡ ὁποία ἐξάγεται εὐκόλως ἐφ'ὅσον καθορίσωμεν σαφῶς τί ἐννοοῦμεν λέγοντες ἰδανικόν ἀέριον.

1. 3. Ἰδανικόν ἀέριον. Καταστατική ἐξίσωσις

Ὡς ἰδανικόν ἀέριον ὁρίζομεν σύστημα ὑπακοῦον εἰς τάς ἑξῆς ἐξισώσεις:

α) $$PV = nRT \tag{1.1}$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τήν καταστατικήν ἐξίσωσιν αὐτοῦ,

καί β) $$U = f(T) \tag{1.2}$$

ἡ ὁποία ἐκφράζει ὅτι ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια U αὐτοῦ (συμπίπτουσα ἐνταῦθα μέ τήν κινητικήν του ἐνέργειαν)εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας. Αἱ δύο αὐταί ἐξισώσεις εἶναι ἀναγκαῖαι καί ἱκαναί διά τόν πλήρη χαρακτηρισμόν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου.

Πρέπει νά τονισθῇ ὅτι ἡ καταστατική ἐξίσωσις (1.1), ἡ ὁποία ἐκφράζει μίαν ἰδιαιτέραν σχέσιν μεταξύ τῶν μεταβλητῶν P,V,T, δέν καθορίζει πλήρως τήν κατάστασιν τοῦ συστήματος. Διά τόν πλήρη χαρακτηρισμόν τῆς μακροσκοπικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις τῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως, ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει ἡ καταστατική ἐξίσωσις διά μερικῆς παραγωγίσεως. Ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς διά συνδυασμοῦ τοῦ πρώτου καί δευτέρου νόμου, δι'οἱανδήποτε διεργασίαν, ἀντιστρεπτήν ἤ μή, ἔχομεν:

$$dU = TdS - PdV \tag{1.3}$$

ὅπου S ἡ ἐντροπία.

Δι'ὁλοκληρώσεως αὐτῆς ἔχομεν ὡς λύσιν τήν ἐξίσωσιν:

$$U = f(S,V) \tag{1.4}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή καλεῖται θεμελιώδης ἐξίσωσις εἰς ἐνεργειακήν ἀπεικόνισιν, καθ'ὅσον ἡ ἐνέργεια εἶναι ἡ ἐξηρτημένη μεταβλητή. Αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταί S,V εἶναι ἐκτατικαί ἰδιότητες καί ἡ V γεωμετρικοῦ (παραμορφωτικοῦ) χαρακτῆρος.

Ἡ U εἶναι ὁμοιογενής συνάρτησις πρώτου βαθμοῦ ὡς πρός ὅλας τάς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς, ἤτοι ἰσχύει:

$$\lambda U = f(\lambda S, \lambda V) \tag{1.5}$$

Διά μερικῆς παραγωγίσεως τῆς ἐξισώσεως (1.4) λαμβάνομεν τάς δύο καταστατικάς ἐξισώσεις:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T = f_1(S,V) \tag{1.6}$$

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = P = f_2(S,V) \tag{1.7}$$

Ἐάν λύσωμεν τήν $T=f_1(S,V)$ ὡς πρός S καί θέσωμεν αὐτήν εἰς τήν $P=f_2(S,V)$ λαμβάνομεν τήν P ὡς συνάρτησιν τῶν T,V, εἰς περίπτωσιν δέ ἰδανικοῦ ἀερίου τήν συνήθη καταστατικήν ἐξίσωσιν $P=nRT/V$.

Ἡ γνῶσις μιᾶς καταστατικῆς ἐξισώσεως δέν ἐπαρκεῖ διά τόν πλήρη χαρακτηρισμόν τοῦ συστήματος, καθ'ὅσον ἡ καταστατική δέν εἶναι ἰσοδύναμος πρός τήν θεμελιώδη ἐξίσωσιν. Τό σύνολον τῶν καταστατικῶν ἐξισώσεων τοῦ συστήματος εἶναι ἰσοδύναμον πρός τήν θεμελιώδη ἐξίσωσιν. Τό γεγονός ὅτι ἡ θεμελιώδης ἐξίσωσις εἶναι ὁμοιογενής συνάρτησις πρώτου βαθμοῦ ἔχει ὡς συνέπειαν ὅτι αἱ καταστατικαί ἐξισώσεις εἶναι ὁμοιογενεῖς συναρτήσεις μηδενικοῦ βαθμοῦ, ἤτοι πολλαπλασιασμός ἑκάστης ἀνεξαρτήτου μεταβλητῆς ἐπί λ ἀφήνει τήν συνάρτησιν ἀμετάβλητον π.χ.

$$f_1(\lambda S, \lambda V) = \lambda^0 T = f_1(S,V)$$

Δηλαδή ἡ θερμοκρασία ἑνός συστήματος συνθέτου ἐκ δύο ὁμοίων ὑποσυστημάτων ἰσοῦται μέ τήν θερμοκρασίαν ἑκάστου ὑποσυστήματος.

1.4. Προσδιορισμός γραμμομοριακῆς μάζης

Ἡ ἐξίσωσις τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου PV=nRT ἀποτελεῖ τήν βάσιν πολλῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ τῶν γραμμομοριακῶν μαζῶν ἀερίων καί ἀτμῶν. Μολονότι ὁ ἀκριβέστεοος προσδιορισμός ἐπιτυγχάνεται διά τοῦ φασματογράφου μάζης, ἐν τούτοις ἡ εὐκολία μετά τῆς ὁποίας προσδιορίζεται ἡ γραμμομοριακή μᾶζα βάσει τῆς ἀνωτέρω σχέσεως, ἀποτελεῖ ἰδιαίτερον πλεονέκτημα, ἐφ'ὅσον εἰς τάς περισσοτέρας τῶν περιπτώσεων δέν ἐνδιαφερόμεθα δι'ἀκρίβειαν μεγαλυτέραν τοῦ 5%.

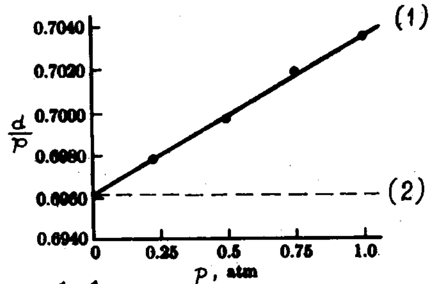
'Εκ τῶν διαφόρων μεθόδων, βασιζομένων εἰς τήν ἐξίσωσιν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου, ἡ ἀκριβεστέρα μέθοδος εἶναι ἡ καλουμένη μέθοδος τῆς προεκβολῆς. Ἡ μέθοδος αὐτή βασίζεται ἐπί τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ συμπεριφορά τῶν πραγματικῶν ἀερίων πλησιάζει τήν συμπεριφοράν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου εἰς χαμηλάς πιέσεις. 'Εκ τῆς σχέσεως $PV = \frac{m}{M} RT$ προκύπτει:

$$M = \frac{m}{V} \frac{RT}{P} = \left(\frac{d}{P}\right) RT$$

καί ἄρα:

$$\frac{d}{P} = \frac{M}{RT} \qquad (1.8)$$

Συνεπῶς εἰς τό ἰδανικόν ἀέριον, ὁ λόγος d/P πρέπει νά εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως. Εἰς τά πραγματικά ἀέρια ὁ λόγος d/P ἐξαρτᾶται ἀπό τήν πίεσιν. Εἰς χαμηλάς πιέσεις ($\leqslant$1atm) ὁ λόγος d/P εἶναι εὐθύγραμμος ἐξάρτησις τῆς πιέσεως P. Εἰς τό σχῆμα (1.1) δίδεται ἡ ἐξάρτησις τοῦ λόγου d/P ἀπό τήν πίεσιν διά τά πραγματικά ἀέρια (1) καί διά τό ἰδανικόν ἀέριον (2).



Σχ.1.1.

Λαμβάνοντες λοιπόν πειραματικάς τιμάς τοῦ λόγου d/P διά διαφόρους πιέσεις καί προεκτείνοντες εἰς P=0 λαμβάνομεν τήν ἐξίσωσιν:

$$\left(\frac{d}{P}\right)_{P\to 0} = \frac{M}{RT} \qquad (1.9)$$

ἐκ τῆς ὁποίας εὑρίσκομεν μέ ἀκρίβειαν τήν γραμμομοριακήν μᾶζαν.

Αἱ διάφοροι μέθοδοι προσδιορισμοῦ τῆς γραμμομοριακῆς μάζης βάσει τῆς ἐξισώσεως PV=nRT, διαφέρουν μεταξύ των ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἐκ τῶν 4 μεταβλητῶν P,V,m,T, ὡρισμέναι μεταβληταί, καθοριζόμεναι ὑπό τῶν συνθηκῶν τοῦ πειράματος, παραμένουν ἑκάστοτε σταθεραί.

1.5. Μέση γραμμομοριακή μᾶζα μίγματος ἀερίων

Ἡ ποσότης οὐσίας n, μονάς μετρήσεως τῆς ὁποίας εἶναι τό γραμμομόριον, συνδέεται μέ τήν μᾶζαν διά τῆς σχέσεως m=Mn, ὅπου M ἡ γραμμομοριακή μᾶζα οὐσίας ($g.mole^{-1}$).

Ἄρα: $n=\frac{m}{M}$, καί διά τό μῖγμα ἀερίων $\bar{M} = \frac{m}{\sum_i n_i}$ (1.10)

Τό $\bar{M}$ πολλαπλασιαζόμενον ἐπί τόν ὁλικόν ἀριθμόν τῶν γραμμομορίων $\sum_i n_i$ δίδει τήν μᾶζαν τοῦ μίγματος, ἤτοι:

$$\bar{M} \sum_i n_i = m = m_1+m_2+m_3+\ldots \qquad (1.11)$$

Ἑπομένως:

$$\bar{M}=\frac{m_1+m_2+m_3+\cdots}{\sum_i n_i}=\frac{n_1M_1+n_2M_2+n_3M_3+\cdots}{\sum_i n_i}$$

$$=x_1M_1+x_2M_2+x_3M_3+\cdots \qquad (1.12)$$

ὅπου $x_1, x_2, x_3 \ldots$ τά γραμμομοριακά κλάσματα.

Ἐάν ἔχωμεν μῖγμα δύο ἀερίων, τότε ἰσχύει:

$$\bar{M}=x_1M_1+x_2M_2=x_1(M_1-M_2)+M_2 \qquad (1.13)$$

διότι $x_1+x_2=1$. Ἐκ ταύτης ἔχομεν:

$$x_1=\frac{\bar{M} - M_2}{M_1 - M_2} \qquad (1.14)$$

Θεωροῦμεν τήν ποσότητα οὐσίας ὡς μίαν ἀπό τάς βασικάς φυσικοχημικάς ποσότητας. Ὡς μονάς τῆς ποσότητος οὐσίας εἶναι τό γραμμομόριον (mole). Τό γραμμομόριον εἶναι ἡ ποσότης οὐσίας ἑνός συστήματος περιέχοντος τόσας στοιχειώδεις μονάδας ὅσα ἄτομα ἄνθρακος ὑπάρχουν εἰς 12 ἀκριβῶς γραμμάρια τοῦ νουκλιδίου ^{12}C. Αἱ στοιχειώδεις μονάδες πρέπει νά καθορισθοῦν καί δύνανται νά εἶναι ἄτομα, μόρια, ἰόντα, ἠλεκτρόνια, φωτόνια κλπ.

Μοριακόν βάρος M_r εἶναι ὁ λόγος τῆς μέσης μάζης μορίου οὐσίας, φυσικῆς ἰσοτοπικῆς συνθέσεως, πρός τό 1/12 τῆς μάζης τοῦ ἀτόμου τοῦ νουκλιδίου ^{12}C.

1.6. Ἀποκλίσεις ἀπό τήν ἰδανικήν συμπεριφοράν τῶν ἀερίων

Πολλάκις, κατά τόν ὑπολογισμόν τῆς γραμμομοριακῆς μάζης, αἱ εὑρισκόμεναι τιμαί πυκνότητος δέν ἀντιστοιχοῦν εἰς τήν ἀναμενομένην, βάσει τῆς χημικῆς συνθέσεως τῆς οὐσίας, γραμμομοριακῆς μάζης. Αἱ ἀποκλίσεις αὐταί δέν ὀφείλονται εἰς τό ὅτι εὑρισκόμεθα εἰς τήν περιοχήν ὑψηλῶν πιέσεων ἤ χαμηλῶν θερμοκρασιῶν, ὅτε ἀναμένεται μία ἀπόκλισις ἐκ τῆς ἰδανικῆς συμπεριφορᾶς (πραγματική ἀπόκλισις), ἀλλ'εἰς τό γεγονός ὅτι ἡ οὐσία ὑπέστη διάσπασιν ἤ σύζευξιν (φαινομένη ἀπόκλισις). Οὕτως ὁ V.Meyer διεπίστωσεν ὅτι ἡ γραμμομοριακή μᾶζα τῶν ἀτμῶν J_2 δέν ἦτο 254 $g.mole^{-1}$ ἀλλά διάφορος, λόγῳ τῆς θερμικῆς διασπάσεως αὐτοῦ καί τῆς ἀποκαταστάσεως χημικῆς ἰσορροπίας κατά τό σχῆμα:

$$J_2 \rightleftharpoons 2J$$

Συνεπῶς ἡ εὑρισκομένη γραμμομοριακή μᾶζα (φαινομένη γραμμομοριακή μᾶζα) εἶναι ἡ μέση γραμμομοριακή μᾶζα τοῦ ἐν ἰσορροπίᾳ συστήματος. Ἐκ τῆς φαινομένης ὅμως γραμμομοριακῆς μάζης δυνάμεθα νά εὕρωμεν τήν ἔκτασιν τῆς διασπάσεως (ἤ συζεύξεως), ἐκφραζομένης διά τοῦ καλουμένου βαθμοῦ διασπάσεως α καί βαθμοῦ συζεύξεως x.

1. 7. Βαθμός διασπάσεως (ἤ συζεύξεως) καί μεταβλητή προόδου ἀντιδράσεως

Αἱ χημικαί ἀντιδράσεις διακρίνονται τῶν πυρηνικῶν ἀντιδράσεων καθ'ὅσον εἰς τάς τελευταίας ἔχομεν μεταβολήν εἰς τό εἶδος τῶν ἀτόμων. Αἱ χημικαί ἐνώσεις προέρχονται ἐκ τῶν στοιχείων $\mathcal{E}_1,\ldots,\mathcal{E}_k$ κατά τό σχῆμα:

$$A_i=\sum_k \nu_k \mathcal{E}_k \qquad (1.15)$$

ὅπου A_i ἕν γραμμομόριον χημικῆς ἐνώσεως i, $\mathcal{E}_k$ ἕν γραμμομόριον στοιχείου k καί ν_k στοιχειομετρικοί συντελεσταί. Δεδομένου ὅτι τά στοιχεῖα εἰς τάς χημικάς ἀντιδράσεις ἔχουν ἰδιότητας προσθετικάς καί συντηρητικάς, ἕπεται ὅτι κατά τήν καθ'οἱονδήποτε τρόπον ἀποσύνθεσιν τῆς ἐνώσεως A_i θά ἔχωμεν πάντοτε τό αὐτό σύνολον στοιχείων. Θεωρήσωμεν ἤδη τήν ἀντίδρασιν:

$$3H_2(g) + N_2(g) = 2NH_3(g)$$

Τήν ἐξίσωσιν ταύτην δυνάμεθα νά γράψωμεν ὑπό τήν μορφήν:

$$0=2NH_3(g) - 3H_2(g) - N_2(g)$$

ὅπου οἱ στοιχειομετρικοί συντελεσταί τῆς ἀντιδράσεως λαμβάνονται συμβατικῶς ὡς θετικοί διά τά προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως καί ἀρνητικοί διά τά ἀντιδρῶντα συστατικά.
Ἄρα οἱ στοιχειομετρικοί συντελεσταί εἶναι 2,-3,-1.
Δι'οἱανδήποτε ἀντίδρασιν ἔχομεν:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

ἤ

$$0 = \nu_4 A_4 + \nu_3 A_3 - \nu_2 A_2 - \nu_1 A_1$$

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \qquad (1.16)$$

Εἰς τάς χημικάς ἀντιδράσεις ἰσχύει ὁ νόμος τῆς διατηρήσεως τῆς μάζης,ὁ ὁποῖος ἐκφράζεται διά τῆς ἐξισώσεως:

$$0 = \sum_i \nu_i M_i \qquad (1.17)$$

ὅπου M_i ἡ γραμμομοριακή μᾶζα τοῦ συστατικοῦ A_i.

Ἐφ'ὅσον ἡ σχέσις τῶν στοιχειομετρικῶν συντελεστῶν εἰς τήν ἀντίδρασιν:

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

εἶναι 3:1:2, ἕπεται ὅτι καί οἱονδήποτε πολλαπλάσιον τούτων θά χαρακτηρίζῃ τήν αὐτήν ἀντίδρασιν, μέ τήν διαφοράν ὅτι θά εἶναι ἀντίστοιχα πολλαπλάσια καί ἅπαντα τά ἐκτατικά μεγέθη τῆς ἀντιδράσεως. Π.χ. αἱ ἀντιδράσεις:

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3$$

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

ἔχουν στοιχειομετρικούς συντελεστάς -1/2,-3/2,+1 καί -1,-3,+2.
Ἑπομένως εἰς τούς ὑπολογισμούς τῶν σταθερῶν ἰσορροπίας μιᾶς ἀντιδράσεως πρέπει νά καθορίζωνται αἱ τιμαί τῶν στοιχειομετρικῶν συντελεστῶν τῆς ἀντιδράσεως.

Τήν ἔκτασιν μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως ὁρίζομεν διά τῆς <u>μεταβλητῆς προόδου</u> τῆς ἀντιδράσεως ξ.
Θεωρήσωμεν τήν ἀντίδρασιν:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

'Εάν ν_1 γραμμομόρια τοῦ συστατικοῦ A_1, ἤτοι ὅσα δηλοῖ ὁ στοιχειομετρικός συντελεστής, καί ν_2 γραμμομόρια τοῦ συστατικοῦ A_2 ἀντιδράσουν πρός σχηματισμόν ν_3 γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ A_3 καί ν_4 γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ A_4, τότε λέγομεν ὅτι ἡ ἀντίδρασις συνεπληρώθη μίαν φοράν ἤ ὅτι ἡ ἀντίδρασις ἔχει προχωρήσει κατά μίαν μονάδα. 'Εάν ἀντιδράσουν $\nu_1\xi$ γραμμομόρια τοῦ συστατικοῦ A_1 καί $\nu_2\xi$ γραμμομόρια τοῦ συστατικοῦ A_2 πρός σχηματισμόν $\nu_3\xi$ γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ A_3 καί $\nu_4\xi$ γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ A_4, τότε λέγομεν ὅτι ἡ ἀντίδρασις συνεπληρώθη ξ φοράς ἤ ὅτι ἔχει προχωρήσει κατά ξ μονάδας. Εἰς μίαν χημικήν ἀντίδρασιν ἡ μεταβλητή προόδου ξ τῆς ἀντιδράσεως ὁρίζεται γενικῶς διά τῆς σχέσεως:

$$d\xi = \frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \ldots = \frac{dn_i}{\nu_i} \Longrightarrow dn_i = \nu_i d\xi \qquad (1.18)$$

ὅπου dn_i ἡ μεταβολή τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ i κατά μίαν ἀπειροστήν διεργασίαν (ἤτοι διά μεταβολήν τῆς μεταβλητῆς προόδου ἀπό ξ εἰς $\xi+d\xi$ ἤ ἄλλως δι'ἀπειροστήν πρόοδον $d\xi$).

'Εάν $n_1^o, n_2^o, n_3^o, n_4^o$ εἶναι ὁ ἀριθμός τῶν γραμμομορίων τῶν συστατικῶν πρό τῆς ἀντιδράσεως (πολλάκις n_3^o, n_4^o ἐλλείπουν), τότε εἰς ἑκάστην χρονικήν στιγμήν ὁ ἀριθμός τῶν γραμμομορίων τῶν συστατικῶν θά εἶναι:

$$n_i = n_i^o \pm \nu_i \xi \qquad (1.19)$$

ὅπου τό πρόσημον + τίθεται διά τά προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως καί τό πρόσημον - διά τά ἀντιδρῶντα συστατικά. Ἤτοι:

$$\begin{aligned} n_1 &= n_1^o - \nu_1 \xi \\ n_2 &= n_2^o - \nu_2 \xi \\ n_3 &= n_3^o + \nu_3 \xi \\ n_4 &= n_4^o + \nu_4 \xi \end{aligned} \qquad (1.20)$$

Εἰς τήν ἀρχήν τῆς ἀντιδράσεως $\xi=0$. Ὅταν $\xi=1$, σημαίνει ὅτι ἀντέδρασαν τόσα γραμμομόρια, ὅσα δεικνύονται ὑπό τῶν στοιχειομετρικῶν συντελεστῶν ν_i π.χ. $n_1^o - n_1 = \nu_1$.
Εἰς ἀπειροστήν πρόοδον $d\xi$ ἔχουν ἀντιδράσει $\nu_1 d\xi$ γραμμομόρια τοῦ συστατικοῦ A_1 καί $\nu_2 d\xi$ τοῦ συστατικοῦ A_2 πρός σχηματισμόν $\nu_3 d\xi$ γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ A_3 καί $\nu_4 d\xi$ γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ A_4.
Διά τήν ἀντίδρασιν τῆς ἀμμωνίας

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

ἔχομεν:

$$d\xi = \frac{dn_{NH_3}}{2} = \frac{dn_{H_2}}{|3|} = \frac{dn_{N_2}}{|1|}$$

$$n_{NH_3} = n^o_{NH_3} + 2\xi$$

$$n_{H_2} = n^o_{H_2} - 3\xi$$

$$n_{N_2} = n^o_{N_2} - \xi$$

Διά τήν ἀντίδρασιν:

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3$$

ἔχομεν:

$$d\xi = \frac{dn_{NH_3}}{1} = \frac{dn_{H_2}}{\left|\frac{3}{2}\right|} = \frac{dn_{N_2}}{\left|\frac{1}{2}\right|}$$

$$n_{NH_3} = n^o_{NH_3} + \xi$$

$$n_{H_2} = n^o_{H_2} - \frac{3}{2}\xi$$

$$n_{N_2} = n^o_{N_2} - \frac{1}{2}\xi$$

Ἐκ τῆς σχέσεως $n_i = n_i^o \pm \nu_i\xi$ προκύπτει ὅτι ἡ μεταβλητή προόδου τῆς ἀντιδράσεως κυμαίνεται μεταξύ τῶν ὁρίων:

$$0 \leqslant \xi \leqslant \min\left|\frac{n_i^o}{\nu_i}\right| \qquad (1.21)$$

Τό n_i ἀναφέρεται εἰς τά ἀντιδρῶντα συστατικά. Ἡ μεταβλητή προόδου, ὡς ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ της, εἶναι ἐκτατική ἰδιότης.

Εἰς τήν περίπτωσιν τῆς θερμικῆς διασπάσεως ὁ βαθμός διασπάσεως α ὁρίζεται ἐκ τῆς γενικῆς σχέσεως:

$$\alpha = \frac{\text{ἀριθμός διασπασθέντων γραμμομορίων}}{\text{ἀρχικός ἀριθμός γραμμομορίων}}$$

ἤτοι:

$$\alpha = \frac{n_i^o - n_i}{n_i^o} \qquad (1.22)$$

Ὁ βαθμός διασπάσεως α κυμαίνεται μεταξύ τῶν ὁρίων:

$$0 \leqslant \alpha \leqslant 1 \qquad (1.23)$$

Ὁ βαθμός διασπάσεως εἶναι ἐντατική παράμετρος καί συνδέεται μετά τῆς μεταβλητῆς προόδου ξ διά τῆς σχέσεως:

$$\alpha = \frac{\nu_1 \xi}{n_1^o} \qquad (1.24)$$

Πράγματι διά τήν ἀντίδρασιν $\nu_1 A_1 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ ἐκ τῆς σχέσεως $n_1 = n_1^o - \nu_1 \xi$ λαμβάνομεν $n_1^o - n_1 = \nu_1 \xi$ καί ἄρα:

$$\alpha = \frac{n_1^o - n_1}{n_1^o} = \frac{\nu_1 \xi}{n_1^o}$$

π.χ. διά τήν θερμικήν διάσπασιν τοῦ πενταχλωριούχου φωσφό - ρου ἔχομεν:

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$

$$\left.\begin{array}{l} n_1 = n_1^o - \xi \\ \\ n_3 = n_3^o + \xi \\ \\ n_4 = n_4^o + \xi \end{array}\right| \begin{array}{l} n_1^o - n_1 = \xi \text{ καί } \alpha = \dfrac{n_1^o - n_1}{n_1^o} = \dfrac{\xi}{n_1^o} \Longrightarrow \xi = \alpha n_1^o \\ \\ \Longrightarrow \left.\begin{array}{l} n_3 = \xi = \alpha n_1^o \\ \\ n_4 = \xi = \alpha n_1^o \end{array}\right\} \text{ δεδομένου ὅτι } n_3^o = n_4^o = 0 \end{array}$$

Ἄρα $n_{o\lambda} = n_1 + n_3 + n_4 = n_1^o - \alpha n_1^o + \alpha n_1^o + \alpha n_1^o = n_1^o\ (1+\alpha)$

Διά τήν θερμικήν διάσπασιν τοῦ N_2O_4 ἔχομεν:

$$N_2O_4 = 2NO_2$$

$$n_1 = n_1^o - \xi \because \xi = an_1^o \because n_1 = n_1^o - an_1^o$$

$$n_3 = n_3^o + 2\xi \qquad \because \qquad n_3 = 2\xi = 2an_1^o$$

καί $$n_{o\lambda} = n_1 + n_3 = n_1^o - an_1^o + 2an_1^o = n_1^o\,(1+\alpha)$$

Γενικῶς διά τήν θερμικήν διάσπασιν

$$\nu_1 A_1 = \nu_3 A_3$$

ἔχομεν:

$$n_1 = n_1^o - \nu_1\xi \Longrightarrow \alpha = \frac{n_1^o - n_1}{n_1^o} = \frac{\nu_1\xi}{n_1^o} \Longrightarrow \xi = \frac{an_1^o}{\nu_1}$$

$$n_3 = \nu_3\xi = \frac{\nu_3 an_1^o}{\nu_1}$$

καί $$n_{o\lambda} = n_1^o - an_1^o + \frac{\nu_3}{\nu_1}an_1^o = n_1^o\left[1+\left(\frac{\nu_3}{\nu_1}-1\right)\alpha\right] =$$

$$= n_1^o + n_1^o\frac{\Delta\nu}{\nu_1}\alpha = n_1^o + \xi\Delta\nu \qquad (1.25)$$

Ἄρα ἐάν μόριον A_o διασπᾶται εἰς z μόρια A, ἤτοι ἐάν

$$A_o = zA$$

τότε, ἐάν n_1^o εἶναι τά ἀρχικά γραμμομόρια τῆς οὐσίας A_o, θά ἔχωμεν:

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= n_1^o - n_1^o\alpha \\ n_3 &= zan_1^o \end{aligned}\right\} \quad n_{o\lambda} = n_1^o\left[1+(z-1)\alpha\right] \qquad (1.26)$$

Εἰς τήν περίπτωσιν συζεύξεως πρός διπλᾶ καί γενικῶς πολλαπλᾶ μόρια, ὡς π.χ. εἰς τήν ἀντίδρασιν:

$$2CH_3COOH_{(g)} = (CH_3COOH)_{2\,(g)}$$

ἔχομεν τό γενικόν σχῆμα:

$$\nu_1 A_1 = (A_1)_{\nu_1} \qquad (1.27)$$

Ἰσχύουν:

$$n_1 = n_1^o - \nu_1\xi$$

$n_3 = \xi$, καθ'ὅσον ν_1 μόρια A_1 δίδουν ἕν πολλαπλοῦν μόριον $(A_1)_{\nu_1}$.

Ἄρα ὁ βαθμός συζεύξεως x, ὁ ὁποῖος ὁρίζεται διά τῆς σχέσεως

$$x = \frac{\text{ἀριθμός συζευχθέντων γραμμομορίων}}{\text{ἀρχικός ἀριθμός γραμμομορίων}}$$

εἶναι:

$$x = \frac{n_1^o - n_1}{n_1^o} = \frac{\nu_1 \xi}{n_1^o} \qquad (1.28)$$

καί

$$\xi = \frac{x n_1^o}{\nu_1}$$

Ἐπομένως ἔχομεν:

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= n_1^o - x n_1^o \\ n_3 &= \frac{x n_1^o}{\nu_1} \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} n_{o\lambda} &= n_1 + n_3 = n_1^o - x n_1^o + \frac{x n_1^o}{\nu_1} \\ &= n_1^o\left[1 + \left(\frac{1}{\nu_1} - 1\right)x\right] \end{aligned} \qquad (1.29)$$

Δηλαδή εἰς τήν θερμικήν ἰσορροπίαν ἔχομεν $n_1^o(1-x)$ ἁπλᾶ μόρια καί $n_1^o x/\nu_1$ πολλαπλᾶ μόρια. Εἰς τό $CH_3COOH_{(g)}$ ἔχομεν $\nu_1 = 2$ καί ἄρα $n_1^o(1-x)$ ἁπλᾶ καί $n_1^o x/2$ διπλᾶ μόρια.

Θεωρήσωμεν ἤδη ὅτι προσδιορίζομεν τήν πυκνότητα τοῦ $PCl_{5\,(g)}$ ὑπό πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαίρας καί εἰς 182°C. Ἐκ ταύτης εὑρίσκεται ἡ γραμμομοριακή μᾶζα 147 g.mole^{-1}. Βάσει τῆς στοιχειομετρικῆς συνθέσεως ἡ γραμμομοριακή μᾶζα 208.4 g.mole^{-1}. Ἡ διαφορά ὀφείλεται εἰς τό γεγονός ὅτι ὁ PCl_5 διεσπάσθη εἰς PCl_3 καί Cl_2 κατά τήν ἀντίδρασιν:

$$PCl_{5\,(g)} \rightleftarrows PCl_{3\,(g)} + Cl_{2\,(g)}$$

Ὡς εἴδομεν, ἐάν n ὁ ἀρχικός ἀριθμός τῶν γραμμομορίων τοῦ PCl_5, ἀπομένουν κατά τήν ἰσορροπίαν n-nα γραμμομόρια PCl_5. Ἀντιστοίχως ἔχομεν δημιουργίαν nα γραμμομορίων PCl_3 καί nα γραμμομορίων Cl_2.

Ἄρα ἔχομεν $\quad n_{o\lambda} = n - n\alpha + n\alpha + n\alpha = n(1+\alpha)$

Κατά τήν θερμικήν ἐπομένως διάσπασιν τοῦ PCl_5 ηὐξήθη ὁ ἀριθμός τῶν γραμμομορίων κατά παράγοντα (1+α) καί ἄρα κατά τήν κατωτέρω σχέσιν (1.30), ὑπό δεδομένην πίεσιν καί θερμοκρασίαν, αὐξάνει καί ὁ ὄγκος τοῦ μίγματος τῶν ἀερίων, ἐνῷ ἡ πυ -

πυκνότης αὐτοῦ ἐλαττοῦται. Ἡ σχέσις τῆς θεωρητικῆς πρός τήν φαινομένην πυκνότητα προκύπτει ἐκ τῶν ἐξισώσεων:

$$\left.\begin{aligned} PV_\theta &= nRT \\ PV_\varphi &= n(1+\alpha)RT \end{aligned}\right\} \frac{V_\varphi}{V_\theta} = 1+\alpha \qquad (1.30)$$

καί ἐφ' ὅσον $V_\varphi = \frac{m}{d_\varphi}$ καί $V_\theta = \frac{m}{d_\theta}$, ἕπεται:

$$\frac{d_\theta}{d_\varphi} = 1+\alpha \qquad (1.31)$$

Δεδομένου ὅτι $M = d\frac{RT}{P}$ προκύπτει:

$$\frac{d_\theta}{d_\varphi} = 1+\alpha = \frac{M_\theta}{M_\varphi}$$

Ἑπομένως:

$$\alpha = \frac{M_\theta - M_\varphi}{M_\varphi}. \qquad (1.32)$$

Ἡ σχέσις αὕτη ἰσχύει εἰς ἥν περίπτωσιν ἕν μόριον διασπᾶται εἰς 2 μόρια.

Εἰς τήν γενικήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν:

$$A_o = zA$$

ἰσχύει:

$$\frac{M_\theta}{M_\varphi} = \frac{n[1+(z-1)\alpha]}{n} = 1+(z-1)\alpha$$

$$\alpha = \frac{M_\theta - M_\varphi}{M_\varphi(z-1)} \qquad (1.33)$$

Βάσει τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς δυνάμεθα νά προσδιορίσωμεν τόν βαθμόν διασπάσεως, γνωστῶν ὄντων τῶν M_θ, M_φ καί z.

Οὕτως εὑρέθη ὅτι, διά τό J_2 ὑπό P=1atm καί εἰς 842°C, $M_\varphi = 231$. Ἄρα ὁ βαθμός διασπάσεως τοῦ Ἰωδίου, βάσει τῆς ἰσορροπίας:

$$J_{2(g)} \rightleftharpoons 2J_{(g)}$$

εἶναι:

$$\alpha = \frac{M_\theta - M_\varphi}{M_\varphi(z-1)} = \frac{254-231}{231(2-1)} = 0.1$$

Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἔχουν διασπασθῆ 10% τῶν ἀρχικῶν μορίων. Εἰς $3000^{o}C$ εὑρέθη $\alpha=1$, ἤτοι ἀπό τῆς θερμοκρασίας αὐτῆς καί ἄνω τό ἰώδιον εἶναι μονατομικόν.

Ἡ φαινομένη γραμμομοριακή μᾶζα εἶναι ἡ μέση γραμμομοριακή μᾶζα $\bar{M}$.

Εἰς τήν περίπτωσιν συζεύξεως κατά τό σχῆμα:

$$\nu A = (A)_{\nu}$$

ἔχομεν:

$$\frac{M_{\theta}}{M_{\varphi}} = \frac{n\left[1+x\left(\frac{1}{\nu}-1\right)\right]}{n} = 1+x\left(\frac{1}{\nu}-1\right)$$

ἤ

$$x = \frac{M_{\theta}-M_{\varphi}}{M_{\varphi}\left(\frac{1}{\nu}-1\right)} \qquad (1.34)$$

Διά τήν ἰσορροπίαν

$$2CH_3COOH_{(g)} = (CH_3COOH)_{2\,(g)}$$

ἔχομεν: $\quad n(1-x) \qquad \frac{nx}{2}$

$$M_{\theta} \qquad 2M_{\theta}$$

καί

$$n_{o\lambda} = n(1-x+x/2) = n(1-x/2)$$

Ἄρα:

$$M_{\varphi} = \bar{M} = M_1x_1 + M_2x_2 = \frac{M_{\theta}\,n(1-x)}{n(1-x/2)} + \frac{2M_{\theta}\,n\,x/2}{n(1-x/2)}$$

καί

$$\frac{M_{\varphi}-M_{\theta}}{M_{\varphi}} = \frac{x}{2} \Rightarrow x = 2\left(\frac{M_{\varphi}-M_{\theta}}{M_{\varphi}}\right)$$

Εἰς τήν αὐτήν σχέσιν καταλήγομεν καί βάσει τῆς ἐξισώσεως (1.34).

Ὁ βαθμός διασπάσεως (ἤ συζεύξεως) ἐξαρτᾶται ὄχι μόνον ἀπό τήν θερμοκρασίαν ἀλλά καί ἀπό τήν πίεσιν. Μολονότι ἡ εὕρεσις γραμμομοριακῆς μάζης μικροτέρας τῆς θεωρητικῆς ὑποθέτει διάσπασιν, ἐν τούτοις ἡ διεργασία διασπάσεως δέν συνοδεύεται πάντοτε ὑπό μεταβολῆς τῆς πυκνότητος. Θά ἔχωμεν μεταβολήν εἰς τήν πυκνότητα ὅταν κατά τήν διάσπασιν ἔχωμεν μεταβολήν εἰς τόν ἀριθμόν τῶν γραμμομορίων ὡς π.χ. εἰς τήν διάσπασιν $N_2O_4\,(g) \rightleftharpoons 2NO_2\,(g)$. Ἐάν ὅμως δέν ἔχωμεν μεταβολήν εἰς τόν ἀριθμόν τῶν γραμμομορίων, ὡς π.χ. εἰς τήν διάσπασιν $2HJ_{(g)} = H_2\,(g) + J_2\,(g)$, τότε μετρήσεις τῆς πυκνότητος δέν δίδουν πληροφορίας περί τῆς ἐκτάσεως τῆς διασπάσεως. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ὁλικῆς πιέσεως.

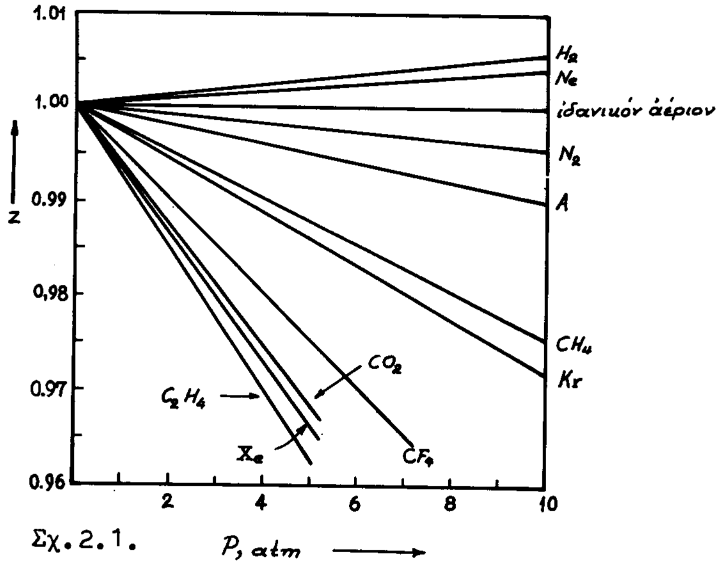
* * *

2. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

'Εάν ή θερμοκρασία ένός άερίου έλαττωθῆ έπαρκῶς, τοῦτο ύγροποιεῖται καί τελικῶς στερεοποιεῖται. Αὔξησις τῆς πιέσεως ύπό σταθεράν θερμοκρασίαν (ίσόθερμος συμπίεσις) όδηγεῖ έπίσης είς τήν ύγροποίησιν τοῦ άερίου, έφ'ὅσον ή θερμοκρασία εἶναι κατωτέρα δεδομένης κρισίμου τιμῆς T_k χαρακτηριστικῆς τοῦ άερίου. Κάτω τῆς τιμῆς αύτῆς αί λαμβανόμεναι ίσόθερμοι δεικνύουν χαρακτηριστικήν άσυνέχειαν. 'Η άδυναμία τῆς έξισώσεως τῶν τελείων άερίων νά δικαιολογήση ἤ προβλέψη τήν έμφάνισιν τῆς άσυνεχείας ταύτης, προκαλουμένης έκ τῆς μεταβολῆς τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, πρέπει νά θεωρηθῆ ώς ή κυριωτέρα άνεπάρκεια αύτῆς. Οί περιορισμοί εἶναι άρκετοί, έκτός τῆς περιπτώσεως τῆς μεγάλης άραιώσεως. Δηλαδή ή καταστατική έξίσωσις τῶν ίδανικῶν άερίων εἶναι όριακή σχέσις ύπό τήν ἔννοιαν ὅτι τά πραγματικά άέρια άκολουθοῦν ταύτην μόνον είς ύψηλάς θερμοκρασίας καί χαμηλάς πιέσεις.

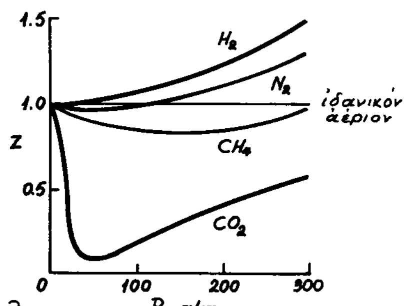
Συμφώνως πρός τήν έξίσωσιν (1.1) τό γινόμενον PV δεδομένης μάζης ίδανικοῦ άερίου, είς σταθεράν θερμοκρασίαν, εἶναι σταθερόν είς ὅλας τάς πιέσεις. Είς τά πραγματικά άέρια τό γινόμενον PV διά δεδομένην θερμοκρασίαν ούδόλως εἶναι σταθερόν, άλλά συνάρτησις τῆς πιέσεως.

'Εμφανεστέρα είκών τῆς ίδανικότητος τῶν άερίων έπιτυγχάνεται έάν λάβωμεν είς διάγραμμα τήν έξάρτησιν τοῦ παράγοντος συμπιεστότητος, $Z=\frac{Pv}{RT}$, έκ τῆς πιέσεως, ύπό σταθεράν θερμοκρασίαν, ή όποία δίδει, διά τά ίδανικά άέρια, όριζοντίαν εύθεῖαν γραμμήν. Οὕτως είς μικράς σχετικῶς πιέσεις ή έξάρτησις τοῦ παράγοντος συμπιεστότητος έκ τῆς πιέσεως εἶναι γραμμική, ὡς ἐμφαίνεται εἰς τό σχῆμα (2.1) διά τήν θερμοκρασίαν $0^{o}C$.



Σχ. 2.1.

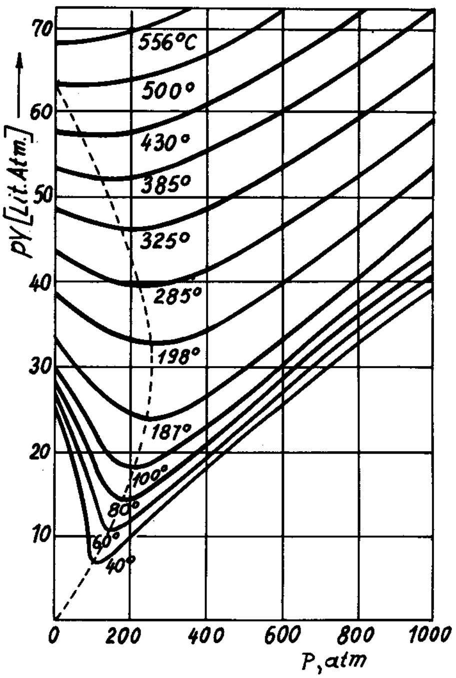
Τά πραγματικά ἀέρια ἔχουν εἴτε θετικήν κλίσιν (θετική ἀπόκλισις) εἴτε ἀρνητικήν τοιαύτην (ἀρνητική ἀπόκλισις).
Εἰς μεγαλυτέρας πιέσεις ἔχομεν τό σχῆμα (2.2).



Σχ. 2.2.

Εἰς τό σχῆμα τοῦτο παρατηροῦμεν ὅτι δι'ὡρισμένα ἀέρια (λ.χ. N_2, εὐκόλως ὑγροποιούμενα ἀέρια ὡς CO_2, κλπ) ἔχομεν ἕνα ἐλάχιστον. Τό σχῆμα (2.3), ἀναφερόμενον εἰς τό CO_2, δεικνύει τήν ἐμφάνισιν τοῦ ἐλαχίστου τούτου συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας.

Εἰς ἀρκούντως ὑψηλάς θερμοκρασίας ἐξαφανίζεται τό ἐλάχιστον καί τό γινόμενον PV συνεχῶς αὐξάνεται. Ἐάν ἑνώσωμεν



Σχ.2.3.

τά σημεῖα τῶν ἐλαχίστων λαμβάνομεν τήν ἐν τῷ σχήματι καμπύλην. Αὕτη δεικνύει ὅτι, δι' ὅλα τά ἀέρια, ὑπάρχει μία θερμοκρασία, ἡ καλουμένη θερμοκρασία Boyle, κατά τήν ὁποίαν ἡ ἰσόθερμος καμπύλη ὁδεύει ἀρχικῶς παραλλήλως πρός τόν ἄξονα τῶν πιέσεων,(ψευδοϊδανικότης), αὐξανομένη ἀργότερον. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν ἰσχύει ὁ νόμος τῶν Boyle-Mariotte μέχρις εὐρείας, σχετικῶς, περιοχῆς πιέσεως.

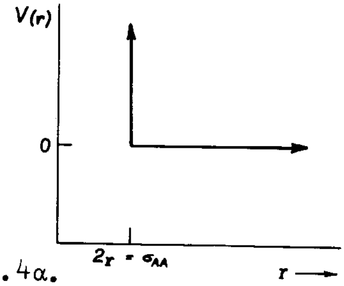
'Εφ'ὅσον κάτωθεν τῆς θερμοκρασίας Boyle ἔχομεν ἐλάχιστον καί ἄνωθεν αὐτῆς αὐξανομένην καμπύλην, δυνάμεθα νά θεωρήσωμεν ὅτι τήν πορείαν τῶν καμπυλῶν καθορίζουν δύο τουλάχιστον παράγοντες.

2. 1. Ἐξίσωσις Van der Waals

Ἡ ἐξίσωσις Van der Waals ἐξετάζεται ἐνταῦθα καθ' ὅσον ἐπιτρέπει τήν, κατά φυσικόν τρόπον, περιγραφήν τῆς συμπεριφορᾶς τῶν πραγματικῶν ἀερίων ὡς καί τήν συσχέτισιν τῆς ἀερίου καί τῆς ὑγρᾶς καταστάσεως. Ἕν ἀέριον δύναται νά μεταβῆ εἰς τήν ὑγράν κατάστασιν κατά τρόπον συνεχῆ, ὡς διαπιστοῦται πειραματικῶς, ἀλλά καί περιγράφεται τυπικῶς διά τῆς ἐξισώσεως Van der Waals.

Διά τό ἰδανικόν ἀέριον ἐθεωρήσαμεν ὅτι ὁ ὄγκος τῶν μορίων εἶναι ἀμελητέος καί ὅτι μεταξύ τῶν μορίων δέν ἀσκοῦνται δυνάμεις ἕλξεως ἤ ἀπώσεως. Ἕν πραγματικόν ἀέριον, εἰς θερμοκρασίαν χαμηλοτέραν τῆς κρισίμου, συμπιεζόμενον μεταβάλλεται εἰς ὑγρόν, ὁ ὄγκος τοῦ ὁποίου, μολονότι πολύ μικρότετερος τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου, εἶναι ἐν πάσῃ περιπτώσει καθωρισμένος. Τό γεγονός ὅτι ὁ ὄγκος τοῦ ὑγροῦ δέν μεταβάλλεται σοβαρῶς μέ αὔξησιν τῆς πιέσεως, ὑποδηλοῖ ὅτι τά μόρια τοῦ ὑγροῦ εἰς μικράς ἀποστάσεις ἀσκοῦν ἀπωστικάς δυνάμεις. Ἡ ὑγροποίησις, ἐξ ἄλλου, τῶν ἀερίων δεικνύει ὅτι πρέπει νά ὑπάρχουν καί ἑλκτικαί δυνάμεις μεταξύ τῶν μορίων, αἱ ὁποῖαι αὐξάνουν μέ ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου.

Ἡ πολύ μικρά συμπιεστότης τῶν ὑγρῶν ὡς καί τό γεγονός ὅτι ὁ παράγων συμπιεστότητος τῶν ἀερίων αὐξάνει πάντοτε μέ αὔξησιν τῆς πιέσεως, εἰς τήν περιοχήν τῶν ὑψηλῶν πιέσεων, δύναται νά ἐξηγηθῇ ἐάν δεχθῶμεν ὅτι τά μόρια εἶναι σκληραί σφαῖραι, ὡρισμένης ἀκτῖνος r, μεταξύ τῶν ὁποίων δέν ἀσκοῦνται ἀπωστικαί δυνάμεις εἰμή μόνον ὅταν ταῦτα εὑρίσκωνται ἐντός τοῦ πεδίου δυνάμεων ἑτέρου μορίου, ὅτε ἡ δυναμική ἐνέργεια V(r) καθίσταται ἀπείρως θετική καί συνεπῶς ἀντιστοιχεῖ εἰς ἀπωστικήν δύναμιν (Σχ.2.4α).

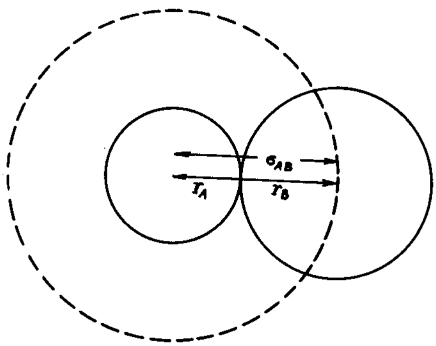


Σχ.2.4α.

Ἡ ἀπόστασις σ_{AA} μεταξύ τῶν κέντρων δύο μορίων, ὅταν ἐμφανίζωνται αἱ ἀπωστικαί δυνάμεις, εἶναι $\sigma_{AA}= 2r_A$. Εἰς περίπτωσιν δύο ἀνομοίων μορίων A,B, ἀκτίνων r_A καί r_B, ἡ ἀπόστασις τῆς πλησιεστέρας προσεγγίσεως τούτων εἶναι: $\sigma_{AB} = r_A + r_B$, (σχ. 2.4β). Ἡ "διάμετρος" σ_{AB} εἶναι, ἐν τῇ πραγματικότητι, ἡ ἀκτίς τοῦ ἀποκλειομένου ὄγκου (συνόγκου). Εἰς τήν περίπτωσιν δύο ὁμοίων μορίων οὗτος εἶναι ἴσος πρός $4/3\ \pi\sigma_{AA}^3 = 4/3\pi(2r_A)^3 = 8.4/3\pi r_A^3 = 8\upsilon_m$, ὅπου υ_m ὁ ὄγκος τοῦ μορίου. Ἐφ' ὅσον ὁ ἀποκλειόμενος ὄγκος ἑνός ζεύγους μορίων εἶναι $8\upsilon_m$ ἕπεται ὅτι ὁ διαθέσιμος ὄγκος τῶν N μορίων εἶναι

$$\left[V(V-8\upsilon_m)\ldots(V-(N-1)8\upsilon_m)\right]^{1/N} \simeq$$

$$\simeq V-4N\upsilon_m \ .$$



Σχ.2.4β.

Ἐπομένως κατά μόριον ἔχομεν σύνογκον $4\upsilon_m$ καί κατά γραμμομόριον θά ἔχωμεν $b = 4N_L\upsilon_m$. Ἤτοι ὁ ὄγκος b ἰσοῦται πρός τό 4πλάσιον τοῦ ὄγκου τῶν μορίων. Πρέπει νά τονισθῇ ὅτι αἱ πειραματικῶς λαμβανόμεναι τιμαί τοῦ b διά διαφόρων μεθόδων , δεικνύουν ὅτι ἡ b δέν εἶναι πραγματική σταθερά, ἀλλά ἐλαττοῦται μέ ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου. Τοῦτο ὑποδηλοῖ ποιάν τινα συμπιεστότητα τοῦ μορίου. Δηλαδή αἱ ἀπωστικαί δυνάμεις δέν μεταβάλλονται ἀποτόμως ἀπό μηδενός εἰς ἄπειρον, ὅταν ἡ διαμοριακή ἀπόστασις καταστῇ μικροτέρα τοῦ 2r, ἀλλά μεταβάλλονται κατά συνεχῆ τρόπον, ὡς θά ἴδωμεν εἰς ἑπόμενον κεφάλαιον.

Τό ὑπόδειγμα τοῦτο εἶναι χρήσιμον διά τήν συμπεριφοράν τῶν πραγματικῶν ἀερίων εἰς ὑψηλάς πιέσεις, ἐάν ἡ θερμοκρασία εἶναι ἐπίσης ἐπαρκῶς ὑψηλή ὥστε νά ἀγνοήσωμεν τάς ἑλκτικάς δυνάμεις. Χρησιμεύει ἐπίσης εἰς τόν ὑπολογισμόν τῶν μοριακῶν συγκρούσεων.

Αἱ ἀρνητικαί ἀποκλίσεις, ἐκ τῆς ἰδανικῆς συμπεριφορᾶς, τῶν πραγματικῶν ἀερίων δύνανται νά ἑρμηνευθοῦν διά τῆς παραδοχῆς τῆς ὑπάρξεως ἑλκτικῶν δυνάμεων μεταξύ τῶν μορίων.

Εἰς πρώτην προσέγγισιν δυνάμεθα νά θεωρήσωμεν ὅτι: (α) τά μόρια τοῦ ἀερίου καταλαμβάνουν μικρόν μέν ἀλλ' ὑπολογιζόμενον ποσοστόν τοῦ ὁλικοῦ ὄγκου καί (β) ἐμφανίζονται μόνον ἑλκτικαί δυνάμεις μεταξύ τῶν μορίων κατά τήν ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου. Ἀγνοοῦμεν δηλαδή τήν ὕπαρξιν ἀπωστικῶν δυνάμεων.

Ἐκκινῶν ὁ Van der Waals ἐκ τῶν ὑποθέσεων τούτων διετύπωσε τήν γνωστήν ἐξίσωσιν τῶν πραγματικῶν ἀερίων:

$$\left(P + \frac{\alpha}{v^2}\right)(v-b)=RT \qquad (2.1)$$

ὅπου α καί b εἶναι σταθεραί ἀναφερόμεναι εἰς τάς ἑλκτικάς δυνάμεις καί τό μέγεθος τῶν μορίων ἀντιστοίχως, καί v ὁ γραμμομοριακός ὄγκος. Ἐάν b εἶναι σύνογκος τῶν μορίων, τότε ὁ ἐλεύθερος ὄγκος, δηλαδή ὁ διατιθέμενος διά τήν κίνησιν τῶν μορίων, δέν εἶναι ὁ ὄγκος v τοῦ δοχείου ἀλλά ὁ v-b καί κατά συνέπειαν ἡ ἐξίσωσις τῶν ἰδανικῶν ἀερίων γράφεται:

$$P(v-b)=RT \quad (\text{ἐξίσωσις Clausius}) \qquad (2.2)$$

ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει ὅτι:

$$v = \frac{RT}{P}+b \qquad (2.3)$$

Βάσει τῆς σχέσεως ταύτης δικαιολογεῖται ἡ θετική κλίσις τῆς καμπύλης τοῦ H_2 εἰς τό σχῆμα (2.1), ὄχι ὅμως ἡ ἀρνητική κλίσις τῶν ἄλλων ἀερίων. Ἐφ'ὅσον:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \qquad (2.4)$$

ἕπεται:

$$Z = \frac{P}{RT}\left(\frac{RT}{P} + b\right) = 1 + \left(\frac{b}{RT}\right)P \qquad (2.5)$$

ἤτοι ὁ παράγων συμπιεστότητος εἶναι εὐθύγραμμος συνάρτησις τῆς πιέσεως μέ θετικήν κλίσιν $\left(\frac{b}{RT}\right)$.
Ὁ ὄγκος b ἰσοῦται, ὡς εἴδομεν, πρός τό τετραπλάσιον τοῦ ὄγκου τῶν μορίων ἤτοι:

$$b = 4N_L\upsilon_m = \frac{2}{3}\pi N_L\sigma^3 \qquad (2.6)$$

Ἡ σταθερά α ἀποτελεῖ μέτρον τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων τῶν μορίων. Ἡ δύναμις, τήν ὁποίαν ἀσκεῖ ἕν ἀέριον ἐπί τῆς μονάδος ἐπιφανείας τοῦ τοιχώματος τοῦ δοχείου, ἀποτελεῖ τήν παρατηρουμένην πίεσιν. Ὅταν δέν ὑπάρχουν ἑλκτικαί δυνάμεις μεταξύ τῶν μορίων, ἡ πίεσις τήν ὁποίαν ἀσκεῖ τό ἀέριον, ὀφειλομένη εἰς τήν θερμικήν κίνησιν, εἶναι ἡ $P_{\iota\delta}$. Ἐάν ὅμως ἕν κινούμενον πρός τό τοίχωμα τοῦ δοχείου μόριον ὑφίσταται μοριακάς ἕλξεις πρός τό ἐσωτερικόν ὑπό ἑτέρων μορίων, τότε μέρος τῆς ἐνεργείας αὐτοῦ θά καταναλωθῇ διά τήν ὑπερνίκησιν τῶν ἕλξεων τούτων καί κατά συνέπειαν τό μόριον τοῦτο δέν θά προσκρούσῃ ἐπί τοῦ τοιχώματος μετά τῆς αὐτῆς δυνάμεως, μετά τῆς ὁποίας θά προσέκρουεν ἐάν δέν ὑπῆρχον αἱ ἑλκτικαί δυνάμεις μεταξύ τῶν μορίων. Ἑπομένως ἡ παρατηρουμένη πίεσις P εἶναι μικροτέρα τῆς $P_{\iota\delta}$ κατά τήν ποσότητα P΄ ἡ ὁποία καλεῖται συνήθως ἐνδοπίεσις.
Ἄρα:

$$P = P_{\iota\delta} - P' \Longrightarrow P_{\iota\delta} = P + P'$$

Ἡ ἐξίσωσις λοιπόν (2.2) δύναται νά γραφῇ περαιτέρω:

$$(P+P')(v-b) = RT \qquad (2.7)$$

Ὁ ὅρος ἐνδοπίεσις χρησιμοποιεῖται πρός ἀντιδιαστολήν ἀπό τῆς δυναμικῆς πιέσεως τῶν μορίων τοῦ ἀερίου.
Αἱ δυνάμεις συνοχῆς ἑνός ἀερίου ὀφείλονται εἰς τάς μεταξύ τῶν μορίων ἕλξεις. Αἱ δυνάμεις ἕλξεως εἶναι μικρᾶς ἐμβελείας, ἤτοι δροῦν μεταξύ γειτονικῶν μόνον μορίων. Ἡ ἐνδοπίεσις εἶναι ἀνάλογος τοῦ ἀριθμοῦ ἑλκόντων καί ἑλκομένων μορίων, ἤτοι εἶναι ἀνάλογος τοῦ c^2.

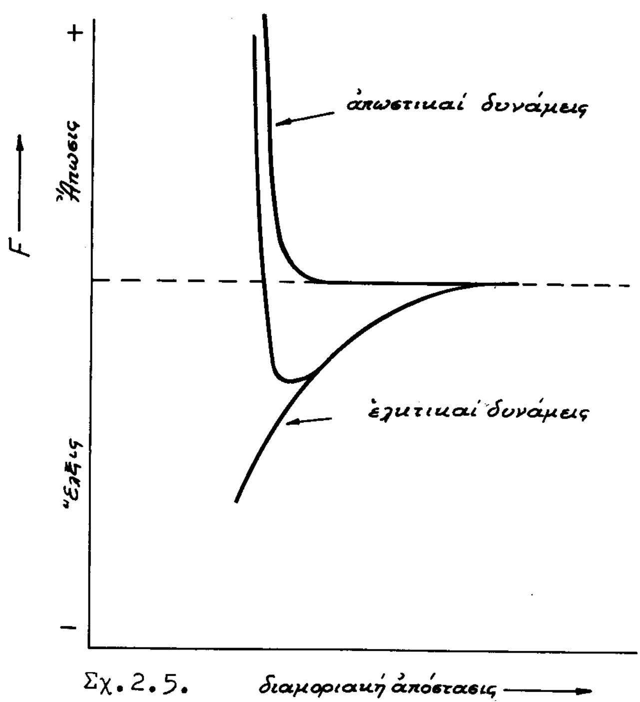
'Αλλά $c = n/V$. 'Επομένως:

$$P' \sim \frac{1}{V^2} \quad \text{ἤ} \quad P' = \frac{\alpha}{V^2} \tag{2.8}$$

'Εάν τήν σχέσιν ταύτην ἀντικαταστήσωμεν εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.7), λαμβάνομεν τήν ἐξίσωσιν Van der Waals.

2. 2. Δυναμική ἐνέργεια συναρτήσει τῶν διαμοριακῶν δυνάμεων

Τάς τροποποιήσεις, τάς ὁποίας εἰσήγαγεν ὁ Van der Waals εἰς τήν ἐξίσωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων, δυνάμεθα νά θέσωμεν ἐπί μιᾶς πλέον θεωρητικῆς βάσεως. Κατά τήν προσέγγισιν δύο σφαιρικῶν μορίων (π.χ. ἀτόμων ἀργοῦ) ὁ γενικός χαρακτήρ τῆς μεταβολῆς τῶν διαμοριακῶν δυνάμεων F συναρτήσει τῆς διαμοριακῆς ἀποστάσεως r παρέχεται ὑπό τοῦ σχήματος (2.5).



Σχ. 2.5.

Μολονότι ὁ ὁμοιοπολικός, ὁ ἰοντικός ὡς καί ὁ μεταλλικός δεσμός χρησιμοποιοῦνται διά τήν ἐξήγησιν τῶν χαρακτηριστικῶν δομῆς εἰς τήν στερεάν, ὑγράν ἤ ἀέριον φάσιν πολλῶν οὐσιῶν, ὑπάρχει ἕνας μεγάλος ἀριθμός συστημάτων τά ὁποῖα δέν χαρακτηρίζονται ἀπό τάς ὡς ἄνω κατηγορίας δεσμῶν. Δυνάμεθα νά θεωρήσωμεν ὡς χαρακτηριστικόν παράδειγμα τά ἀδρανῆ ἀέρια. Τά ἄτομα τούτων εἶναι σφαιρικῶς συμμετρικά καί δέν δύνανται νά δημιουργήσουν δεσμούς τῶν προηγουμένων κατηγοριῶν. Ἐν τούτοις ὅμως ἡ ὕπαρξις αὐτῶν εἰς ὑγράν ἤ στερεάν κατάστασιν ὁδηγεῖ εἰς τό συμπέρασμα ὅτι πρέπει νά ἐμφανίζωνται μεταξύ αὐτῶν δυνάμεις. Παρόμοιαι δυνάμεις πρέπει νά ὑπάρχουν καί μεταξύ τῶν μορίων H_2, N_2, CH_4 κλπ, τά ὁποῖα ἔχουν χρησιμοποιήσει τά διαθέσιμα ἠλεκτρόνιά των εἰς τόν σχηματισμόν τοῦ μορίου. Ἕν ἰδιαίτερον χαρακτηριστικόν τῶν δυνάμεων τούτων εἶναι ὅτι αὗται εἶναι ἀσθενεῖς. Αἱ οὐσίαι, εἰς τάς ὁποίας ἔχομεν τοιαύτας ἀσθενεῖς δυνάμεις, εἶναι συνήθως ἀέρια εἰς συνήθη θερμοκρασίαν καί τά σημεῖα ζέσεως αὐτῶν εἶναι λίαν χαμηλά. Τοῦτο ἰσχύει ἰδιαιτέρως διά τά ἀδρανῆ ἀέρια. Ἡ θερμότης ἐξαχνώσεως τοῦ Cl_2 εἶναι 5 kcal/mole ἐνῷ ἡ ἐνέργεια διασπάσεως τοῦ δεσμοῦ Cl-Cl εἶναι 57 kcal/mole. Εἶναι προφανές ὅτι αἱ δυνάμεις μεταξύ δύο μορίων Cl_2 εἶναι λίαν μικραί ἔναντι τοῦ ὁμοιοπολικοῦ δεσμοῦ ὅστις συγκρατεῖ δύο ἄτομα χλωρίου εἰς τό μόριον Cl_2.

Ἡ ὕπαρξις τῶν ἑλκτικῶν τούτων δυνάμεων διετυπώθη τό πρῶτον ὑπό τοῦ Van der Waals ὁ ὁποῖος εἰσήγαγε τόν ὅρον α/v^2 εἰς τήν καταστατικήν του ἐξίσωσιν, χαρακτηρίζονται δέ αἱ δυνάμεις αὗται ὡς δυνάμεις Van der Waals.

Δυνάμεθα νά διακρίνωμεν τρεῖς συνεισφοράς εἰς τήν διαμοριακήν ἐνέργειαν τῶν δυνάμεων ἕλξεως Van der Waals.

α) Ἐάν τά μόρια ἔχουν μόνιμον διπολικήν ροπήν (ἤτοι ὅταν δέν συμπίπτῃ τό κέντρον βάρους τοῦ θετικοῦ μέ τό τοῦ ἀρνητικοῦ φορτίου τοῦ μορίου), ἡ ἐμφάνισις τῶν δυνάμεων ἕλξεως ὀφείλεται εἰς τήν ἠλεκτροστατικήν ἀλληλεπίδρασιν τῶν δύο διπόλων. Μόρια τά ὁποῖα εἶναι ἀσύμμετρα, ὡς τό HBr, H_2O

κλπ. ἔχουν μόνιμον διπολικήν ροπήν, ἥτις γενικῶς εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀσυμμετρίας αὐτῶν. Ἡ διαμοριακή ἐνέργεια ἕλξεως δύο μορίων μέ διπολικήν ροπήν μ, διά τιμάς r μεγάλας ἐν σχέσει πρός τήν ἀπόστασιν τῶν φορτίων εἰς τό δίπολον, ὑπολογίζεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως:

$$V_{D-D}=-\frac{2\mu^4}{3kTr^6} \qquad (2.9)$$

Εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας, λόγῳ τῆς θερμικῆς κινήσεως ἡ ὁποία δρᾶ ἀνταγωνιστικῶς εἰς τόν προσανατολισμόν τῶν διπόλων, ἡ ἀλληλεπίδρασις αὐτή (πόλωσις ἐκ προσανατολισμοῦ) καθίσταται μικροτέρα.

β) Δευτέρα συνεισφορά δυνάμεων Van der Waals προκύπτει ἐκ τῆς πολώσεως ἐκ παραμορφώσεως τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ νέφους ἑνός πολικοῦ μορίου ὑπό γειτονικοῦ διπόλου. Ἡ ἐπαγωγική αὕτη ἐπίδρασις, προστιθεμένη εἰς τήν πρώτην, ὁδηγεῖ εἰς μικράν αὔξησιν τῆς ἕλξεως καί χαρακτηρίζεται ὡς ἐπαγωγική διπολική ἐπίδρασις. Διά ζεῦγος μορίων διπολικῆς ροπῆς μ καί πολωσίμου α, ἡ ἐπαγωγική διπολική ἐνέργεια ἕλξεως εἶναι:

$$V_{ind}=-\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \qquad (2.10)$$

γ) Μολονότι αἱ δύο προηγούμεναι ἀλληλεπιδράσεις ἐμφανίζονται μεταξύ πολικῶν μορίων, ἐν τούτοις δέν εἶναι καί αἱ μοναδικαί. Ὅλα τά μόρια, περιλαμβανομένων καί τῶν μή πολικῶν μορίων, ἕλκονται μεταξύ των. Ἡ ὑγρά ἐπί παραδείγματι κατάστασις ἀποτελεῖ γενικόν φαινόμενον. Οὐδεμία ἐκ τῶν ἀλληλεπιδράσεων τούτων δύναται νά ἐξηγήσῃ τήν στερεάν ἤ ὑγράν κατάστασιν τῶν ἀδρανῶν ἀερίων, τοῦ H_2, N_2, CH_4 κλπ. μή πολικῶν μορίων. Οὐδείς συνδυασμός τῶν ἐξισώσεων τῶν δύο προηγουμένων ἀλληλεπιδράσεων δίδει ἀποτελέσματα σύμφωνα μέ τό πείραμα.

Ἡ ἑρμηνεία τῆς προελεύσεως τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων μεταξύ τοιούτων μορίων ἐδόθη ὑπό τοῦ London. Θεωρήσωμεν διά τήν

ἁπλότητα ἕν ἄτομον ἀργοῦ. Μολονότι ἡ ἠλεκτρονιακή κατανομή περί τόν πυρῆνα εἰς τοιαῦτα ἄτομα εἶναι σφαιρική, ἐν τούτοις ἡ τοιαύτη κατανομή τῶν ἠλεκτρονίων ἀποτελεῖ χρονικῶς μέσην κατανομήν. Συνεπῶς εἶναι δυνατόν στιγμιαίως, λόγῳ τῆς κινήσεως τῶν ἠλεκτρονίων, τό κέντρον βάρους τοῦ θετικοῦ φορτίου νά μή συμπίπτῃ μέ τό τοῦ ἀρνητικοῦ φορτίου. Δημιουργεῖται οὕτως ἕν πρόσκαιρον δίπολον. Ὁ προσανατολισμός τοῦ ἀνύσματος τῆς διπολικῆς ροπῆς μεταβάλλεται σταθερῶς μέ τήν κίνησιν τῶν ἠλεκτρονίων, ἀλλ'ἡ μέση τιμή τῆς διπολικῆς ροπῆς εἶναι μηδενική. Τό δημιουργηθέν ὅμως πρόσκαιρον δίπολον ἐπιδρᾷ ἐπί ἑνός γειτονικοῦ ἀτόμου καί προκαλεῖ πόλωσιν ἐξ ἐπαγωγῆς.
Ἐντός τοῦ δημιουργουμένου πεδίου τά δίπολα ταῦτα προσανατολίζονται κατά τρόπον ὁδηγοῦντα εἰς τήν ἐμφάνισιν ἑλκτικῶν δυνάμεων ἐκ πολώσεως. Ἡ διαμοριακή ἐνέργεια λόγῳ τῶν δυνάμεων τούτων, καλουμένων δυνάμεων London, δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$V_L=-\frac{3h\nu_o\alpha^2}{4r^6}=-\frac{3I\alpha^2}{4r^6} \qquad (2.11)$$

ὅπου $I=h\nu_o$ ἡ ἐνέργεια ἰονισμοῦ τοῦ ἀτόμου ἤ μορίου καί α τό πολώσιμον αὐτοῦ.
Τοιαύτη ἀλληλεπίδρασις ἐμφανίζεται μεταξύ ὅλων τῶν μορίων, ἀνεξαρτήτως ἐάν πρόκειται περί μορίων μέ μόνιμον ἤ μή διπολικήν ροπήν.
Συνεπῶς ἡ ὁλική διαμοριακή ἐνέργεια λόγῳ τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων Van der Waals δύναται νά δοθῇ ὑπό τοῦ τύπου:

$$V(r)=-\frac{2\mu^4}{3kTr^6}-\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}-\frac{3\alpha^2h\nu_o}{4r^6} \qquad (2.12)$$

ὅστις συμφωνεῖ μέ τά πειραματικά ἀποτελέσματα. Διά τά συμμετρικά ἄτομα ἤ μόρια ἔχομεν μόνον τόν τελευταῖον ὅρον.
Ὅσον περισσότερον πολικά εἶναι τά μόρια, τόσον σημαντικώτερος καθίσταται ὁ πρῶτος ἐκ τῶν δύο ὅρων. Ἐπί παραδείγματι, διά τά μόρια Ar, HCl, H_2O εἰς $r=5\,\mathring{A}$, $T=298^oK$ ἔχομεν:

Ar $V(r)\left[10^{15}\ (\text{erg/molecule})\right] = 0.00+0.00+2.90=2.90$

HCl $V(r) = 1.20+0.36+7.80=9.36$

H_2O $V(r) = 11.90+0.65+2.60=15.15$

Ἡ διαμοριακή ἐνέργεια ἕλξεως κατά τήν ἐξίσωσιν (2.12), εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς ἕκτης δυνάμεως τῆς ἀποστάσεως καί δύναται νά λάβῃ τήν μορφήν:

$$V(r) = -\frac{A}{r^6} \tag{2.13}$$

ὅπου A σταθερά ἀναλογίας ἔχουσα διάφορον τιμήν διά διάφορα εἴδη μορίων. Ἡ δύναμις ἕλξεως εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς ἑβδόμης δυνάμεως τῆς διαμοριακῆς ἀποστάσεως r ἤτοι:

$$F_\alpha = -\frac{K}{r^7} \tag{2.14}$$

ὅπου K εἶναι θετική σταθερά.

Εἰς περίπτωσιν σφαιρικῶν μορίων ἡ τιμή τῆς K ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἐνεργείας ἰονισμοῦ καί τοῦ πολωσίμου τῶν μορίων. Τό πρόσημον - τίθεται διότι ἡ ἑλκτική δύναμις λαμβάνεται κατά συνθήκην ὡς ἀρνητική.

Ἡ ἐμφάνισις τῶν ἀπωστικῶν δυνάμεων ὀφείλεται εἰς τήν, λόγῳ προσεγγίσεως, ἐπικάλυψιν τῶν ἠλεκτρονιακῶν νεφῶν. Ἡ ἐξάρτησις τῶν ἀπωστικῶν δυνάμεων ἐκ τῆς διαμοριακῆς ἀποστάσεως παρέχεται ὑπό τῆς σχέσεως τοῦ Lennard-Jones:

$$F_r = \frac{L}{r^n} \tag{2.15}$$

ὅπου L καί n ἐμπειρικαί σταθεραί. Ἐφ' ὅσον εἰς μικράς ἀποστάσεις ὑπερισχύουν αἱ ἀπωστικαί δυνάμεις, ἕπεται ὅτι ἡ τιμή τοῦ ἐκθέτου n πρέπει νά εἶναι μεγαλυτέρα τοῦ 7 τῆς ἐξισώσεως (2.14). Ἡ τιμή τοῦ n κεῖται μεταξύ 13 καί 15, διά σφαιρικά δέ μόρια εἶναι 13.

Κατά συνέπειαν ἡ ἐξάρτησις τῶν διαμοριακῶν δυνάμεων μεταξύ σφαιρικῶν μορίων ἐκ τῆς ἀποστάσεως r θά εἶναι:

$$F = F_r + F_\alpha = \frac{L}{r^{13}} - \frac{K}{r^7} \tag{2.16}$$

Ἡ μεταβολή τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας V(r) κατά τήν μεταβολήν τῆς διαμοριακῆς ἀποστάσεως κατά dr εἶναι:

$$dV(r) = -\,F dr$$

Ἑπομένως:

$$V(r) = -\int_{\infty}^{r}\left(\frac{L}{r^{13}} - \frac{K}{r^{7}}\right)dr = \frac{L}{12r^{12}} - \frac{K}{6r^{6}}$$

Ἡ προηγουμένη σχέσις δύναται νά γραφῆ:

$$V(r) = \frac{k_r}{r^{12}} - \frac{k_\alpha}{r^{6}} \qquad (2.17)$$

ὅπου k_α καί k_r ἐμπειρικαί παράμετροι χαρακτηριστικαί τοῦ ζεύγους τῶν μορίων. Τό δυναμικόν τό παρεχόμενον ὑπό τῆς ἐξισώσεως (2.17) καλεῖται "δυναμικόν Lennard-Jones" ἤ "δυναμικόν 12-6".

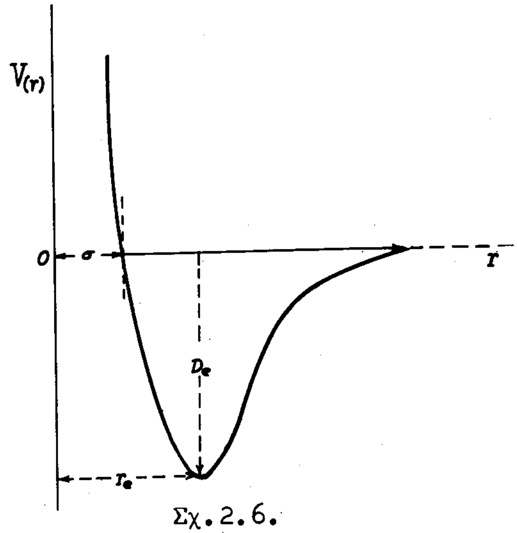
Διά $r = \infty$ ἔχομεν $V_\infty = 0$.

2. 3. Δυναμική ἐνέργεια καί ἐνέργεια διασπάσεως ζεύγους μορίων

Ἡ ἐξίσωσις (2.17) δύναται νά γραφῆ ὑπό τήν γενικήν μορφήν:

$$V(r) = k_r r^{-n} - k_\alpha r^{-m} \qquad (2.18)$$

Τό σχῆμα (2.6) ἀποδίδει τήν τοιαύτην σχέσιν.



Σχ. 2.6.

Ὅταν ἡ ἐνέργεια τοῦ ζεύγους τῶν μορίων κεῖται εἰς τό ἐλάχιστον τῆς καμπύλης, τότε αἱ μεταξύ τῶν μορίων δυνάμεις ἕλξεως καί ἀπώσεως ἐξισοῦνται, ἤτοι $F(r_e)=0$. Ἑπομένως θά ἔχωμεν:

$$\left(\frac{dV(r)}{dr}\right)_{r=r_e} = -k_r n r_e^{-(n+1)} + k_\alpha m r_e^{-(m+1)} = 0 \qquad (2.19)$$

ὅπου r_e ἡ ἀπόστασις ἰσορροπίας, ἀντιστοιχοῦσα εἰς τό ἐλάχιστον τῆς καμπύλης.

Συνεπῶς ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.19) δι'ἁπλοῦ ὑπολογισμοῦ προκύπτει ὅτι:

$$r_e^{n-m} = \frac{nk_r}{mk_\alpha} \qquad (2.20)$$

καί ἄρα:

$$k_r = \frac{m}{n} k_\alpha r_e^{n-m} \qquad (2.21)$$

Ἡ ἐμφάνισις τοῦ ἐλαχίστου εἶναι δυνατή διά $n>m$.

Ἡ συνθήκη $\left(d^2V(r)/dr^2\right)_{r=r_e} > 0$, ἤτοι

$$n(n+1)k_r r_e^{-(n+2)} - m(m+1)k_\alpha r_e^{-(m+2)} > 0$$

βάσει τῆς ἐξισώσεως (2.20), δίδει $n>m$.

Δι'ἀντικαταστάσεως τῆς τιμῆς k_r τῆς ἐξισώσεως (2.21) εἰς τήν (2.18) προκύπτει ὅτι ἡ ἐνέργεια V_e, ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τό ἐλάχιστον τῆς καμπύλης, εἶναι:

$$V_e = \frac{m}{n} k_\alpha r_e^{n-m-n} - k_\alpha r_e^{-m}$$

$$= k_\alpha r_e^{-m}\left(\frac{m}{n} - 1\right) \qquad (2.22)$$

Καθ'ὅμοιον τρόπον εὑρίσκομεν:

$$V_e = k_r r_e^{-n}\left(1 - \frac{n}{m}\right) \qquad (2.23)$$

Ἄρα:

$$k_r = V_e r_e^{n}\left(\frac{m}{m-n}\right) \qquad (2.24)$$

καί :

$$k_\alpha = V_e r_e^{m}\left(\frac{n}{m-n}\right) \qquad (2.25)$$

Δυνάμεθα συνεπῶς νά γράφωμεν τήν ἐξίσωσιν (2.18) ὡς ἑξῆς:

$$V(r) = V_e\left(\frac{m}{m-n}\right)\left(\frac{r_e}{r}\right)^n - V_e\left(\frac{n}{m-n}\right)\left(\frac{r_e}{r}\right)^m$$

$$= V_e \frac{1}{m-n}\left[m\left(\frac{r_e}{r}\right)^n - n\left(\frac{r_e}{r}\right)^m \right] \qquad (2.26)$$

'Η ἐνέργεια διασπάσεως τοῦ ζεύγους εἶναι:

$$D_e = V_\infty - V_e = - V_e$$

Διά $V(r)= 0$, ὅτε $r = \sigma$ (σχ.2.6), ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.26)ἔχομεν:

$$m\left(\frac{r_e}{\sigma}\right)^n = n\left(\frac{r_e}{\sigma}\right)^m \qquad (2.27)$$

'Εκ τῆς ἐξισώσεως (2.27) προκύπτει εὐκόλως ὅτι:

$$\frac{\sigma}{r_e} = \left(\frac{m}{n}\right)^{1/n-m} \quad \text{καί} \quad r_e = \sigma\left(\frac{n}{m}\right)^{1/n-m} \qquad (2.28)$$

'Αντικαθιστῶντες τήν τιμήν ταύτην τοῦ r_e καί τήν $V_e=-D_e$ εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.26) λαμβάνομεν:

$$V(r) = D_e \frac{1}{n-m}\left[m\left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{n}{n-m}}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - n\left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right] \qquad (2.29)$$

'Επειδή:

$$m\left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{n}{n-m}} = \left(\frac{n^n}{m^m}\right)^{\frac{1}{n-m}} \qquad (2.30)$$

καί

$$n\left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} = \left(\frac{n^n}{m^m}\right)^{\frac{1}{n-m}} \qquad (2.31)$$

ἀντικαθιστῶντες τάς ἐξισώσεις (2.30) καί (2.31) εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.29) λαμβάνομεν:

$$V(r) = D_e \frac{1}{n-m}\left(\frac{n^n}{m^m}\right)^{\frac{1}{n-m}}\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right] \qquad (2.32)$$

'Εάν θέσωμεν $n = 12$, $m = 6$ ἔχομεν:

$$\left(\frac{n^n}{m^m}\right)^{\frac{1}{n-m}} = \left(\frac{12^{12}}{6^6}\right)^{\frac{1}{6}} = 24$$

καί ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (2.32) λαμβάνει τήν μορφήν:

$$V(r)=4D_e\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad (2.33)$$

Εἰς τήν ἐξίσωσιν αὐτήν αἱ δύο παράμετροι εἶναι: D_e, τό βάθος τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας εἰς τό ἐλάχιστον τῆς καμπύλης, καί σ, ἡ ἀπόστασις εἰς τήν ὁποίαν ἡ δυναμική ἐνέργεια εἶναι μηδέν, ὡς ἐμφαίνεται καί εἰς τό σχῆμα (2.6). Προκειμένου περί μή σφαιρικῶν συμμετρικῶν μορίων ὡς π.χ. βενζολίου, ἡ δυναμική ἐνέργεια ἐξαρτᾶται, ἐπί πλέον, καί ἐκ τοῦ σχετικοῦ προσανατολισμοῦ τῶν δύο μορίων καί ἡ δυναμική συνάρτησις παρέχεται ὑπό πλέον περίπλοκον μορφήν. Εἰς πολικά μόρια, ὡς π.χ. H_2O, θά ἔχωμεν ἐπί πλέον δυνάμεις λόγῳ τοῦ σχηματισμοῦ ἠλεκτρικῶν διπόλων, αἱ ὁποῖαι πρέπει νά ληφθοῦν ὑπ'ὄψιν εἰς τήν κατάστρωσιν τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως. 'Εφ' ὅσον ἡ ἐνέργεια διασπάσεως εἶναι:

$$D_e = V_\infty - V_e = -V_e \qquad (2.34)$$

ἡ ἐπί πλέον δυναμική ἐνέργεια, ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τήν ἀπόστασιν r ἔναντι τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς τήν ἀπόστασιν ἰσορροπίας, θά εἶναι:

$$W = V(r) - V_e \qquad (2.35)$$

Λαμβάνοντες ὑπ'ὄψιν τήν ἐξίσωσιν (2.26) ἔχομεν:

$$\frac{V(r)}{V_e} - 1 = \frac{1}{m-n}\left[m\left(\frac{r_e}{r}\right)^{n} - n\left(\frac{r_e}{r}\right)^{m}\right] - 1$$

καί ἄρα:

$$V(r) - V_e = \frac{V_e}{m-n}\left\{n\left[1-\left(\frac{r_e}{r}\right)^{m}\right] - m\left[1-\left(\frac{r_e}{r}\right)^{n}\right]\right\} \qquad (2.36)$$

Διά νά ἴδωμεν πῶς μεταβάλλεται ἡ ἐνέργεια $W=V(r)-V_e$ κατά μίαν μικράν μετατόπισιν ἀπό τήν θέσιν ἰσορροπίας, ἄς θέσωμεν:

$$V_e = -D_e \quad \text{καί} \quad x = \frac{r-r_e}{r_e} \qquad (2.37)$$

ὅτε $$\frac{r_e}{r}=\frac{1}{1+x}$$

Ἄρα ἐκ τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως ἔχομεν:

$$W=\frac{D_e}{n-m}\left\{n\left[1-(1+x)^{-m}\right]-m\left[1-(1+x)^{-n}\right]\right\} \qquad (2.38)$$

Ἀναπτύσσοντες τούς ὅρους $(1+x)^{-m}$ καί $(1+x)^{-n}$ εἰς σειράς ἔχομεν:

$$(1+x)^{-m}=1-mx+\frac{m(m+1)}{2}x^2-\ldots \qquad (2.39)$$

$$(1+x)^{-n}=1-nx+\frac{n(n+1)}{2}x^2-\ldots \qquad (2.40)$$

Ἀντικαθιστῶντες εἰς τήν προηγουμένην ἐξίσωσιν τάς τιμάς ταύτας λαμβάνομεν:

$$W=\frac{D_e}{n-m}\left[n\left(mx-\frac{m(m+1)}{2}x^2\right)-m\left(nx-\frac{n(n+1)}{2}x^2\right)\right]$$

$$=\frac{D_e}{n-m}\left\{nmx^2\left[\frac{(n+1)}{2}-\frac{(m+1)}{2}\right]\right\}$$

$$=\frac{1}{2}nmD_e x^2=\frac{1}{2}\frac{nmD_e}{r_e^2}(r-r_e)^2 \qquad (2.41)$$

Ἑπομένως ἡ δυναμική ἐνέργεια μετατοπίσεως W εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς μετατοπίσεως. Ἄρα δυνάμεθα νά εἴπωμεν ὅτι ἡ κίνησις εἶναι ἁρμονική. Ἄν συγκρίνωμεν τήν ἐξίσωσιν ταύτην μέ τήν ἐξίσωσιν Hooke:

$$W=\frac{1}{2}K(r-r_e)^2 \qquad (2.42)$$

ὅπου K ἡ σταθερά δυνάμεως, προκύπτει ὅτι:

$$K=\frac{nmD_e}{r_e^2} \qquad (2.43)$$

δεδομένου δέ ὅτι:

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

θά εἶναι:

$$\nu=\frac{1}{2\pi r_e}\sqrt{\frac{nmD_e}{\mu}} \qquad (2.44)$$

ὅπου μ ἡ ἀνηγμένη μᾶζα .

'Εάν θεωρήσωμεν τό x ώς πολύ μικρόν, δυνάμεθα νά θέσωμεν:

$$(1+x)^{-m} \approx e^{-mx}$$

ότε ή έξίσωσις (2.38) γράφεται:

$$W = \frac{D_e}{n-m}\left[n\left(1-e^{-mx}\right)-m\left(1-e^{-nx}\right)\right] \tag{2.45}$$

Διά $x = \infty$, $W = D_e$. Είς τήν ειδικήν περίπτωσιν καθ'ήν $n/m = 2$ θά έχωμεν τήν έξίσωσιν:

$$W=D_e\left[1-2e^{-mx}+e^{-2mx}\right]=D_e\left[1-e^{-mx}\right]^2=D_e\left[1-e^{-m(r-r_e)/r_e}\right]^2 \tag{2.46}$$

ή όποία είναι παρομοία τής έξισώσεως τοῦ Morse:

$$W=D_e\left[1-e^{-\beta(r-r_e)}\right]^2 \tag{2.47}$$

διά $\beta = m/r_e$.

'Η έξίσωσις τοῦ Morse άναφέρεται είς τήν δυναμικήν συνάρτησιν τοῦ ζεύγους άτόμων ένός διατομικοῦ μορίου. 'Η σταθερά β είναι άντιστρόφως άνάλογος τῆς $r-r_e$. Όσον μεγαλυτέρα είναι ή τιμή τῆς β τόσον ή καμπύλη γίνεται όξυτέρα είς τήν περιοχήν τοῦ έλαχίστου.

2. 4. 'Ανάπτυξις τῆς έξισώσεως Van der Waals

'Εκ τῆς έξισώσεως Van der Waals:

$$\left(P+\frac{\alpha}{v^2}\right)\left(v-b\right)=RT$$

έχομεν:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v^2} \tag{2.48}$$

είτε:

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{v-b} - \frac{\alpha}{RTv^2}$$

καί άρα:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{\alpha}{RTv} = \frac{1}{1-\frac{b}{v}} - \frac{\alpha}{RTv} \tag{2.49}$$

Είς χαμηλάς πιέσεις b/v είναι πολύ μικρόν έναντι τῆς μονάδος.

Ἑπομένως:

$$\frac{1}{1-b/v} \approx 1+\frac{b}{v}+\left(\frac{b}{v}\right)^2+\left(\frac{b}{v}\right)^3+\ldots \qquad (2.50)$$

Ἤτοι:

$$Z = 1+\frac{b}{v}+\left(\frac{b}{v}\right)^2+\left(\frac{b}{v}\right)^3-\frac{\alpha}{RTv}$$

$$= 1+\left(b-\frac{\alpha}{RT}\right)\frac{1}{v}+\left(\frac{b}{v}\right)^2+\left(\frac{b}{v}\right)^3+\ldots \qquad (2.51)$$

Θέτοντες κατά προσέγγισιν $v=RT/P$ εὑρίσκομεν:

$$Z = 1+\left(b-\frac{\alpha}{RT}\right)\frac{P}{RT}+\left(\frac{b}{RT}\right)^2 P^2+\ldots \qquad (2.52)$$

Διά παραγωγίσεως ὡς πρός P, ὑπό T=σταθ., εὑρίσκομεν:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(b-\frac{\alpha}{RT}\right)+2P\left(\frac{b}{RT}\right)^2+\ldots \qquad (2.53)$$

Διά $P \to 0$,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(b-\frac{\alpha}{RT}\right) \qquad (2.54)$$

ἤτοι ἔχομεν τήν ἀρχικήν κλίσιν τῆς καμπύλης $Z = f(P)$.

Ἐάν $b>\alpha/RT$, ἡ κλίσις εἶναι θετική, ὅπερ ὑποδηλοῖ ὅτι σημασίαν εἰς τήν συμπεριφοράν τοῦ ἀερίου ἔχει κυρίως τό μέγεθος τῶν μορίων (περίπτωσις H_2). Ἐάν $b<\alpha/RT$, τότε ἡ κλίσις τῆς καμπύλης εἶναι ἀρνητική καί αἱ ἑλκτικαί δυνάμεις καθορίζουν τήν συμπεριφοράν τοῦ ἀερίου (περίπτωσις CH_4 κλπ.) (σχ.2.1, 2.2). Οὕτως ἡ ἐξίσωσις Van der Waals ἡ ὁποία περιέχει ἀμφοτέρας τάς ἐπιδράσεις (μέγεθος μορίων, ἑλκτικαί δυνάμεις) δύναται νά ἐξηγήσῃ τήν θετικήν ἤ ἀρνητικήν κλίσιν τῆς καμπύλης $Z=f(P)$.

Ἡ θερμοκρασία T_B ἑνός ἀερίου εἰς τήν ὁποίαν ἡ ἀρχική κλίσις $(\partial Z/\partial P)_T$ ἰσοῦται πρός μηδέν, καλεῖται θερμοκρασία Boyle. Εἶναι δηλαδή:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,\,P\to 0} = \frac{1}{RT}\left(b-\frac{\alpha}{RT}\right)=0$$

καί ἄρα:

$$T_B = \frac{\alpha}{Rb} \qquad (2.55)$$

Εἰς τήν θερμοκρασίαν Boyle ἡ καμπύλη $Z = f(P)$ εἶναι ἐφαπτομένη τῆς καμπύλης τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου καί αὐξάνει βραδέως ὑπεράνω αὐτῆς. Εἰς τήν T_B τό πραγματικόν ἀέριον συμπεριφέρεται ἰδανικῶς εἰς σχετικῶς εὐρεῖαν περιοχήν πιέσεων, καθ' ὅσον αἱ δύο ἀναφερθεῖσαι ἐπιδράσεις (μέγεθος μορίων, ἑλκτικαί δυνάμεις) ἀντισταθμίζονται. Διά τό H_2 $T_B = -156^oC$ καί συνεπῶς εἰς τήν θερμοκρασίαν δωματίου εὑρισκόμεθα ἤδη ὑπεράνω τῆς T_B, δικαιολογουμένης τῆς θετικῆς κλίσεως τῆς καμπύλης $Z = f(P)$.

Διά τό CH_4 κλπ. ἡ θερμοκρασία Boyle εἶναι πολύ ὑψηλοτέρα τῆς θερμοκρασίας δωματίου καί ὡς ἐκ τούτου δικαιολογεῖται ἡ ἀρνητική κλίσις.

2. 5. Καμπύλαι Van der Waals

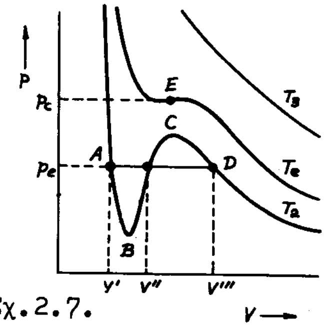
Ἐκ τοῦ πειράματος διαπιστοῦται ὅτι αἱ σταθεραί α καί b τῆς ἐξισώσεως Van der Waals εἰς τήν πραγματικότητα δέν εἶναι σταθεραί, καθ' ὅσον αἱ τιμαί των ἐξαρτῶνται ἀπό τήν θερμοκρασίαν καί ἀπό τήν πίεσιν. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως Van der Waals προκύπτει ὅτι:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \qquad (2.56)$$

Δηλαδή ἡ ἐξίσωσις Van der Waals δεικνύει ὅτι ἡ πίεσις τῶν πραγματικῶν ἀερίων, ὑπό σταθερόν ὄγκον, ἐξαρτᾶται εὐθυγράμμως ἀπό τήν θερμοκρασίαν, ὡς συμβαίνει καί εἰς τά ἰδανικά ἀέρια. Ἀντιθέτως ἡ ἐξάρτησις τοῦ ὄγκου, ὑπό σταθεράν πίεσιν, ἀπό τήν θερμοκρασίαν δέν εἶναι εὐθύγραμμος, ὡς συμβαίνει εἰς τήν περίπτωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων. Ἡ ἐξίσωσις Van der Waals εἶναι τρίτου βαθμοῦ ὡς πρός τόν ὄγκον v:

$$v^3 - \left(b+\frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{\alpha}{P}v - \frac{\alpha b}{P} = 0 \qquad (2.57)$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει ὅτι, εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν καί πίεσιν, ἀντιστοιχοῦν τρεῖς διάφοροι τιμαί ὄγκου. Εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας καί μικράς πιέσεις (ὅτε $b \ll v$, $\alpha/v^2 \ll P$) ἔχομεν μίαν ρίζαν πραγματικήν καί ἡ ἐξίσωσις Van der Waals προσεγγίζει τήν ἐξίσωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων. Εἰς ἐπαρκῶς χαμηλάς θερμοκρασίας καί αἱ τρεῖς ρίζαι εἶναι πραγματικαί καί αἱ ὑπολογιζόμεναι ἰσόθερμοι ἔχουν τήν μορφήν τοῦ σχήματος (2.7).



Σχ.2.7.

Εἰς τήν περιοχήν ταύτην ὁ ὄγκος δέν εἶναι μονότιμος συνάρτησις τῆς πιέσεως. Ὁ συντελεστής πιέσεως:

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (2.58)$$

διά τά ἰδανικά ἀέρια εἶναι 1/T. Διά τά πραγματικά ἀέρια, βάσει τῆς ἐξισώσεως (2.56), εὑρίσκομεν:

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P}\,\frac{R}{v-b} \qquad (2.59)$$

Θέτοντες:

$$v-b = \frac{RT}{P+\frac{\alpha}{v^2}}$$

λαμβάνομεν:

$$\beta = \frac{1}{T}\left(1+\frac{\alpha}{Pv^2}\right) \qquad (2.60)$$

ἤτοι ὁ συντελεστής β εἰς τά πραγματικά ἀέρια εἶναι μεγαλύτερος τοῦ συντελεστοῦ β τῶν ἰδανικῶν ἀερίων.

2. 6. Ἐξισώσεις Virial

Ἡ ἐξίσωσις Van der Waals δέν εἶναι ἡ μόνη καταστατική ἐξίσωσις, πέραν τῆς ἐξισώσεως τῶν τελείων ἀερίων, ἡ ὁποία συνδέει τά πειραματικά δεδομένα P-V-T. Ἐκ τῶν διαφόρων καταστατικῶν ἐξισώσεων θά ἀναφέρωμεν τάς ἐξισώσεις Virial.
Εἰς μίαν ἐξίσωσιν Virial τό γινόμενον PV ἐκφράζεται ὑπό μορφήν σειρᾶς δυνάμεων τῆς πιέσεως ἤ ὄγκου εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν, δηλαδή:

$$Pv=f(P)=RT+B'P+C'P^2+D'P^3+\ldots \tag{2.61}$$

ὅπου αἱ σταθεραί B΄,C΄,D΄.. τῆς ἐξισώσεως ἐξαρτῶνται μόνον ἀπό τήν θερμοκρασίαν. Αἱ σταθεραί αὗται ὀνομάζονται συντελεσταί Virial καί προσδιορίζονται πειραματικῶς. Ὁ B΄ καλεῖται δεύτερος συντελεστής Virial, ὁ C΄ τρίτος συντελεστής Virial κ.ο.κ.

Συνήθως διά πιέσεις μικροτέρας τῶν 50 ἀτμοσφαιρῶν λαμβάνομεν τούς δύο πρώτους ὅρους:

$$Pv = RT + B'P \tag{2.62}$$

Ἀνάλογοι μορφαί τῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων Virial εἶναι καί αἱ κάτωθι:

$$\frac{PV}{nRT} = 1+B'P+C'P^2+D'P^3+\ldots$$

καί

$$\frac{PV}{nRT} = 1+B\left(\frac{n}{V}\right)+C\left(\frac{n}{V}\right)^2+D\left(\frac{n}{V}\right)^3+\ldots \tag{2.63}$$

προταθεῖσαι ὑπό τῶν Kamerlingh Onnes καί Keeson. Οἱ συντελεσταί οὗτοι εἶναι διάφοροι τῶν συντελεστῶν τῶν προηγουμένων ἐξισώσεων. Εἰς τάς ἐξισώσεις (2.61) καί (2.62) ὁ πρῶτος συντελεστής Virial εἶναι προφανῶς A΄= RT. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.61) προκύπτει ὅτι ὁ δεύτερος συντελεστής Virial, B΄, δίδει τήν ὁριακήν κλίσιν τῆς καμπύλης Pv=f(P):

$$\left(\frac{\partial Pv}{\partial P}\right)_{T\atop P\to 0} = B' \tag{2.64}$$

Διά διαφόρους θερμοκρασίας λαμβάνομεν διαφόρους τιμάς ὁριακῆς κλίσεως. Δι᾽αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας, ἡ ὁριακή κλίσις ἐλαττοῦται διά νά μηδενισθῇ εἰς μίαν ὡρισμένην θερμοκρασίαν, τήν θερμοκρασίαν Boyle. Εἰς τήν θερμοκρασίαν αὐτήν ἰσχύει

$Pv=RT_B$. 'Εκ τῆς ἐξισώσεως Van der Waals, λαμβάνομεν:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v^2}$$

Πολλαπλασιάζοντες ἐπί v ἔχομεν:

$$Pv = \frac{RT}{1-\frac{b}{v}} - \frac{\alpha}{v} = RT\left(\frac{1}{1-\frac{b}{v}} - \frac{\alpha}{RTv}\right) \qquad (2.65)$$

Διά μή ὑψηλάς πιέσεις ἰσχύει v>>b καί συνεπῶς δυνάμεθα κατά προσέγγισιν νά γράφωμεν:

$$\frac{1}{1-\frac{b}{v}} \approx 1 + \frac{b}{v} \qquad (2.66)$$

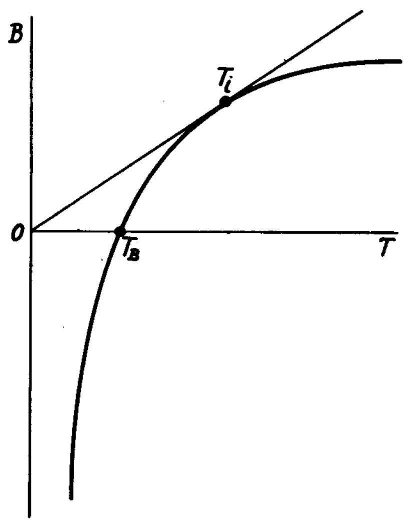
'Επομένως ἡ ἐξίσωσις (2.65) γράφεται:

$$Pv=RT\left(1+\frac{b}{v} - \frac{\alpha}{RTv}\right)=RT\left[1+\left(b-\frac{\alpha}{RT}\right)\frac{1}{v}\right] \qquad (2.67)$$

Συγκρίνοντες τήν ἐξίσωσιν ταύτην πρός τήν ἐξίσωσιν Virial (2.63) λαμβάνομεν:

$$B = b - \frac{\alpha}{RT} \qquad (2.68)$$

Εἰς τήν θερμοκρασίαν T_B ὁ συντελεστής Virial, B, ἔχει τιμήν μηδενικήν. Κάτωθεν τῆς θερμοκρασίας αὐτῆς ἔχει ἀρνητικάς τιμάς, ἄνωθεν αὐτῆς θετικάς (σχ.2.8).



Σχ.2.8.

Αἱ διαστάσεις τοῦ Β (δευτέρου συντελεστοῦ Virial)εἶναι cm^3/mole ἀλλά δέν παριστᾶ οὗτος ὄγκον μορίων, δεδομένου ὅτι λαμβάνει ἀρνητικάς τιμάς ὡς καί τήν τιμήν μηδέν. Εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας φθάνει μέχρις ἑνός μεγίστου καί μετά ταῦτα ἐλαττοῦται ἐλαφρῶς (μέ αὔξησιν τῆς Τ), διότι τά ταχέα μόρια εἰσέρχονται περισσότερον εἰς τό πεδίον τῶν ἀπωστικῶν δυνάμεων. Ἐφ'ὅσον δηλαδή τό Β εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας, συνάγεται ὅτι τό ὑπόδειγμα τῶν μορίων, ὡς "σκληρῶν σφαιρῶν", δέν ἰσχύει καλῶς εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας (σχ.2.15).

2. 7. Θεώρημα Virial

Θά ἀσχοληθῶμεν τώρα μέ τό θεώρημα Virial τοῦ Clausius τό ὁποῖον μᾶς ἐπιτρέπει νά καθορίσωμεν τήν μέσην τιμήν τοῦ γινομένου τῆς ἀσκουμένης ἐπί τινος μορίου δυνάμεως καί τῆς συντεταγμένης θέσεως τοῦ μορίου τούτου. Ἔστω ὅτι μόριον μάζης m, τοῦ ὁποίου ἡ θέσις καθορίζεται ἀπό τάς καρτεσιανάς συντεταγμένας τοῦ κέντρου βάρους τοῦ μορίου x,y,z, ἔχει συνιστώσας ταχύτητος $\dot{x}=u$, $\dot{y}=\upsilon$, $\dot{z}=w$. Ἐπί τοῦ μορίου τούτου ἐπιδρᾶ δύναμις μέ συνιστώσας X,Y,Z. Ἡ ἐξίσωσις τῆς κινήσεως κατά τήν διεύθυνσιν x εἶναι:

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=X \tag{2.69}$$

καθ'ὅσον ἰσχύει: δύναμις=μᾶζα · ἐπιτάχυνσις, εἶναι δέ $\frac{dx}{dt} = \dot{x} = u$, $\frac{dy}{dt} = \dot{y}=\upsilon$, $\frac{dz}{dt}= \dot{z}=w$

Ὁμοίως ἔχομεν:

$$Y = m\frac{d^2y}{dt^2}\ , \quad Z = m\frac{d^2z}{dt^2}$$

Πολλαπλασιάζομεν ἀμφοτέρας τάς πλευράς τῆς πρώτης ἐξισώσεως ἐπί x, τῆς δευτέρας ἐπί y καί τῆς τρίτης ἐπί z. Προσθέτοντες τάς τρεῖς ἐξισώσεις λαμβάνομεν:

$$Xx + Yy + Zz = m\left(x\frac{d^2x}{dt^2} + y\frac{d^2y}{dt^2} + z\frac{d^2z}{dt^2}\right) \tag{2.70}$$

Δοθέντος ὅτι:

$$\frac{d}{dt}\left(x\,\frac{dx}{dt}\right) = x\,\frac{d^2x}{dt^2} + \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

καί ἄρα
$$x\,\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d}{dt}\left(x\,\frac{dx}{dt}\right) - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

ἄν ἀντικαταστήσωμεν τήν σχέσιν αὐτήν, ὡς καί τάς ἀντιστοίχους τοιαύτας ὡς πρός y,z, είς τήν ἐξίσωσιν (2.70), λαμβάνομεν:

$$Xx+Yy+Zz = m\,\frac{d}{dt}\left(x\,\frac{dx}{dt} + y\,\frac{dy}{dt} + z\,\frac{dz}{dt}\right) - m\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right]$$

'Αλλά:
$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 = u^2 + \upsilon^2 + w^2 = c^2$$

"Αρα

$$Xx+Yy+Zz = \frac{d}{dt}\left(mx\,\frac{dx}{dt} + my\,\frac{dy}{dt} + mz\,\frac{dz}{dt}\right) - mc^2$$

$$= \frac{d}{dt}(xP_x+yP_y+zP_z) - mc^2 \qquad (2.71)$$

Δι'ἕν σύνολον N μορίων ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις γράφεται

$$\sum (Xx+Yy+Zz) = \frac{d}{dt}\sum(xP_x+yP_y+zP_z) - \sum mc^2$$

εἴτε γενικώτερον

$$\frac{1}{2}\sum(r_iF_i) = \frac{1}{2}\,\frac{d}{dt}\sum(r_iP_i) - \frac{1}{2}\sum mc^2 \qquad (2.72)$$

Δι'ὁλοκληρώσεως μεταξύ $t=0$ καί $t=\tau$ καί διαιρέσεως διά τ λαμβάνομεν μέσας τιμάς. 'Η ἐξίσωσις (2.71) κατά ταῦτα γράφεται

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau (Xx+Yy+Zz)dt = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \frac{d}{dt}(xP_x+yP_y+zP_z)dt - \frac{1}{\tau}\int_0^\tau mc^2dt$$

Διά τήν μίαν συνιστῶσαν ἔχομεν

$$\overline{\left[\frac{d}{dt}(xP_x)\right]} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \left[\frac{d}{dt}(xP_x)\right]dt = \frac{1}{\tau}\left[xP_x\right]_0^\tau \rightarrow 0 \quad \text{διά} \quad \tau \rightarrow \infty \qquad (2.73)$$

καθ' ὅσον τά x καί P_x εἶναι πεπερασμένα, ἐνῶ τό τ δύναται νά γίνη ὁσονδήποτε μεγάλο. Τό αὐτό ἰσχύει καί διά τάς ἄλλας συνιστώσας.

῎Αρα

$$\overline{Xx} + \overline{Yy} + \overline{Zz} = -m\overline{c^2}$$

εἴτε

$$N\frac{1}{2}m\overline{c^2} = -\frac{1}{2}\sum(\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz}) \qquad (2.74)$$

῾Η σχέσις αὐτή ἐκφράζει τό θεώρημα Virial τοῦ Clausius, δηλ. ἡ μέση κινητική ἐνέργεια τοῦ συστήματος ἰσοῦται πρός τήν παράστασιν Virial τοῦ συστήματος $-\frac{1}{2}\sum(\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz})$.

Διά σύστημα ὑπακοῦον εἰς τούς νόμους τῆς κλασσικῆς κινήσεως ἡ μέση κινητική ἐνέργεια εἶναι:

$$N\frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{3}{2}NkT$$

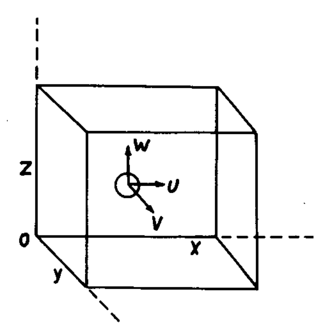
῎Αρα:

$$\frac{3}{2}NkT = -\frac{1}{2}\sum(\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz})$$

ἤ

$$NkT = -\frac{1}{3}\sum(\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz}) \qquad (2.75)$$

Θεωρήσωμεν N μόρια, ἕκαστον μάζης m, ἰδανικοῦ ἀερίου ἐντός δοχείου διαστάσεων xyz κατά τάς διευθύνσεις τῶν ὀρθογωνίων ἀξόνων συντεταγμένων, ὡς τό σχῆμα (2.9).



Σχ.2.9.

Δεχόμεθα ότι ουδεμία δύναμις δρᾶ ἐπί τῶν μορίων ἐκτός τῆς περιπτώσεως καθ'ἥν ταῦτα συγκρούονται μετά τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου. Ἡ δύναμις ἡ ἀσκουμένη ὑπό τῶν μορίων ἐπί τοῦ δεξιοῦ ἐπιπέδου yz εἶναι Pyz ὅπου P εἶναι ἡ πίεσις καί yz τό ἐμβαδόν ἐπιφανείας τοῦ δεξιοῦ τοιχώματος. Ἡ ἀσκουμένη ὑπό τοῦ τοιχώματος δύναμις ἐπί τῶν μορίων εἶναι -Pyz. Ἡ ἀπόστασις ἑνός μορίου ἐκ τοῦ τοιχώματος δύναται νά κυμαίνεται μεταξύ x=0 καί x=x. Διά τά δύο τοιχώματα yz θά ἔχωμεν, ἐφ' ὅσον, ὡς εἴδομεν, X εἶναι ἡ συνιστῶσα τῆς δυνάμεως ἐπί τοῦ μορίου κατά τήν διεύθυνσιν x:

$$\sum \overline{Xx} = Pyz.0 - Pyz.x \qquad (2.76\alpha)$$

Διά τά 2 ἄλλα ζεύγη τῶν ἐπιφανειῶν θά ἔχωμεν ὁμοίως:

$$\left.\begin{aligned} \sum \overline{Yy} &= Pxz.0 - Pxz.y \\ \sum \overline{Zz} &= Pxy.0 - Pxy.z \end{aligned}\right\} \qquad (2.76\beta)$$

Κατά συνέπειαν:

$$\sum (\overline{Xx} + \overline{Yy} + \overline{Zz}) = -3P.xyz = -3PV \qquad (2.77)$$

ὅπου xyz=V εἶναι ὁ ὄγκος τοῦ δοχείου.

Δι' ἐφαρμογῆς τοῦ θεωρήματος Virial ἐπί ἰδανικοῦ ἀερίου εὑρίσκομεν λοιπόν τήν γνωστήν σχέσιν:

$$PV = NkT$$

Ἐάν τό ἀέριον εἶναι πραγματικόν, πρέπει νά λάβωμεν ὑπ' ὄψιν καί τάς διαμοριακάς δυνάμεις. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν αἱ συνιστῶσαι τῶν δυνάμεων X,Y,Z, αἱ ὁποῖαι δροῦν ἐπί τῶν μορίων, εἶναι δύο εἰδῶν:

α) ἐκεῖναι αἱ ὁποῖαι ἀσκοῦνται ἐπ'αὐτῶν κατά τάς συγκρούσεις μετά τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου καί αἱ ὁποῖαι περιλαμβάνονται εἰς τόν ὅρον $-\frac{3}{2}PV$ καί β) ἐκεῖναι αἱ ὁποῖαι ὀφείλονται εἰς τάς διαμοριακάς δυνάμεις. Δυνάμεθα συνεπῶς νά γράφωμεν, λαμβάνοντες ὑπ'ὄψιν καί τάς ἐξισώσεις (2.74), (2.75) καί (2.77):

$$\frac{1}{2}\sum m\overline{c^2} - \frac{3}{2}PV + \frac{1}{2}\sum_i (\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz}) = 0$$

εἴτε:
$$PV=NkT + \frac{1}{3}\sum_i (\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz}) \qquad (2.78)$$

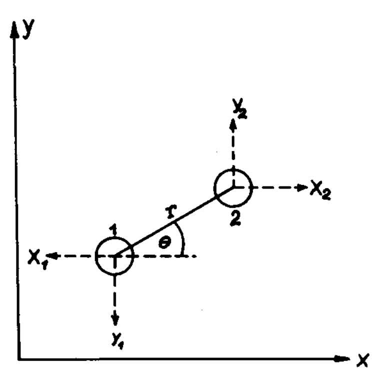
ὅπου ὁ ὅρος $\sum_i (\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz})$ ἀναφέρεται μόνον εἰς τάς διαμοριακάς δυνάμεις.

Ἡ συνεισφορά τῶν διαμοριακῶν δυνάμεων εἰς τήν ἐνέργειαν τῶν μορίων, κατά ζεῦγος μορίων, εἶναι $r\frac{dV(r)}{dr}$.
Ἡ διαμοριακή ἐνέργεια προκύπτει, ὡς εἴδομεν, ἐκ τῶν ἑλκτικῶν καί ἀπωστικῶν δυνάμεων.

Θεωρήσωμεν ζεῦγος μορίων. Ἡ μεταξύ τοῦ ζεύγους τῶν μορίων κατά μῆκος τοῦ ἄξονος τοῦ διερχομένου διά τῶν κέντρων αὐτῶν ἀσκουμένη δύναμις εἶναι:

$$F = -\frac{dV(r)}{dr}$$

ὅπου $V(r)$ ἡ διαμοριακή ἐνέργεια.
Ἡ συνιστῶσα τῆς δυνάμεως ταύτης, ἡ ὁποία ἀσκεῖται ὑπό τοῦ μορίου 1 ἐπί τοῦ μορίου 2, κατά τήν διεύθυνσιν x ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ σχήματος (2.10)



Σχ.2.10.

εἶναι:
$$F\cos\theta = F\frac{(x_2 - x_1)}{r} \qquad (2.79)$$

Ἡ συνιστῶσα τῆς δυνάμεως, ἡ ὁποία ἀσκεῖται ὑπό τοῦ μορίου 2 ἐπί τοῦ μορίου 1, εἶναι προφανῶς ἡ αὐτή ἀλλά δρᾷ κατά τήν ἀντίθετον κατεύθυνσιν. Ἤτοι εἶναι:

$$-F\frac{(x_2 - x_1)}{r} = F\frac{(x_1 - x_2)}{r}$$

Κατά συνέπειαν διά τό ζεῦγος μορίων ἔχομεν:

$$Xx = X_1 x_1 + X_2 x_2 = F\frac{(x_1 - x_2)}{r}x_1 + F\frac{(x_2 - x_1)}{r}x_2$$

$$= \frac{F}{r}(x_2 - x_1)^2 \tag{2.80}$$

Παρομοίας σχέσεις ἔχομεν καί διά τάς συνεισφοράς τῶν γινομένων τῶν συνιστωσῶν τῆς δυνάμεως Y,Z καί τῶν ἀντιστοίχων συντεταγμένων y_1, y_2, z_1 καί z_2. Προσθέτοντες τάς σχέσεις αὐτάς εὑρίσκομεν, δι'ἕν ζεῦγος μορίων, ὅτι:

$$(Xx+Yy+Zz) = \frac{F}{r}\left[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2\right]$$

$$= Fr$$

$$= - r\frac{dV(r)}{dr} \tag{2.81}$$

εἴτε:

$$-\frac{1}{3}\sum_i(\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz}) = \frac{1}{3}\sum r\overline{\frac{dV(r)}{dr}} \tag{2.82}$$

Ἐπομένως εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν τῶν πραγματικῶν ἀερίων τό θεώρημα Virial βάσει τῆς ἐξισώσεως (2.78) λαμβάνει τήν μορφήν:

$$PV = NkT + \frac{1}{3}\sum_i(\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz})$$

$$= NkT - \frac{1}{3}\sum_i r\overline{\frac{dV(r)}{dr}} \tag{2.83}$$

ὅπου τό ἄθροισμα περιλαμβάνει τό γινόμενον r ἐπί dV(r)/dr δι' ἕκαστον ζεῦγος μορίων τοῦ συστήματος.

2. 8. Δυναμική συνάρτησις καί δεύτερος συντελεστής Virial

Ἡ ἐξίσωσις Virial (2.63) διά μικράς πιέσεις δύναται νά γραφῇ:

$$PV = NkT\left[1 + \frac{NB}{N_L V}\right] \tag{2.84}$$

Ὁ δεύτερος συντελεστής Virial, B, συνδέεται μέ τήν δυναμικήν συνάρτησιν V(r) ὡς ἑξῆς: Ὁ ἀριθμός τῶν μορίων κατά μονάδα ὄγκου, n, μέ δυναμικήν ἐνέργειαν V(r) παρέχεται ὑπό τῆς ἐξισώσεως Boltzmann:

$$n=n_o e^{-\frac{u}{kT}} \tag{2.85}$$

ὅπου n_o ὁ ἀριθμός τῶν μορίων κατά μονάδα ὄγκου $=\frac{N}{V}$ ἐκτός τῆς περιοχῆς τῶν διαμοριακῶν ἐπιδράσεων (u=0) . Θέτομεν V(r)=u πρός ἁπλοποίησιν τοῦ συμβολισμοῦ.

Ὁ ἀριθμός τῶν μορίων τῶν εὑρισκομένων ἐντός σφαιρικοῦ φλοιοῦ πάχους dr εἰς ἀπόστασιν r ἀπό δοθέντος μορίου εὑρίσκεται ὡς ἑξῆς: ἀ ρ ι θ μ ό ς μ ο ρ ί ω ν σ φ α ι ρ ι κ ο ῦ φ λ ο ι ο ῦ = π υ κ ν ό τ η ς μ ο ρ ί ω ν • ὄ γ κ ο ς φ λ ο ι ο ῦ

Ὁ ὄγκος τοῦ φλοιοῦ εἶναι ἡ διαφορά ὄγκων τῆς ἐξωτερικῆς καί ἐσωτερικῆς σφαίρας, ἤτοι:

$$dV_\varphi=\frac{4}{3}\pi(r+dr)^3-\frac{4}{3}\pi r^3=\frac{4}{3}\pi\left[3r^2dr+3r(dr)^2+(dr)^3\right]$$

Οἱ ὅροι ἀνωτέρας τάξεως παραλείπονται καθ'ὅσον ἐλαττοῦνται ταχύτερον τοῦ dr διά dr → 0 καί ἄρα ἔχομεν:

ἀ ρ ι θ μ ό ς μ ο ρ ί ω ν σ φ α ι ρ ι κ ο ῦ φ λ ο ι οῦ = n $4\pi r^2 dr$.

Ὁ ἀριθμός οὗτος εἶναι καί ὁ ἀριθμός τῶν ζευγῶν μορίων μεταξύ τοῦ δοθέντος μορίου καί τῶν μορίων τοῦ σφαιρικοῦ φλοιοῦ, βάσει δέ τῆς σχέσεως (2.85) εἶναι:

$$n_o e^{-\frac{u}{kT}} 4\pi r^2 dr \tag{2.86}$$

Ἕκαστον ἐκ τῶν ζευγῶν τῶν μορίων τούτων συνεισφέρει ἐνέργειαν rdu/dr εἰς τήν παράστασιν Virial. Κατά συνέπειαν ἀπό τήν ἀλληλοεπίδρασιν τοῦ δ ο θ έ ν τ ο ς μορίου μεθ'ὅλων τῶν μορίων τοῦ συστήματος ἔχομεν τήν συνεισφοράν:

$$\int_0^\infty n_o e^{-\frac{u}{kT}} 4\pi r^2 dr\left(r\frac{du}{dr}\right) = 4\pi\frac{N}{V}\int_0^\infty r^3 e^{-\frac{u}{kT}}\frac{du}{dr}dr \qquad (2.87)$$

ὅπου $n_o = N/V$ καί V ὁ ὄγκος τοῦ δοχείου.

Ἐφ'ὅσον ὑπάρχουν N μόρια εἰς τό σύστημα ἐπιτυγχάνομεν τό ὁλικόν ἀποτέλεσμα διά πολλαπλασιασμοῦ τῆς προηγουμένης σχέσεως ἐπί $(N-1)/2 \approx N/2$. Ὁ παράγων $\frac{1}{2}$ τίθεται ἵνα μή ληφθοῦν τά ζεύγη τῶν μορίων δίς. Ἄρα:

$$\sum \overline{r\frac{du}{dr}} = \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty r^3 e^{-\frac{u}{kT}}\frac{du}{dr}dr \qquad (2.88)$$

Ἡ ὁλοκλήρωσις γίνεται κατά παράγοντας. Δεδομένου ὅτι:

$$\frac{\partial}{\partial r} e^{-\frac{u}{kT}} = -\frac{1}{kT} e^{-\frac{u}{kT}}\frac{du}{dr}$$

ἄρα:

$$\int_0^\infty r^3 e^{-\frac{u}{kT}}\frac{du}{dr}dr = -kT\left[r^3 e^{-\frac{u}{kT}}\right]_0^\infty + 3kT\int_0^\infty e^{-\frac{u}{kT}} r^2 dr$$

Ἐπειδή ὁ πρῶτος ὅρος μηδενίζεται εἰς τό κάτω ὅριον, ἐάν ὑποθέσωμεν ὅτι u=0 ὅταν $r=\infty$, οὗτος δίδει $-kTr_\infty^3$ ὅπερ δύναται νά γραφῇ $-kT\int_0^\infty 3r^2 dr$.

Ἑπομένως ἔχομεν:

$$\sum r\frac{du}{dr} = \frac{2\pi N^2}{V}\left[-kT\int_0^\infty 3r^2 dr + 3kT\int_0^\infty e^{-\frac{u}{kT}} r^2 dr\right]$$

$$= -\frac{6\pi N^2 kT}{V}\int_0^\infty\left(1-e^{-\frac{u}{kT}}\right)r^2 dr \qquad (2.89)$$

Ἄρα ἡ ἐξίσωσις (2.83) μετασχηματίζεται ὡς ἑξῆς:

$$PV = NkT - \frac{1}{3}\sum r\frac{du}{dr} = NkT + \frac{2\pi N^2 kT}{V}\int_0^\infty\left(1-e^{-u/kT}\right)r^2 dr$$

$$= NkT\left[1+\frac{1}{2}\frac{N}{V}\int_0^\infty\left(1-e^{-u/kT}\right)4\pi r^2 dr\right] \qquad (2.90)$$

Διά συγκρίσεως τῶν ἐξισώσεων (2.90) καί (2.84) εὑρίσκομεν ὅτι:

$$B = \frac{1}{2}N_L\int_0^\infty\left(1-e^{-u/kT}\right)4\pi r^2 dr \qquad (2.91)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ὁ δεύτερος συντελεστής Virial προκύ -

πτει ἀπό ἀπεικονίσεις σχετιζομένας μέ ἀλληλεπιδράσεις ζευγῶν μορίων. Συνεπῶς, ὑπό ὡρισμένους περιορισμούς, δυνάμεθα νά ἀντιμετωπίσωμεν τήν τοιαύτην ἀλληλεπίδρασιν καί ὡς πρόβλημα ἰσορροπίας συζεύξεως. Θεωρήσωμεν τήν ἁπλῆν περίπτωσιν ἰσορροπίας συζεύξεως ἁπλῶν καί διπλῶν μορίων ἀερίου. Είς τήν ἰσορροπίαν θά ἔχωμεν:

$$K_c = \frac{n_2}{n_1^2} V$$

ὅπου n_1, n_2 ὁ κατά τήν ἰσορροπίαν συζεύξεως ἀριθμός γραμμομορίων ἁπλῶν καί διπλῶν μορίων. Ὑποθέτοντες ὅτι τό μῖγμα ἀερίων συμπεριφέρεται ἰδανικῶς καί ὅτι ὁ βαθμός συζεύξεως εἶναι μικρός, λαμβάνομεν:

$$\frac{PV}{nRT} \approx 1 - K_c\left(\frac{n}{V}\right)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ὁ δεύτερος συντελεστής Virial B(T) ἐμφανίζεται ὡς ἡ σταθερά ἰσορροπίας συζεύξεως μέ ἀρνητικόν πρόσημον (ἐξίσωσις 2.63).

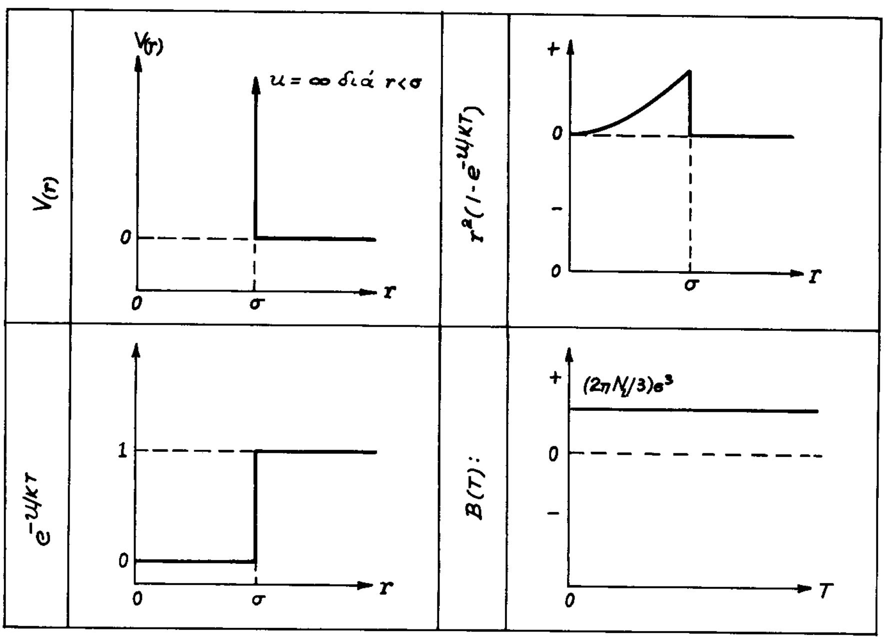
Διά τόν θεωρητικόν ὑπολογισμόν τοῦ δευτέρου συντελεστοῦ Virial, B, ἀπαιτεῖται, βάσει τῆς ἐξισώσεως (2.91), ἡ γνῶσις τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως τῶν διαμοριακῶν δυνάμεων V(r). Ἀντιστρόφως, ἐκ τοῦ πειραματικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ B δυνάμεθα νά συναγάγωμεν συμπεράσματα ἐπί τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως.

Θά ὑπολογίσωμεν τώρα τόν δεύτερον συντελεστήν Virial διά διαφόρους δυναμικάς συναρτήσεις. Διά τήν καλυτέραν περιγραφήν τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως χρησιμοποιοῦνται ὡρισμένα ὑποδείγματα (πρότυπα), αἱ ἰδιότητες τῶν ὁποίων δύνανται νά συγκριθοῦν μέ τάς ἐκ πειραματικῶν δεδομένων ἰδιότητας τῶν πραγματικῶν μορίων. Οὐδέν τό ἀσύνηθες ὑπάρχει είς τήν χρησιμοποίησιν τοιούτων ὑποδειγμάτων. Τοιαῦτα ὑποδείγματα χρησιμοποιοῦνται εὐρέως είς τήν Φυσικήν καί τήν Χημείαν είς ὅλα τά προβλήματα τά ἐκτεινόμενα ἀπό τῆς δομῆς τοῦ πυρῆνος μέχρι τῶν μηχανικῶν ἰδιοτήτων ὑψιπολυμερῶν.

Τό ἁπλούστερον ὑπόδειγμα ἔχομεν ἐάν θεωρήσωμεν ὅτι τά μόρια ἑνός ἀερίου εἶναι σκληραί (μή ἐλαστικαί) σφαῖραι, διαμέτρου σ, καί ὅτι δέν ἔχομεν ἑλκτικάς δυνάμεις ἀλλά μόνον ἀπωστικάς. Συνεπῶς θά ἔχωμεν τάς ἑξῆς ὁριακάς τιμάς:

$$V(r)=u=\begin{cases} 0 & \text{διά } r>\sigma \\ \infty & \text{διά } r<\sigma \end{cases} \tag{2.92}$$

ὡς ἐμφαίνεται εἰς τό σχῆμα (2.11).



Σχ. 2.11.

Ἑπομένως ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.91) ἔχομεν:

$$B=\frac{1}{2}N_L\left[\int_0^{\sigma}\left(1-e^{-u/kT}\right)4\pi r^2\,dr+\int_{\sigma}^{\infty}\left(1-e^{-u/kT}\right)4\pi r^2\,dr\right]$$

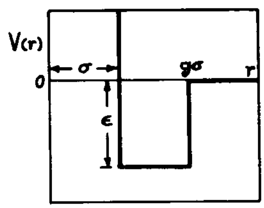
$$=\frac{1}{2}N_L\left[\int_0^{\sigma}\left(1-e^{-\infty/kT}\right)4\pi r^2\,dr+\int_{\sigma}^{\infty}\left(1-e^{-0/kT}\right)4\pi r^2\,dr\right] \tag{2.93}$$

Ἀλλά $e^{-\infty/kT}=0$ καί $e^{-0/kT}=1$. Ἤτοι

$$B = \frac{1}{2} N_L \left[\int_0^\sigma 4\pi r^2 \, dr + \int_\sigma^\infty 0 . 4\pi r^2 \, dr \right] = \frac{2}{3} \pi N_L \sigma^3 \qquad (2.94)$$

Ἄρα ὁ συντελεστής B ἰσοῦται μέ τήν σταθεράν b (ἐξίσ.2.6) τῆς ἐξισώσεως Van der Waals. Τοῦτο ἀναμένεται ἐφ'ὅσον εἰς τήν ἐξίσωσιν Van der Waals δέν ληφθῇ ὑπ'ὄψιν ἡ συνεισφορά τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων.

Ἐάν θεωρήσωμεν τό ὑπόδειγμα τῆς σκληρᾶς σφαίρας εἰς "τετραγωνικόν φρέαρ" δυναμικοῦ, (σχ.2.12)



Σχ.2.12.

καθοριζόμενον ἀπό τάς σχέσεις:

$$\begin{aligned} u &= \infty \quad \text{διά} \quad r<\sigma \\ u &= -\varepsilon \quad \text{διά} \quad \sigma<r<g\sigma \\ u &= 0 \quad \text{διά} \quad r>g\sigma \end{aligned} \qquad (2.95)$$

ὅπου g ἀριθμητική σταθερά, τότε ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.91) θά ἔχωμεν:

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{2} N_L \left[\int_0^\sigma 4\pi r^2 \, dr + \int_\sigma^{g\sigma} \left(1 - e^{+\varepsilon/kT}\right) 4\pi r^2 \, dr + 0 \right] \\ &= \frac{1}{2} N_L \int_0^\sigma 4\pi r^2 \, dr - \frac{1}{2} N_L \int_\sigma^{g\sigma} (e^{\varepsilon/kT} - 1) 4\pi r^2 \, dr \\ &= \frac{2}{3} \pi N_L \sigma^3 - \frac{1}{2} N_L \, (e^{\varepsilon/kT} - 1) \int_\sigma^{g\sigma} 4\pi r^2 \, dr \\ &= b - \frac{1}{2} N_L (e^{\varepsilon/kT} - 1) \left[\frac{4}{3} \pi g^3 \sigma^3 - \frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right] \\ &= b - \frac{4}{6} \pi N_L \sigma^3 (e^{\varepsilon/kT} - 1) \, (g^3 - 1) \\ &= b - b(g^3 - 1) \, (e^{\varepsilon/kT} - 1) \end{aligned} \qquad (2.96)$$

Εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας εἶναι ε<<kT καί κατά συνέπειαν δυνάμεθα νά χρησιμοποιήσωμεν τήν προσεγγιστικήν σχέσιν:

$$e^{\varepsilon/kT} \approx 1+\varepsilon/kT$$

Συνεπῶς ἡ ἐξίσωσις (2.96) γράφεται:

$$B=b-b\left(g^3-1\right)\frac{\varepsilon}{kT}=b\left[1-\left(g^3-1\right)\frac{\varepsilon}{kT}\right] \qquad (2.97)$$

Ὁ συντελεστής Virial B, ὁ συνδεόμενος μέ τάς σταθεράς α καί b τῆς ἐξισώσεως Van der Waals, εἶναι:

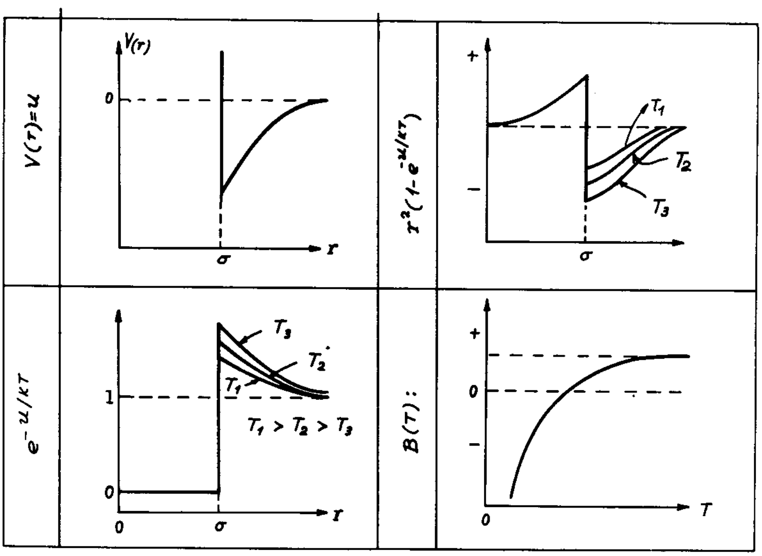
$$B=b-\frac{\alpha}{RT}=b\left(1-\frac{\alpha}{bN_L kT}\right)$$

Συγκρίνοντες τάς δύο ταύτας ἐξισώσεις εὑρίσκομεν ὅτι:

$$\frac{\alpha}{b}=\left(g^3-1\right)N_L\varepsilon \qquad (2.98)$$

Ἡ σχέσις αὐτή συνδέει τάς παραμέτρους α καί b τῆς ἐξισώσεως Van der Waals μέ τήν ἐνέργειαν καί τό εὖρος τοῦ τετραγωνικοῦ φρέατος δυναμικοῦ.

Θεωρήσωμεν ἤδη τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν εἶναι μέν τά μόρια τοῦ ἀερίου σκληραί σφαῖραι, ἀλλ'ἐμφανίζονται μεταξύ τῶν μορίων ἑλκτικαί δυνάμεις ἐλαττούμεναι ταχέως μετά τῆς ἀποστάσεως (σχ.2.13).



Σχ.2.13.

Δυνάμεθα, βάσει τῶν προηγουμένων, νά γράφωμεν:

$$V(r)=u=\begin{cases}\dfrac{k_\alpha}{r^m} & \text{διά } r>\sigma\\ \infty & \text{διά } r<\sigma\end{cases} \qquad (2.99)$$

Τό δυναμικόν τοῦτο χαρακτηρίζεται ὡς δυναμικόν Sutherland. Ἑπομένως διά $r>\sigma$ ἡ δυναμική συνάρτησις u εἶναι ἀρνητική. Ἄρα ἡ ποσότης $-u/kT$ εἶναι θετική καί $e^{-u/kT}>1$ καί συνεπῶς ἡ $1-e^{-u/kT}$ εἶναι ἀρνητική ποσότης. Ἑπομένως ἔχομεν ἀρνητικήν συνεισφοράν εἰς τόν συντελεστήν Virial B τῆς ἐξισώσεως (2.91) διά τιμάς $r>\sigma$. Ἐφ'ὅσον τό $e^{-u/kT}$ αὐξάνει μέ ἐλάττωσιν τῆς θερμοκρασίας, τό $1-e^{-u/kT}$ λαμβάνει ἀπολύτως μεγαλυτέρας ἀρνητικάς τιμάς εἰς μικροτέρας θερμοκρασίας. Ἐκ τούτου ἕπεται ὅτι ἡ συνεισφορά τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων ὑπερισχύει εἰς χαμηλάς θερμοκρασίας. Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (2.91) καί (2.99) ἔχομεν:

$$B=\frac{1}{2}N_L\left[\int_0^\sigma\left(1-e^{-\infty/kT}\right)4\pi r^2\,dr+\int_\sigma^\infty\left(1-\exp\frac{k_\alpha}{r^m kT}\right)4\pi r^2\,dr\right]$$

$$=\frac{1}{2}N_L\left[\int_0^\sigma 4\pi r^2\,dr+\int_\sigma^\infty\left(1-\exp\frac{k_\alpha}{r^m kT}\right)4\pi r^2\,dr\right]$$

$$=\frac{2}{3}\pi N_L\sigma^3+2\pi N_L\int_\sigma^\infty\left(1-\exp\frac{k_\alpha}{r^m kT}\right)r^2\,dr \qquad (2.100)$$

Μία προσεγγιστική λύσις τοῦ ὁλοκληρώματος τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως προκύπτει εἰς τήν περίπτωσιν ὑψηλῆς θερμοκρασίας, ὅτε:

$$\frac{k_\alpha}{r^m kT}\ll 1 \quad \text{διά } r>\sigma \qquad (2.101)$$

Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἰσχύει:

$$\exp\frac{k_\alpha}{r^m kT}\approx 1+\frac{k_\alpha}{r^m kT} \qquad (2.102)$$

Κατά συνέπειαν τό ὁλοκλήρωμα τῆς ἐξισώσεως (2.100) γράφεται:

$$\int_{\sigma}^{\infty}\left(1-\exp\frac{k_\alpha}{r^m kT}\right)r^2\,dr = \int_{\sigma}^{\infty}\left(1-1-\frac{k_\alpha}{r^m kT}\right)r^2\,dr$$

$$= -\frac{k_\alpha}{kT}\int_{\sigma}^{\infty} r^{2-m}\,dr$$

$$= -\frac{k_\alpha}{kT}\left[\frac{r^{3-m}}{3-m}\right]_{\sigma}^{\infty} \qquad (2.103)$$

$$= \frac{k_\alpha}{(m-3)kT}\left[\frac{1}{r^{m-3}}\right]_{\sigma}^{\infty}$$

Τό ὁλοκλήρωμα συγκλίνει πρός τό μηδέν μόνον διά $m>3$, ὅτε ἔχομεν:

$$\left[\frac{1}{r^{m-3}}\right]_{\sigma}^{\infty} = 0 - \frac{1}{\sigma^{m-3}} = -\frac{\sigma^3}{\sigma^m}$$

Ἄρα τό ὁλοκλήρωμα γράφεται:

$$-\frac{k_\alpha\ \sigma^3}{(m-3)kT\sigma^m} \qquad (2.104)$$

καί ἑπομένως ἡ ἐξίσωσις (2.100) καθίσταται:

$$B = \frac{2}{3}\pi N_L\sigma^3 - \frac{2\pi N_L k_\alpha\sigma^3}{(m-3)kT\sigma^m} \qquad (2.105)$$

Ἐπειδή ὅμως $\frac{k_\alpha}{\sigma^m} = \varepsilon$ ἥτις εἶναι ἡ τιμή τῆς $V(r)$ ὅταν τά μόρια εἶναι ἐν ἐπαφῇ, λαμβάνομεν:

$$B = \frac{2}{3}\pi N_L\sigma^3\left[1 - \frac{3k_\alpha}{(m-3)\sigma^m kT}\right] \qquad (2.106\alpha)$$

$$= \frac{2}{3}\pi N_L\sigma^3\left[1 - \frac{3}{(m-3)}\frac{\varepsilon}{kT}\right] \qquad (2.106\beta)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.106α) προκύπτει ὅτι, διά δεδομένην τιμήν m, διάγραμμα $B=f\left(\frac{1}{T}\right)$ δίδει τά σ καί k_α.

Ἡ ἔκφρασις αὕτη τοῦ δευτέρου συντελεστοῦ Virial B εἶναι τῆς αὐτῆς μορφῆς μέ τήν ἔκφρασιν τοῦ B, συνδεομένου μέ τάς σταθεράς τῆς ἐξισώσεως Van der Waals:

$$B = b - \frac{\alpha}{RT} = b\left(1 - \frac{\alpha}{bRT}\right) \qquad (2.107)$$

ὅπου:

$$b = \frac{2}{3}\pi N_L \sigma^3$$

καί :

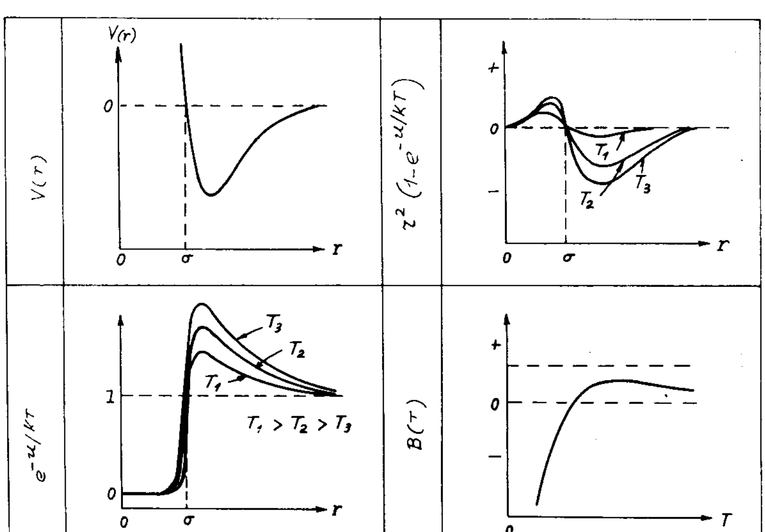
$$\frac{\alpha}{b} = \frac{3}{(m-3)}\frac{R}{k}\varepsilon \qquad (2.108)$$

Ἐάν θεωρήσωμεν ὅτι τό δυναμικόν ἕλξεως ὀφείλεται εἰς δυνάμεις London τότε m=6 καί ἄρα:

$$\frac{\alpha}{b} = N_L \varepsilon \qquad (2.109)$$

Κατ'αὐτόν τόν τρόπον δυνάμεθα νά συσχετίσωμεν τάς παραμέτρους τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως καί τῶν σταθερῶν τῆς ἐξισώσεως Van der Waals. Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ σταθερά α τῆς ἐξισώσεως Van der Waals εἶναι ἀνάλογος τοῦ ὄγκου τῶν μορίων καί τῆς ἐνεργείας ε εἰς τό ἐλάχιστον τῆς καμπύλης. Ὁ παράγων ἀναλογίας ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ m ἤτοι ἐκ τῆς μορφῆς τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως (ἐξίσωσις 2.108).

Κατά τήν προσέγγισιν δύο μορίων ἐπέρχεται μία ἐπικάλυψις τῶν ἠλεκτρονιακῶν νεφῶν καί ὡς ἐκ τούτου τό δυναμικόν Sutherland δέν εἶναι ἀπολύτως ἀκριβές. Καλύτερα ἀποτελέσματα ἔχομεν μέ τό δυναμικόν Lennard-Jones (σχ.2.14).



Σχ.2.14.

$$V(r) = u = \frac{k_r}{r^n} - \frac{k_\alpha}{r^m} , \quad \begin{matrix} n=12 \\ m=6 \end{matrix}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.91):

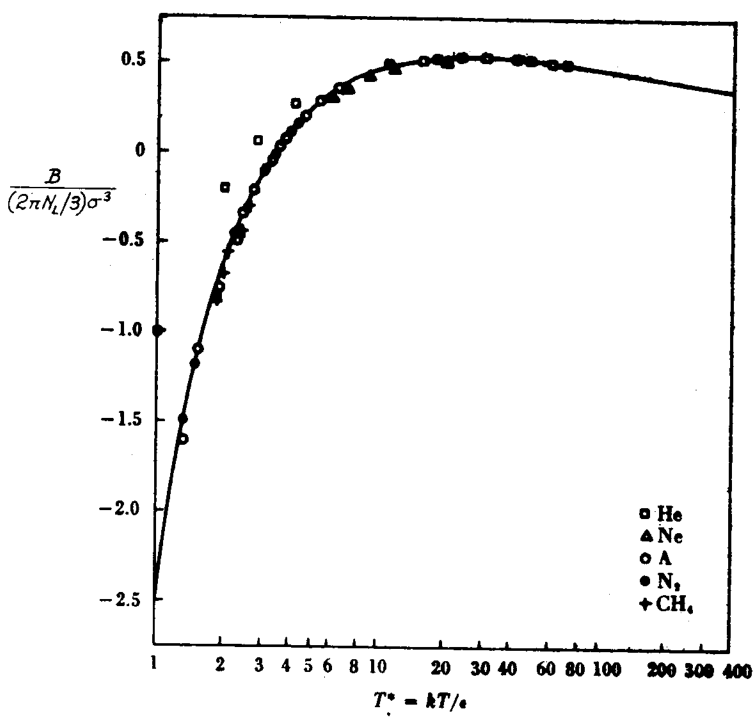
$$B = 2\pi N_L \int_0^\infty \left(1-e^{-u/kT}\right) r^2\, dr$$

λαμβάνομεν, ἐάν τό δυναμικόν Lennard-Jones γραφῆ ὑπό τήν μορφήν τῆς ἐξισώσεως (2.33):

$$B = 2\pi N_L \int_0^\infty \left[1-\exp\left(-\frac{4\varepsilon}{kT}\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]\right)\right] r^2\, dr \qquad (2.110)$$

Δι᾽ἀντικαταστάσεως τῆς μεταβλητῆς r διά μιᾶς νέας μεταβλητῆς $x = r/\sigma$ εὑρίσκομεν:

$$\frac{B}{\frac{2}{3}\pi N_L \sigma^3} = 3 \int_0^\infty \left[1-\exp\left(-\frac{4}{T^*}\left(x^{-12} - x^{-6}\right)\right)\right] x^2\, dx \qquad (2.111)$$



Σχ.2.15.

ὅπου $T^* = \frac{kT}{\varepsilon}$ ἀνηγμένη θερμοκρασία. Συνεπῶς δύο ἀέρια εἰς τήν αὐτήν ἀνηγμένην θερμοκρασίαν θά ἔχουν τήν αὐτήν τιμήν $B/\frac{2}{3}\pi N_L \sigma^3$. Τοῦτο καταφαίνεται εἰς τό σχῆμα (2.15) δι'ἕνα ἀριθμόν ἀερίων. Ἡ ποσότης ε/k εἶναι ἡ θερμοκρασία εἰς τήν ὁποίαν $\varepsilon = kT$, ἤτοι ἡ θερμοκρασία εἰς τήν ὁποίαν ἡ μέση θερμική ἐνέργεια καθίσταται τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους μέ τήν μεγίστην ἐνέργειαν ἕλξεως μεταξύ τῶν μορίων. Ἡ θερμοκρασία ε/k εἶναι κατά προσέγγισιν ἀνάλογος τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ ἀερίου εἰς 1atm, ἡ σταθερά δέ ἀναλογίας εἶναι περίπου 1.3 ἤτοι $\varepsilon/kT_b \approx 1.3$.

* * *

3. ΠΙΕΣΙΣ ΑΕΡΙΩΝ

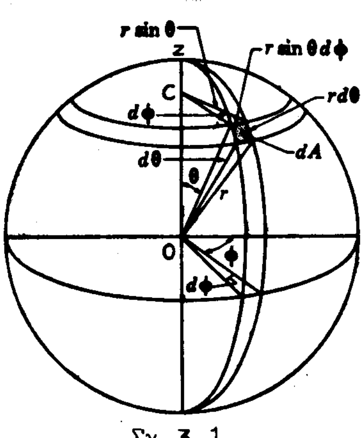
3. 1. Κινητικός ὑπολογισμός τῆς πιέσεως ἀερίου

Θά ὑπολογίσωμεν, κινητικῶς, τήν πίεσιν ἑνός ἀερίου.

Ἄς θεωρήσωμεν ὅτι τά μόρια κινοῦνται πρός ὅλας τάς διευθύνσεις χωρίς καμμίαν προτίμησιν πρός τινα διεύθυνσιν. Ἑπομένως, ἐάν μέ κέντρον σημεῖον τι Ο φέρωμεν τά ἀνύσματα τῶν ταχυτήτων τῶν μορίων πρός ὅλας τάς διευθύνσεις, αἱ διευθύνσεις αὐτῶν θά τμήσουν τήν ἐπιφάνειαν σφαίρας, ἐχούσης κέντρον τό σημεῖον Ο καί ἀκτῖνα ἴσην πρός τήν μονάδα, εἰς διάφορα σημεῖα, ἅτινα καλοῦμεν ἀντιπροσωπευτικά σημεῖα.

Ἐφ'ὅσον δέν ὑπάρχει προτίμησις ὡς πρός τήν διεύθυνσιν, τά ἀντιπροσωπευτικά σημεῖα θά εἶναι ἐξ ἴσου κατανεμημένα ἐφ' ὅλης τῆς ἐπιφανείας τῆς σφαίρας (ἰσότροπος κατανομή). Ἡ συνθήκη τῆς ἰσοτρόπου κατανομῆς πληροῦται ἐφ'ὅσον ὁ ἀριθμός τῶν μορίων N εἶναι μέγας.

Ἔστω ἤδη στοιχειώδης ἐπιφάνεια dA ἐπί τῆς σφαίρας μεταξύ τεσσάρων ἀκτίνων ὡς εἰς τό σχῆμα(3.1).



Σχ.3.1.

Ἐπί τῆς στοιχειώδους αὐτῆς ἐπιφανείας dA θά ὑπάρχουν $dN_{\theta,\varphi}$ ἀντιπροσωπευτικά σημεῖα, ἀντιστοιχοῦντα εἰς $dN_{\theta,\varphi}$ μόρια. Ὁ ὁλικός ἀριθμός τῶν μορίων ἐντός τῆς σφαίρας, ὄγκου V, εἶναι N. Τό ἐμβαδόν τῆς στοιχειώδους ἐπιφανείας dA εἶναι:

$$dA = r d\theta \cdot r \sin\theta d\varphi = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi \tag{3.1}$$

Ἡ στερεά γωνία dΩ ἡ σχηματιζομένη ὑπό τῶν τεσσάρων ἀκτίνων εἰς τά ἄκρα τῆς ἐπιφανείας dA εἶναι κατά ταῦτα:

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi \tag{3.2}$$

Ἐφ'ὅσον ἔχομεν ἰσότροπον κατανομήν, ἕπεται ὅτι ἡ πυκνότης ρ τῶν ἀντιπροσωπευτικῶν σημείων ἐπί τῆς ἐπιφανείας τῆς σφαίρας, καθοριζομένη ὑπό τῆς σχέσεως:

$$\int \rho dA = N$$

εἶναι σταθερά.

Τό ποσοστόν τῶν μορίων, τῶν ὁποίων τά ἀντιπροσωπευτικά σημεῖα κεῖνται ἐπί δεδομένης στοιχειώδους ἐπιφανείας dA, εἶναι:

$$\frac{dN_{\theta,\varphi}}{N} = \frac{\rho dA}{\int \rho dA} = \frac{dA}{4\pi r^2} \tag{3.3}$$

Ἑπομένως προκύπτει ὅτι:

$$dN_{\theta,\varphi} = \frac{N}{4\pi r^2} dA = \frac{N}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi \tag{3.4}$$

Δηλαδή ἡ σχέσις αὕτη δίδει τόν ἀριθμόν τῶν μορίων, τῶν ὁποίων αἱ διευθύνσεις τῶν ταχυτήτων κεῖνται ἐντός τῆς στερεᾶς γωνίας dΩ. Ἄρα δίδει τόν ἀριθμόν τῶν μορίων, τά ὁποῖα ἔχουν διευθύνσεις ταχύτητος μεταξύ θ καί θ+dθ καί μεταξύ φ καί φ+dφ. Ἐάν ὁλοκληρώσωμεν ὡς πρός φ ἀπό 0 ἕως 2π, δηλαδή δι'ὅλας τάς τιμάς φ, θά ἔχωμεν τόν ἀριθμόν τῶν μορίων, τῶν ὁποίων αἱ διευθύνσεις ταχυτήτων σχηματίζουν γωνίαν ἀπό θ ἕως θ+dθ μέ δοθεῖσαν σταθεράν κατεύθυνσιν, τήν OZ, ἀνεξαρτήτως τῆς γωνίας φ.

Ἤτοι:

$$dN_\theta = \frac{N}{4\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{N}{2} \sin\theta d\theta \tag{3.4α}$$

Ἐκ τῶν N μορίων ἀριθμός τις μορίων dN_c θά ἔχῃ ταχύτητα μεταξύ c καί c+dc χωρίς περιορισμόν ὡς πρός τήν διεύθυνσιν. Ἐκ τῶν dN_c μορίων τούτων ἀριθμός τις μορίων $dN_{c,\theta,\varphi}$ θά ἔχῃ διεύθυνσιν ἐντός τῆς στερεᾶς γωνίας dΩ. Ἄρα ὁ ἀριθμός $dN_{c,\theta,\varphi}$ παριστᾷ τόν ἀριθμόν τῶν μορίων τῶν ἐχόντων ταχύτητα μεταξύ c καί c+dc καί διεύθυνσιν μεταξύ θ καί θ+dθ ἀφ'ἑνός καί φ καί φ+dφ ἀφ'ἑτέρου. Λόγῳ τῆς ἰσοτρόπου κατανομῆς θά ἔχωμεν:

$$\frac{dN_c}{N} = \frac{dN_{c,\theta,\varphi}}{dN_{\theta,\varphi}} \qquad (3.5)$$

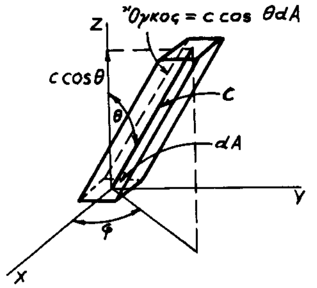
Ἤτοι, τό ἐπί τοῦ συνόλου ποσοστόν τῶν μορίων τά ὁποῖα ἔχουν ταχύτητα μεταξύ c καί c+dc ἰσοῦται, λόγῳ τῆς ἰσοτρόπου κατανομῆς, μέ τό ἀντίστοιχον ποσοστόν ἐπί τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων τά ὁποῖα ἔχουν διεύθυνσιν κειμένην ἐντός τῆς στερεᾶς γωνίας dΩ.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (3.5) καί (3.3) ἔχομεν:

$$\frac{dN_{c,\theta,\varphi}}{dN_c} = \frac{dN_{\theta,\varphi}}{N} = \frac{dA}{4\pi r^2} = \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi} \qquad (3.6)$$

Καταλήγομεν ὅθεν εἰς τήν σχέσιν:

$$dN_{c,\theta,\varphi} = \frac{dN_c}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi \qquad (3.7)$$



Σχ.3.2.

Ἡ σχέσις αὕτη δίδει τόν ἀριθμόν τῶν μορίων τά ὁποῖα ἔχουν ταχύτητα εἰς τήν περιοχήν c καί c+dc καί διεύθυνσιν μεταξύ θ καί θ+dθ καί μεταξύ φ καί φ+dφ. Θεωρήσωμεν ἤδη τήν ἐπιφάνειαν dA τοῦ σχήματος (3.2).
Τό ἐρώτημα εἶναι πόσα ἐκ τῶν $dN_{c,\theta,\varphi}$ μορίων θά συναντήσουν

τήν ἐπιφάνειαν dA εἰς τήν μονάδα τοῦ χρόνου; Ἐντός τῆς μονάδος τοῦ χρόνου θά συναντήσουν τήν ἐπιφάνειαν dA τόσα μόρια, ἐκ τῶν $dN_{c,\theta,\varphi}$, ὅσα εὑρίσκονται, εἰς χρόνον t=0 ἐντός πλαγίου κυλίνδρου βάσεως dA καί μήκους c. Βεβαίως ὑπάρχουν καί ἄλλα μόρια ἐντός τοῦ κυλίνδρου ἀλλά δέν θά συγκρουσθοῦν μετά τῆς ἐπιφανείας dA εἴτε διότι δέν κινοῦνται πρός τήν στοιχειώδη ἐπιφάνειαν dA, ἤτοι δέν εἶναι θ,φ-μόρια (δηλαδή μόρια μέ διεύθυνσιν μεταξύ θ καί θ+dθ καί μεταξύ φ καί φ+dφ) εἴτε διότι δέν κινοῦνται μέ ταχύτητα c. Ἑπομένως ἐξ ὅλων τῶν μορίων τοῦ κυλίνδρου θά συγκρουσθοῦν μόνον τά c,θ,φ-μόρια.
Ὑπό τήν δεδομένην προϋπόθεσιν τοῦ μεγάλου ἀριθμοῦ τῶν μορίων καί τῆς ὁμοιομόρφου κατανομῆς αὐτῶν ἐντός τοῦ ὄγκου τοῦ δοχείου, θά ἔχωμεν καί ὁμοιόμορφον κατανομήν καί τῶν c,θ,φ-μορίων. Μ'ἄλλους λόγους, ἐάν ἕν δεδομένον ποσοστόν μορίων ἐντός τοῦ ὁλικοῦ ὄγκου εἶναι c,θ,φ-μόρια, τό αὐτό ποσοστόν μορίων εἰς τόν κύλινδρον θά εἶναι c,θ,φ-μόρια.
Ὁ ὄγκος τοῦ κυλίνδρου τούτου εἶναι $dV = c\cos\theta dA$

Ὁ ἀριθμός τῶν μορίων, ἐντός τοῦ ὄγκου dV, περιοχῆς ταχυτήτων c και c+dc καί διευθύνσεων μεταξύ θ καί θ+dθ καί φ καί φ+dφ, ὅστις θά συγκρουσθῇ ἐντός τῆς μονάδος τοῦ χρόνου μέ τήν ἐπιφάνειαν dA, θά εἶναι:

$$\frac{dN_c}{4\pi}\sin\theta d\theta d\varphi \; \frac{dV}{V} =$$

$$= \frac{dN_c}{4\pi V}\, c\sin\theta\cos\theta dA d\theta d\varphi \tag{3.8}$$

Ἡ ἀσκουμένη ὑπό τοῦ τοιχώματος ἐπί τοῦ μορίου δύναμις ἰσοῦται μέ τήν ταχύτητα μεταβολῆς τῆς ὁρμῆς ἤτοι:

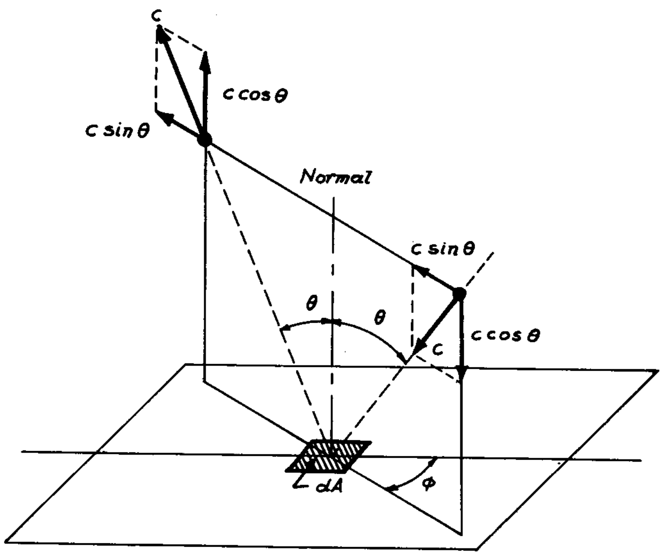
$$F = \frac{dJ}{dt} \tag{3.9}$$

Ἡ ἐπί τοῦ τοιχώματος ὑπό τοῦ μορίου ἀσκουμένη δύναμις εἶναι ἴση κατά μέτρον καί μέ ἀντίθετον σημεῖον πρός τήν ἀνωτέρω.

Ἡ δύναμις ἐπί τῆς μονάδος τῆς ἐπιφανείας, ἤτοι ἡ πίεσις P δίδεται ὑπό τῆς ἐξισώσεως:

$$P = \frac{F}{S} \tag{3.10}$$

Κατά τά προλεχθέντα αἱ συγκρούσεις θεωροῦνται ἐλαστικαί. Εἰς τήν περίπτωσίν μας ἡ διεύθυνσις τῆς ταχύτητος σχηματίζει γωνίαν θ μετά τῆς καθέτου ἐπί τοῦ τοιχώματος (σχ.3.3).



Σχ.3.3.

Κατά τούς νόμους τῆς ἐλαστικῆς κρούσεως μόνον ἡ κάθετος συνιστῶσα τῆς ταχύτητος c εἶναι ὑπεύθυνος διά τήν ἐμφάνισιν τῆς πιέσεως, διότι τό μόριον ἀνακλᾶται ὑπό γωνίαν ἴσην, κατ' ἀπόλυτον τιμήν, πρός τήν γωνίαν προσπτώσεως καί μέ ταχύτητα ἴσην, κατά μέτρον, πρός τήν ἀρχικήν. Ἐπομένως μετά τήν ανάκλασιν ἡ ὁριζοντία συνιστῶσα $c\sin\theta$ παραμένει ἀμετάβλητος, μεταβάλλεται δέ μόνον ἡ κάθετος συνιστῶσα ἀπό $(+c\cos\theta)$ εἰς $(-c\cos\theta)$. Ἄρα ἡ μεταβολή τῆς ὁρμῆς ἑνός μορίου κατά μίαν σύγκρουσιν εἶναι $-2mc\cos\theta$. Ἡ ὁλική μεταβολή τῆς ὁρμῆς εὑρίσκεται ἐάν πολλαπλασιάσωμεν τήν μεταβολήν τῆς ὁρμῆς ἑνός μορίου κατά μίαν σύγκρουσιν $(-2mc\cos\theta)$ ἐπί τόν ἀριθμόν τῶν μορίων, ἅτινα προσπίπτουν ἐπί τῆς μονάδος ἐπιφανείας εἰς τήν μονάδα τοῦ χρόνου, $\frac{dN_c}{4\pi V} c\sin\theta\cos\theta d\theta d\varphi$ (ἐξίσωσις 3.8).

Ἐπομένως ἔχομεν:

ὁλική μεταβολή τῆς ὁρμῆς: $\left(\frac{dN_c}{4\pi V} c\sin\theta\cos\theta d\theta d\varphi\right).(-2mc\cos\theta) =$

$$= -\frac{dN_c}{4\pi V} 2mc^2 \sin\theta\cos^2\theta d\theta d\varphi \qquad (3.11)$$

Διά νά εὕρωμεν τήν πίεσιν, dP_c, τήν ὁποίαν ἀσκοῦν τά μόρια ταῦτα, ἀλλάσσομεν τό σημεῖον τῆς μεταβολῆς τῆς ὁρμῆς καί ὁλοκληρώνομεν τήν ἐξίσωσιν (3.11) ὡς πρός τάς δυνατάς τιμάς θ καί φ, ἤτοι μεταξύ 0 καί π/2 καί μεταξύ 0 καί 2π ἀντιστοίχως. Θά ἔχωμεν:

$$dP_c = \frac{dN_c}{4\pi} \frac{2mc^2}{V} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta d\theta \qquad (3.12)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως ταύτης λαμβάνομεν:

$$dP_c = \frac{dN_c mc^2}{V} \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta d\theta \qquad (3.13)$$

Θέτομεν $\cos\theta = x$ ἄρα $\cos^2\theta = x^2$, $d(\cos\theta) = -\sin\theta d\theta = dx$ καί ἡ ἐξίσωσις (3.13) καθίσταται:

$$dP_c = \frac{dN_c mc^2}{V} \int_1^0 -x^2 dx = \frac{dN_c mc^2}{V} \int_0^1 x^2 dx = \frac{dN_c mc^2}{3V} \qquad (3.14)$$

Ἄρα ἡ πίεσις ὅλων τῶν μορίων, ὅλων τῶν ταχυτήτων, ἤτοι ἡ ὁλική πίεσις, εἶναι:

$$P = \int_0^\infty \frac{dN_c mc^2}{3V} = \frac{m}{3V} \int_0^\infty c^2 dN_c \qquad (3.15)$$

Ἐπειδή:

$$\overline{c^2} = \frac{1}{N} \int_0^\infty c^2 dN_c \qquad (3.16)$$

ἕπεται ὅτι:

$$N\overline{c^2} = \int_0^\infty c^2 dN_c \qquad (3.17)$$

καί κατά συνέπειαν:

$$P = \frac{m}{3V} N\overline{c^2} = \frac{1}{3} \frac{Nm\overline{c^2}}{V} \qquad (3.18)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως ταύτης ἕπεται ὅτι:

$$PV = \frac{1}{3} Nm\overline{c^2} \qquad (3.19)$$

καί

$$\overline{c^2} = \frac{3PV}{mN}$$

Ἀλλά mN = μᾶζα τῶν N μορίων είς ὄγκον V. Ἐάν V=v τότε mN_L = M = γραμμομοριακή μᾶζα, καί N_L σταθερά Loschmidt. Ἄρα δυνάμεθα νά γράφωμεν:

$$\sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \qquad (3.20)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἐπιτρέπει τόν ὑπολογισμόν τῆς ταχύτητος τῶν μορίων ἑνός ἀερίου ἐκ τῆς θερμοκρασίας.

Οὕτως ἡ ταχύτης τῶν μορίων τοῦ ὀξυγόνου είς 0^oC (M=32) ἀνέρχεται είς:

$$\sqrt{\overline{c^2_{O_2}}} = \sqrt{\frac{3(8.31x10^7)273}{32}} = 462 \ \frac{m}{sec}$$

Διά δύο ἀέρια π.χ. O_2 καί H_2, ἔχομεν:

$$\sqrt{\frac{\overline{c^2_{H_2}}}{\overline{c^2_{O_2}}}} = \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{H_2}}} \quad \text{καί} \quad \sqrt{\overline{c^2_{H_2}}} = \sqrt{\frac{32}{2}\overline{c^2_{O_2}}} = 4\sqrt{\overline{c^2_{O_2}}}$$

ἤτοι ἡ ταχύτης τῶν μορίων τοῦ H_2 εἶναι τετραπλασία τῆς ἀντιστοίχου τοῦ ὀξυγόνου.

3. 2. Ἀριθμός συγκρούσεων ἐπί τῆς μονάδος ἐπιφανείας

Ὁ ἀριθμός τῶν μορίων ἐντός ὄγκου dV=dAccosθ, περιοχῆς ταχυτήτων c καί c+dc καί διευθύνσεων θ καί θ+dθ καί φ καί φ+dφ, ὁ ὁποῖος θά συγκρουσθῇ είς 1sec μέ τήν ἐπιφάνειαν dA, παρέχεται ὑπό τῆς ἐξισώσεως (3.8), καί εἶναι:

$$\frac{cdN_c}{4\pi V}\sin\theta\cos\theta d\theta d\varphi dA$$

Ἄρα διά τήν μονάδα ἐπιφανείας θά ἔχωμεν:

$$\frac{cdN_c}{4\pi V}\sin\theta\cos\theta d\theta d\varphi$$

Ὁλοκληρώνοντες ἀπό $\theta=0$ ἕως $\theta=\pi/2$ καί ἀπό $\varphi=0$ ἕως $\varphi=2\pi$ λαμβάνομεν:

$$\frac{cdN_c}{4\pi V}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta d\theta$$

$$=\frac{cdN_c}{2V}\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta d\theta$$

Θέτομεν $\sin\theta = x$ ὅτε $d(\sin\theta) = \cos\theta d\theta = dx$.

Ἄρα ἡ παράστασις μετασχηματίζεται εἰς:

$$\frac{cdN_c}{2V}\int_0^1 xdx = \frac{cdN_c}{2V}\left[\frac{x^2}{2}\right]_0^1 = \frac{cdN_c}{4V} \qquad (3.21)$$

Ἡ σχέσις αὕτη παρέχει τόν ἀριθμόν τῶν μορίων, ταχύτητος περιοχῆς c καί $c+dc$, τά ὁποῖα προσπίπτουν ἐπί τῆς μονάδος ἐπιφανείας . Ἑπομένως ὁ ζητούμενος ὁλικός ἀριθμός τῶν μορίων ὅλων τῶν ταχυτήτων εἶναι:

$$N_x=\int_0^\infty\frac{cdN_c}{4V} \qquad (3.22)$$

Ἐπειδή ἰσχύει:

$$\bar{c} = \frac{1}{N}\int_0^\infty cdN_c \qquad (3.23)$$

καί ἄρα:

$$N\bar{c} = \int_0^\infty cdN_c \qquad (3.24)$$

εὑρίσκομεν ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν μορίων ὁ ὁποῖος συγκρούεται, κατά μονάδα χρόνου, μετά τῆς μονάδος τῆς ἐπιφανείας εἶναι:

$$N_x=\frac{N\bar{c}}{4V}=\frac{n\bar{c}}{4} \qquad (3.25)$$

ὅπου n ἡ πυκνότης τῶν μορίων.

* * *

4. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΑΕΡΙΟΥ

Τό πρόβλημα τῆς κατανομῆς τῶν ταχυτήτων τῶν μορίων ἑνός ἀερίου ἀντεμετωπίσθη ὑπό τοῦ Maxwell καί ἡ ἔκφρασις τοῦ ποσοστοῦ τῶν μορίων, δεδομένης περιοχῆς ταχυτήτων, συναρτήσει τῆς ταχύτητος ἀποτελεῖ τόν νόμον τῆς κατανομῆς ταχυτήτων τοῦ Maxwell. Ὁ νόμος οὗτος εἶναι καθαρῶς μαθηματικός, καί οἱ φυσικοί νόμοι οἱ σχετιζόμενοι μέ τήν συμπεριφοράν τῶν μορίων κατά τάς συγκρούσεις μεταξύ των καί μετά τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου καλύπτονται ἀπό τήν βασικήν προϋπόθεσιν τῆς τυχαίας, χαώδους κινήσεως τῶν μορίων. Ὁ ὑπολογισμός τοῦ ἀριθμοῦ τῶν διαμοριακῶν συγκρούσεων, τῆς μέσης ἐλευθέρας διαδρομῆς καί τῶν ἐξ αὐτῶν ἐξηρτημένων ἰδιοτήτων προκύπτουν ἀβιάστως ἐκ τοῦ νόμου τῆς κατανομῆς κατά Maxwell. Ἀργότερον τό ὅλον πρόβλημα ἐτέθη ἐπί εὐρυτέρας βάσεως ὑπό τοῦ Boltzmann διά τῆς χρησιμοποιήσεως τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς. Εἰς τό κεφάλαιον τοῦτο ἐκτίθεται ἡ ἀντιμετώπισις τοῦ προβλήματος κατά Maxwell.

Εἶναι γνωστόν ὅτι αἱ ταχύτητες τῶν διαφόρων μορίων ἑνός ἀερίου δέν εἶναι ἴσαι. Ἀκόμη καί ἐάν ἀρχικῶς ἦσαν ἴσαι, μετ'ὀλίγον, τά μόρια λόγῳ τῶν συγκρούσεων μεταξύ των δέν ἔχουν τήν αὐτήν ταχύτητα. Ἐν τούτοις, ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν, ἡ μέση κινητική ἐνέργεια εἶναι σταθερά. Τοῦτο σημαίνει ὅτι, μολονότι ἡ ταχύτης τῶν μορίων, λόγῳ τῶν συγκρούσεων, συνεχῶς μεταβάλλεται κατά μέτρον καί διεύθυνσιν, ἐν τούτοις ὁ ἀριθμός τῶν μορίων, τῶν ὁποίων τά μέτρα τῶν ταχυτήτων κεῖνται μεταξύ ὡρισμένων στενῶν ὁρίων, εἶναι σταθερός.

Θεωρήσωμεν άέριον έκ μεγάλου άριθμοῦ N μορίων, έν θερμικῇ ἰσορροπίᾳ, έντός δοχείου. Ἡ κίνησις τῶν μορίων τούτων ὑποτίθεται ὅτι εἶναι τυχαία. Τά μόρια κινοῦνται πρός τάς διαφόρους διευθύνσεις μέ διαφόρους ταχύτητας. Ἡ πιθανότης P νά ἔχῃ τυχόν μόριον ταχύτητα μεταξύ c καί c+dc ἰσοῦται πρός τόν λόγον τοῦ άριθμοῦ dN_c τῶν μορίων, τά όποῖα ἔχουν ταχύτητα είς τήν δοθεῖσαν περιοχήν, διά τοῦ όλικοῦ άριθμοῦ N τῶν μορίων, ἤτοι:

$$P = \frac{dN_c}{N} \tag{4.1}$$

Πρέπει νά τονισθῇ ὅτι, έφ'ὅσον ἡ ταχύτης εἶναι συνεχής μεταβλητή, δέν δυνάμεθα νά όμιλῶμεν περί τῆς πιθανότητος νά ἔχῃ ἕν μόριον άκριβῶς τήν ταχύτητα c. Ἡ πιθανότης αὕτη εἶναι πρακτικῶς μηδενική διότι ἕκαστον μόριον δύναται νά λάβῃ άπειρίαν τιμῶν ταχυτήτων. Πεπερασμένη πιθανότης ὑπάρχει μόνον ὅταν ἔχωμεν πεπερασμένον εὖρος ταχυτήτων dc, πλησίον δεδομένης ταχύτητος c. Ἐάν τό εὖρος dc εἶναι μικρόν, διπλασιάζοντες τό εὖρος dc θά ἔχωμεν διπλασιασμόν τοῦ άριθμοῦ τῶν μορίων είς τήν περιοχήν ταύτην.

Γενικῶς ἡ πιθανότης νά ἔχῃ ἕν μόριον ταχύτητα μεταξύ c καί c+dc α) εἶναι άνάλογος τοῦ εὔρους dc καί β) έξαρτᾶται έκ τῆς έκάστοτε τιμῆς τῆς ταχύτητος c.

Ἄρα δυνάμεθα νά γράφωμεν:

$$P = \frac{dN_c}{N} = f(c)dc \tag{4.2}$$

ὅπου ἡ μορφή τῆς συναρτήσεως f(c) πρέπει νά προσδιορισθῇ.

Δοθέντος ὅτι δέν ένδιαφερόμεθα διά τήν διεύθυνσιν τῆς κινήσεως τῶν μορίων, άλλά μόνον διά τό μέτρον τῆς ταχύτητος c, ἡ όποία δύναται νά κυμαίνεται μεταξύ c=0 καί $c = \infty$, καί έπειδή δέν ὑπάρχουν μόρια μέ ταχύτητα c=0, ἕπεται ὅτι ἡ τιμή τῆς συναρτήσεως f(c) είς τήν περίπτωσιν αὐτήν εἶναι μηδενική. Ἐπειδή έπίσης ὁ άριθμός τῶν μορίων μέ ταχύτητα $c=\infty$

εἶναι μηδέν (διότι ἄλλως ἡ ἐνέργεια τοῦ ἀερίου θά ἦτο ἄπειρος), ἕπεται ὅτι καί διά $c=\infty$ ἡ τιμή τῆς $f(c)$ εἶναι ἴση πρός τό μηδέν. Ἡ συνάρτησις $f(c)$ καλεῖται σ υ ν ά ρ τ η - σ ι ς κ α τ α ν ο μ ῆ ς καί ὁ ὑπολογισμός αὐτῆς γίνεται συμφώνως πρός τά κατωτέρω ἐκτιθέμενα.

4. 1. Κατανομή κατά Maxwell

Θεωρήσωμεν ὅτι αἱ συνιστῶσαι τῆς ταχύτητος ὡς πρός τάς τρεῖς διευθύνσεις τῶν καρτεσιανῶν συντεταγμένων x,y,z εἶναι u,υ,w ἀντιστοίχως. Ἔστω dN_u ὁ ἀριθμός τῶν μορίων τά ὁποῖα ἔχουν συνιστῶσαν ταχύτητος μεταξύ u καί $u+du$. Ἡ πιθανότης νά εὕρωμεν ἕν τοιοῦτο μόριον βάσει τῆς ἐξισώσεως (4.2) εἶναι:

$$\frac{dN_u}{N} = f(u)du \qquad (4.3)$$

Ὑποτίθεται ὅτι ἡ πιθανότης dN_u/N δέν ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν τιμῶν τῶν συνιστωσῶν υ καί w. Μολονότι τό du εἶναι μικρόν ἐν συγκρίσει πρός τήν u, τό dN_u εἶναι μεγάλος ἀριθμός, διότι καί τό N εἶναι πολύ μεγάλος ἀριθμός.

Κατά τόν αὐτόν συλλογισμόν θά ἔχωμεν καί διά τάς συνιστώσας ταχύτητος μεταξύ υ καί $\upsilon+d\upsilon$ καί w καί $w+dw$:

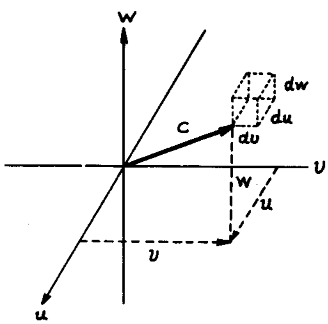
$$\frac{dN_\upsilon}{N} = f(\upsilon)d\upsilon \quad , \quad \frac{dN_w}{N} = f(w)dw \qquad (4.4)$$

Αἱ συναρτήσεις κατανομῆς πρέπει νά εἶναι τῆς αὐτῆς ἀκριβῶς μορφῆς, καθ'ὅσον δέν ὑπάρχει προτίμησις ὡς πρός τούς τρεῖς ἄξονας. Ἐάν ὁ ἀριθμός τῶν μορίων τά ὁποῖα ἔχουν συνιστώσας ταχύτητος, ταυτοχρόνως, μεταξύ u καί $u+du$, υ καί $\upsilon+d\upsilon$ καί w καί $w+dw$ εἶναι $dN_{u\upsilon w}$, ἡ πιθανότης νά εὕρωμεν ἕν τοιοῦτο μόριον θά εἶναι, ἐξ ὁρισμοῦ, τό γινόμενον τῶν πιθανοτήτων, ἤτοι:

$$\frac{dN_{u\upsilon w}}{N} = \frac{dN_u}{N}\,\frac{dN_\upsilon}{N}\,\frac{dN_w}{N}$$

$$= f(u)f(\upsilon)f(w)du\,d\upsilon\,dw \qquad (4.5)$$

Θεωρήσωμεν ἤδη τρισορθογώνιον σύστημα συντεταγμένων u, υ,w. Ἕν τοιοῦτο σύστημα καθορίζει ἕνα "χῶρον ταχυτήτων", εἰς τόν ὁποῖον ἕν μόριον (παριστάμενον δι'ἑνός ἀντιπροσωπευτικοῦ σημείου) ἔχει ταχύτητα ὁριζομένην ὑπό τῆς ἐπιβατικῆς ἀκτῖνος c, καί συνιστώσας ταχύτητος ἀντιστοιχούσας εἰς τάς συντεταγμένας αὐτοῦ (σχ.4.1).



Σχ.4.1.

Ὁ ἀριθμός τῶν μορίων $dN_{u\upsilon w}$ εἶναι ὁ ἀριθμός τῶν ἀντιπροσωπευτικῶν σημείων εἰς τόν στοιχειώδη ὄγκον dudυdw. Ὁ ἀριθμός τῶν ἀντιπροσωπευτικῶν σημείων, κατά μονάδα ὄγκου, ἀποτελεῖ τήν πυκνότητα σημείων, ρ, εἰς τόν χῶρον τῶν ταχυτήτων:

$$\rho = \frac{dN_{u\upsilon w}}{du\,d\upsilon\,dw} = Nf(u)f(\upsilon)f(w) \qquad (4.6)$$

Ἐφ'ὅσον δέν ὑπάρχει προτιμητέα διεύθυνσις κινήσεως, ἡ πυκνότης ρ εἶναι ἡ αὐτή εἰς οἱονδήποτε ἴσον στοιχειώδη ὄγκον εἰς τήν αὐτήν ἀκτινικήν ἀπόστασιν c ἀπό τῆς ἀρχῆς τῶν ἀξόνων, εἶναι δέ:

$$c = \sqrt{u^2 + \upsilon^2 + w^2} \qquad (4.7)$$

Ἑπομένως διά δεδομένην τιμήν c ἡ Nf(u)f(υ)f(w) εἶναι σταθερά.

Συνεπῶς ἔχομεν:

$$Nf(u)f(\upsilon)f(w) = \text{σταθ.} \qquad (4.8)$$

ὅταν:

$$u^2 + \upsilon^2 + w^2 = c^2 = \text{σταθ.} \qquad (4.9)$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει:

$$f'(u)f(\upsilon)f(w)du + f'(\upsilon)f(u)f(w)d\upsilon + f'(w)f(u)f(\upsilon)dw = 0 \qquad (4.10)$$

Διαιροῦντες διά $f(u)f(\upsilon)f(w)$

λαμβάνομεν:

$$\frac{f'(u)}{f(u)}\,du+\frac{f'(\upsilon)}{f(\upsilon)}\,d\upsilon+\frac{f'(w)}{f(w)}\,dw=0 \qquad (4.11)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4.9) ἔχομεν:

$$udu + \upsilon d\upsilon + wdw = 0 \qquad (4.12)$$

Ἀμφότεραι αἱ ἐξισώσεις (4.11) καί (4.12) πρέπει νά ἱκανοποιῶνται ταυτοχρόνως. Συνεπῶς αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταί περιορίζονται εἰς δύο. Χρησιμοποιοῦντες τήν μέθοδον Lagrange συνδυάζομεν τάς δύο ἐξισώσεις. Πρός τοῦτο πολλαπλασιάζομεν τήν ἐξίσωσιν (4.12) μέ μίαν αὐθαίρετον σταθεράν λ, ἡ τιμή τῆς ὁποίας θά εὑρεθῇ ἀργότερον, καί λαμβάνομεν

$$\lambda udu + \lambda\upsilon d\upsilon + \lambda wdw = 0 \qquad (4.13)$$

Προσθέτομεν ταύτην εἰς τήν ἐξίσωσιν (4.11) καί ἔχομεν:

$$\left(\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u\right) du + \left(\frac{f'(\upsilon)}{f(\upsilon)} + \lambda\upsilon\right) d\upsilon + \left(\frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w\right) dw = 0 \qquad (4.14)$$

Ἐπιλέγομεν ἤδη τήν τιμήν λ οὕτως ὥστε εἷς ἐκ τῶν συντελεστῶν τῆς σχέσεως (4.14) νά μηδενίζεται, ἔστω:

$$\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u = 0 \qquad (4.15)$$

Δεδομένου ὅτι αἱ ὑπόλοιποι μεταβληταί εἶναι ἀνεξάρτητοι, ἐπιλέγοντες $dw = 0$ καί $d\upsilon \neq 0$ λαμβάνομεν:

$$\frac{f'(\upsilon)}{f(\upsilon)} + \lambda\upsilon = 0 \qquad (4.16)$$

ἐπιλέγοντες δέ $d\upsilon = 0$ καί $dw \neq 0$ λαμβάνομεν:

$$\frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w = 0 \qquad (4.17)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (4.15), (4.16) καί (4.17) προκύπτει:

$$\frac{f'(u)}{f(u)}\,du = -\lambda u\,du$$

$$\frac{f'(\upsilon)}{f(\upsilon)}\,d\upsilon = -\lambda\upsilon\,d\upsilon \qquad (4.18)$$

$$\frac{f'(w)}{f(w)}\,dw = -\lambda w\,dw$$

Ὁλοκλήρωσις τῶν ἐξισώσεων τούτων δίδει τήν μορφήν τῆς συναρτήσεως f:

$$\ln f(u) = -\frac{\lambda u^2}{2} + \ln A$$

$$\ln f(\upsilon) = -\frac{\lambda \upsilon^2}{2} + \ln A \qquad (4.19)$$

$$\ln f(w) = -\frac{\lambda w^2}{2} + \ln A$$

ὅπου lnA σταθερά τῆς ὁλοκληρώσεως.

Ἑπομένως:

$$f(u) = Ae^{-\frac{\lambda u^2}{2}}$$

$$f(\upsilon) = Ae^{-\frac{\lambda \upsilon^2}{2}} \qquad (4.20)$$

$$f(w) = Ae^{-\frac{\lambda w^2}{2}}$$

Ἡ σταθερά ὁλοκληρώσεως A εἶναι προφανῶς ἡ αὐτή εἰς τάς τρεῖς περιπτώσεις. Ἐξ ἄλλου ἡ τιμή τοῦ λ πρέπει νά εἶναι θετική. Ἐάν ὁ ἐκθέτης ἔχῃ θετικόν σημεῖον, προκύπτει ὅτι, ὅταν π.χ. ἡ συνιστῶσα τῆς ταχύτητος u λάβῃ τήν τιμήν ∞, ἡ πιθανότης νά εὕρωμεν ἕν τοιοῦτο μόριον καθίσταται ἄπειρος, ὅπερ ἀδύνατον. Ἑπομένως ὁ ἐκθέτης πρέπει νά εἶναι ἀρνητικός, ὥστε ἡ πιθανότης νά εὕρωμεν μόριον μέ συνιστῶσαν ταχύτητος ἄπειρον (ἤτοι μέ κινητικήν ἐνέργειαν ∞) νά εἶναι μηδενική. Οὕτω δικαιολογεῖται ἀπό φυσικῆς πλευρᾶς ἡ θετική τιμή τοῦ λ. Διά τοῦτο θέτομεν, ἀντί λ, τόν θετικόν παράγοντα β^2, ἤτοι:

$$\beta^2 \equiv \frac{\lambda}{2} \qquad (4.21)$$

καί αἱ ἐξισώσεις (4.20) γράφονται:

$$f(u) = Ae^{-\beta^2 u^2} \qquad (4.22)$$

$$f(\upsilon) = Ae^{-\beta^2 \upsilon^2}$$

$$f(w) = Ae^{-\beta^2 w^2}$$

Μολονότι τό ἀρχικόν μας πρόβλημα, τῆς εὑρέσεως τῆς κατανομῆς τῶν μοριακῶν ταχυτήτων, δέν ἐλύθη, ἐν τούτοις εὕρομεν τήν μορφήν τῆς συναρτήσεως $f(u)$ (ὡς καί τῶν $f(\upsilon)$, $f(w)$).

Εἰς τήν καθαρῶς μαθηματικήν ἀνάπτυξιν ὑπεισῆλθον ἐν τούτοις δύο φυσικαί ὑποθέσεις: ὅτι ἡ κίνησις εἶναι ἰσότροπος καί ὅτι διά $u\rightarrow\infty$ ἡ τιμή τῆς $f(u)$ τείνει πρός τό μηδέν. Βεβαίως ἀπομένει ὁ καθορισμός τῶν σταθερῶν A καί β.

Ἡ πιθανότης νά εὕρωμεν μόριον μέ συνιστῶσαν ταχύτητος μεταξύ u καί $u+du$ εἶναι:

$$P_u=\frac{dN_u}{N}=f(u)du=Ae^{-\beta^2u^2}du \qquad (4.23)$$

Κατ' ἀναλογίαν ἔχομεν:

$$P_\upsilon=\frac{dN_\upsilon}{N}=f(\upsilon)d\upsilon=Ae^{-\beta^2\upsilon^2}d\upsilon \qquad (4.24)$$

$$P_w=\frac{dN_w}{N}=f(w)dw=Ae^{-\beta^2w^2}dw \qquad (4.25)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (4.23), (4.24) καί (4.25), ἐν συνδυασμῷ πρός τήν ἐξίσωσιν (4.5), λαμβάνομεν:

$$\frac{dN_{u\upsilon w}}{N}=A^3e^{-\beta^2(u^2+\upsilon^2+w^2)}du\,d\upsilon\,dw \qquad (4.26)$$

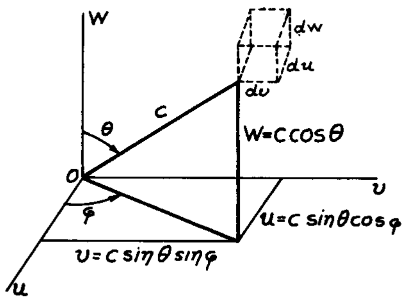
Ἡ σχέσις αὕτη δίδει τό ποσοστόν τῶν μορίων τῶν ὁποίων τό ἄνυσμα τῆς ταχύτητος c καταλήγει εἰς τόν στοιχειώδη ὄγκον $du\,d\upsilon\,dw$. Ἡ c ἀποτελεῖ ἀκτινικήν συντεταγμένην.

Ἡ ἐξίσωσις (4.26) δύναται νά ἐκφρασθῇ εἰς σφαιρικάς συντεταγμένας c,θ,φ.

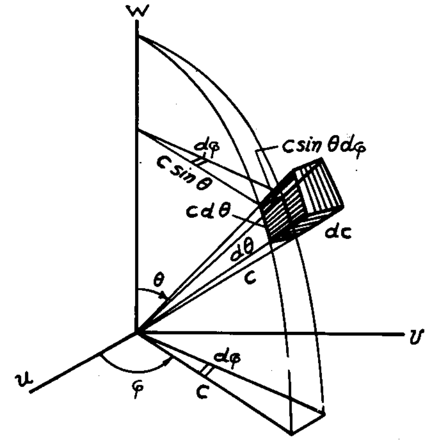
Ὁ μετασχηματισμός μεταξύ τῶν συστημάτων καρτεσιανῶν καί σφαιρικῶν συντεταγμένων εἶναι, (σχ.4.2):

$$c^2=u^2+\upsilon^2+w^2 \qquad (4.27)$$

$$\left.\begin{aligned} u &= c\sin\theta\cos\varphi\\ \upsilon &= c\sin\theta\sin\varphi\\ w &= c\cos\theta \end{aligned}\right\} \qquad (4.28)$$



Σχ. 4.2α.



Σχ. 4.2β.

Ἐκ τοῦ σχήματος (4.2β) ἐν συσχετισμῷ πρός τό σχῆμα (4.2α) λαμβάνομεν:

$$dudvdw = c^2 \sin\theta d\theta d\varphi dc \qquad (4.29)$$

Ἑπομένως ἡ ἐξίσωσις (4.26) γράφεται:

$$\frac{dN_{c\theta\varphi}}{N} = A^3 e^{-\beta^2 c^2} c^2 \sin\theta d\theta d\varphi dc \qquad (4.30)$$

Δυνάμεθα νά ὁλοκληρώσωμεν δι'ὅλας τάς τιμάς τοῦ θ καί φ ἤτοι ἀπό 0 ἕως π καί ἀπό 0 ἕως 2π ἀντιστοίχως. Ἄρα ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4.30) λαμβάνομεν:

$$\frac{dN_c}{N} = A^3 e^{-\beta^2 c^2} c^2 dc \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= A^3 e^{-\beta^2 c^2} 2\pi c^2 dc \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta$$

$$= 4\pi A^3 e^{-\beta^2 c^2} c^2 dc = f(c)dc \qquad (4.31)$$

διότι

$$\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta = 2$$

Ἄρα:

$$f(c) = 4\pi A^3 e^{-\beta^2 c^2} c^2 \qquad (4.32)$$

Ἡ ἐξίσωσις (4.32) ἀποτελεῖ τήν συνάρτησιν κατανομῆς τῶν μοριακῶν ταχυτήτων κατά Maxwell καί τήν λύσιν τοῦ προβλήματος, ὡς διετυπώθη προηγουμένως. Ἡ συνάρτησις f(c) εἶναι κανονικοποιημένη. Δι'ἁπλῆς ὁλοκληρώσεως διά τάς δυνατάς τιμάς τοῦ c, ἤτοι ἀπό c=0 ἕως c=∞, λαμβάνομεν:

$$\int_0^{\infty} f(c)dc = 1 \qquad (4.33)$$

Πρίν ἤ χρησιμοποιηθοῦν αἱ ἐξισώσεις (4.32) καί (4.22) πρέπει νά καθορισθοῦν αἱ σταθεραί A καί β.

4. 2. Ὑπολογισμός τῆς σταθερᾶς A

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4.31) παρατηροῦμεν ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν μορίων dN_c, μέ ταχύτητας μεταξύ c καί c+dc, εἶναι:

$$dN_c = 4\pi N A^3 c^2 e^{-\beta^2 c^2} dc \qquad (4.34)$$

Ὁ ὁλικός ἀριθμός τῶν μορίων προκύπτει δι'ὁλοκληρώσεως τοῦ dN_c δι'ὅλας τάς δυνατάς τιμάς c, αἱ ὁποῖαι κεῖνται μεταξύ 0 καί ∞:

$$N = \int_{c=0}^{c=\infty} dN_c = \int_0^{\infty} 4\pi N A^3 c^2 e^{-\beta^2 c^2} dc \qquad (4.35)$$

Ἑπομένως:

$$\frac{1}{4\pi A^3} = \int_0^{\infty} c^2 e^{-\beta^2 c^2} dc \qquad (4.36)$$

Ἀλλά τό ὁλοκλήρωμα παρέχεται ὑπό τοῦ πίνακος (4.1), τά ὁλοκληρώματα τοῦ ὁποίου ὑπολογίζονται εἰς τό κεφάλαιον (4.7).

Πίναξ 4.1

$$A_n = \int_0^{\infty} \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = \sqrt{\pi}\,\frac{1.3\ldots(2n-1)}{2^{n+1}}\,\frac{1}{\alpha^{n+1/2}} \;\because\; A_o = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$B_n = \int_0^{\infty} \upsilon^{2n+1} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = \frac{1}{2}(n!)\,\frac{1}{\alpha^{n+1}} \;\because\; B_o = \frac{1}{2\alpha}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = 2\int_0^{\infty} \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon \;\because\; \int_{-\infty}^{+\infty} \upsilon^{2n+1} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = 0$$

Λαμβάνοντες ὑπ'ὄψιν ὅτι $\alpha=\beta^2$ εὑρίσκομεν:

$$\int_0^\infty c^2 e^{-\beta^2 c^2} dc = \frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^3} \tag{4.37}$$

καί ἄρα:

$$\frac{1}{4\pi A^3} = \frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^3}$$

εἴτε:

$$A = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \tag{4.38}$$

Συνεπῶς ἡ ἐξίσωσις (4.34) γράφεται:

$$dN_c = 4N \frac{\beta^3}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 c^2} c^2 dc \tag{4.39}$$

Ἄρα:

$$\frac{dN_c}{N} = f(c)dc = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 c^2} c^2 dc \tag{4.40}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή δίδει τό ποσοστόν τῶν μορίων τῶν ὁποίων ἡ ταχύτης ἔχει τιμήν μεταξύ c καί c+dc.

4. 3. Ὑπολογισμός τῆς σταθερᾶς β

Διά νά ὑπολογίσωμεν τήν σταθεράν β, κάμνομεν χρῆσιν τοῦ ὁρισμοῦ τοῦ μέσου τετραγώνου τῆς ταχύτητος:

$$\overline{c^2} = \frac{1}{N}\int_0^\infty c^2 dN_c \tag{4.41}$$

Ἡ ἐξίσωσις (4.41) δυνάμει τῆς (4.39) γράφεται:

$$\overline{c^2} = \frac{1}{N}\int_0^\infty c^2 4N \frac{\beta^3}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 c^2} c^2 dc$$

$$= \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty c^4 e^{-\beta^2 c^2} dc \tag{4.42}$$

Ἀλλ'ἐκ τοῦ πίνακος (4.1) προκύπτει ὅτι:

$$\int_0^\infty c^4 e^{-\beta^2 c^2} dc = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi}}{\beta^5} \tag{4.43}$$

Κατά συνέπειαν ἡ ἐξίσωσις (4.42) καταλήγει εἰς τήν:

$$\overline{c^2} = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi}}{\beta^5} = \frac{3}{2\beta^2} \tag{4.44}$$

'Εκ τῆς γνωστῆς σχέσεως:

$$\frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{3}{2}kT$$

ἔχομεν:

$$\overline{c^2} = \frac{3kT}{m} \qquad (4.45)$$

Συγκρίνοντες τάς ἐξισώσεις (4.44) καί (4.45) εὑρίσκομεν ὅτι:

$$\beta = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \qquad (4.46)$$

καί ἄρα ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4.38) προκύπτει:

$$A = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \qquad (4.47)$$

εἴτε:

$$A^3 = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \qquad (4.48)$$

Κατά συνέπειαν ἡ συνάρτησις κατανομῆς μοριακῶν ταχυτήτων (4.32):

$$f(c) = 4\pi A^3 e^{-\beta^2 c^2} c^2$$

γράφεται:

$$f(c) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{mc^2}{2kT}} \qquad (4.49)$$

'Επομένως ἡ ἐξίσωσις (4.39) γράφεται:

$$dN_c = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc \qquad (4.50)$$

ἐκφράζει δέ τόν ἀριθμόν τῶν μορίων, τῶν ὁποίων ἡ ταχύτης ἔχει τιμήν μεταξύ c καί c+dc, συναρτήσει τῆς μάζης τῶν μορίων, τῆς ταχύτητος καί τῆς θερμοκρασίας.

4. 4. Γραφική παράστασις τῶν f(u) καί f(c)

Βάσει τῶν τιμῶν A καί β, αἱ ἐξισώσεις (4.23), (4.24) καί (4.25) γράφονται:

$$\frac{dN_u}{N} = f(u)du = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} du$$

$$\frac{dN_\upsilon}{N} = f(\upsilon)d\upsilon = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\upsilon^2}{2kT}} d\upsilon \qquad (4.51)$$

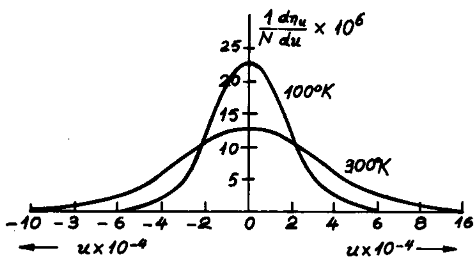
$$\frac{dN_w}{N} = f(w)dw = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mw^2}{2kT}} dw$$

Ἡ συνάρτησις $f(u) = Ae^{-\beta^2 u^2}$

ἔχει, γενικῶς, τήν μορφήν τῆς καμπύλης κώδωνος τῆς συναρτήσεως:

$$y = e^{-x^2} \qquad (4.52)$$

Κεῖται είς τό πρῶτον καί δεύτερον τεταρτημόριον, εἶναι συμμετρική ὡς πρός τόν ἄξονα $f(u)$ καί ἔχει τόν ἄξονα u ὡς ἀσύμπτωτον (σχ.4.3).



Σχ.4.3.

Ἡ καμπύλη ἔχει ἕν μέγιστον καί δύο σημεῖα ἀναστροφῆς. Τό μέγιστον κεῖται είς τό σημεῖον $u=0$, ὅτε $f(u)=(m/2\pi kT)^{1/2}=A$. Ἐκ ταύτης προκύπτει ὅτι μεγαλυτέρα τιμή τοῦ A ἀντιστοιχεῖ είς μικροτέρας θερμοκρασίας καί ἀντιστρόφως. Ἑπομένως ὁ ἀριθμός τῶν μορίων μέ συνιστῶσαν ταχύτητος $u=0$ ἐλαττοῦται μέ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας. Ἡ μορφή τῶν καμπυλῶν τοῦ σχήματος (4.3) διά διαφόρους θερμοκρασίας δικαιολογεῖται ἐκ τῆς συνθήκης κανονικοποιήσεως ἡ ὁποία ἀπαιτεῖ ὅπως:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(u)du = 1 \qquad (4.53)$$

Ἡ συνάρτησις:

$$f(c) = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 c^2} c^2$$

ἀκολουθεῖ ποιοτικῶς τήν καμπύλην:

$$y = e^{-x^2} x^2 \qquad (4.54)$$

δοθέντος ὅτι τό β εἶναι σταθερόν διά δεδομένην θερμοκρασίαν. Τό β, ἁπλῶς, αὐξάνει ἤ ἐλαττώνει τό εὖρος τοῦ κώδωνος.

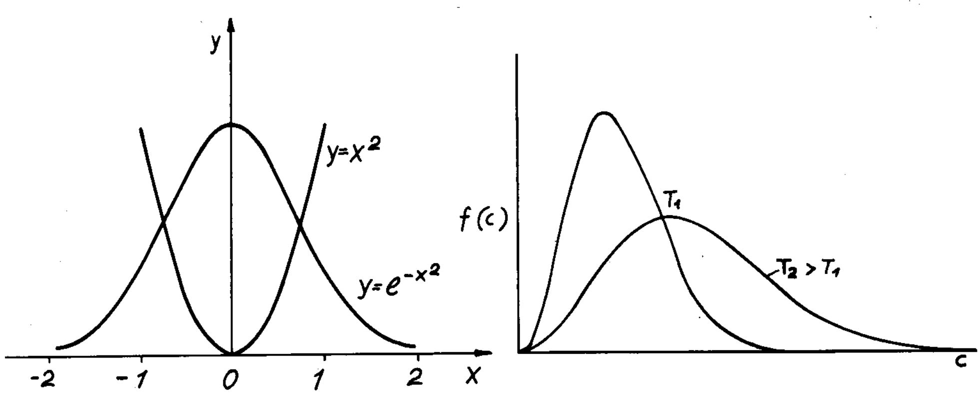
Ἡ συνάρτησις ἀποτελεῖται ἐκ δύο παραγόντων:

α) τοῦ παράγοντος $e^{-\beta^2 c^2}$ (καμπύλη κώδωνος) καί

β) τοῦ παράγοντος $\frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}\, c^2$ (παραβολική καμπύλη).

Διά $c=0$ ἔχομεν $e^{-\beta^2 c^2} = 1$ καί συνεπῶς είς τήν περιοχήν αὐτήν ἡ καμπύλη πρέπει νά προσεγγίζῃ τήν παραβολήν, καθ' ὅσον σημασίαν ἔχει ὁ παράγων $\frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}c^2$. Διά $c\rightarrow\infty$, ἡ $f(c)\rightarrow 0$, διότι ὁ ἐκθετικός παράγων ἐλαττοῦται ταχύτερον ἀπό ὅσον αὐξάνει ὁ παράγων c^2. Ἐπομένως ἔχομεν ἕν μέγιστον καί δύο σημεῖα ἀναστροφῆς. Ἡ καμπύλη τῆς συναρτήσεως κατανομῆς, $f(c)$, ἔχει φυσικήν ἔννοιαν μόνον διά τιμάς τοῦ c μεταξύ 0 καί ∞. Διά τάς τιμάς 0 καί ∞ ἡ $f(c)$ λαμβάνει τιμήν μηδενικήν.

Ἡ γραφική πάράστασις τῶν δύο τούτων παραγόντων ὡς καί τῆς συναρτήσεως, $f(c)$, δίδεται είς τό σχῆμα (4.4α,β).



Σχ.4.4α,β.

Είς τήν καμπύλην τοῦ σχήματος παρατηροῦμεν ὅτι διά δεδομένην θερμοκρασίαν, ὁ ἀριθμός τῶν μορίων μέ πολύ μικράς ἤ πολύ μεγάλας ταχύτητας εἶναι πολύ μικρός. Είς τό σχῆμα τοῦτο καταφαίνεται ἐπίσης ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας. Μέ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας διευρύνεται ἡ κατανομή ταχυτήτων,καί τό μέγιστον μετατοπίζεται πρός μεγαλυτέρας ταχύτητας, ἐνῷ τό ὕψος τοῦ μεγίστου ἐλαττοῦται, καθ'ὅσον πρέπει:

$$\int_0^\infty f(c)dc=1$$

Εἰς πολύ χαμηλάς θερμοκρασίας ὁ χαρακτηριστικός κώδων τῆς καμπύλης κατανομῆς ταχυτήτων περιορίζεται πολύ κατά τό πλάτος του. Ἐπειδή ἡ ταχύτης ἑνός μορίου, διά δεδομένην θερμοκρασίαν, εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τῆς μάζης αὐτοῦ, ἕπεται ὅτι μόρια ἑνός ἀερίου μεγάλης μάζης ἔχουν κατανομήν ταχυτήτων μέ στενώτερον κώδωνα ἀπό τά μόρια ἑνός ἀερίου μικροτέρας μάζης., (μεγάλη τιμή τῆς β).

Θά εὕρωμεν ἤδη τό μέγιστον τῆς καμπύλης f(c), ἤτοι τήν ταχύτητα ἐκείνην, ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς τό μέγιστον ποσοστόν τῶν μορίων. Ἡ ταχύτης αὕτη ὁρίζεται ὡς π ι θ α ν ω τ έ ρ α ταχύτης. Ἡ πιθανωτέρα τιμή τῆς ταχύτητος εἶναι ἐκείνη διά τήν ὁποίαν ἡ παράγωγος $\partial f(c)/\partial c$ μηδενίζεται, ἐνῷ συγχρόνως ἡ δευτέρα παράγωγος καθίσταται ἀρνητική, ἤτοι:

$$\frac{\partial f(c)}{\partial c}=\frac{\partial\left(\frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}\,e^{-\beta^2c^2}c^2\right)}{\partial c}$$

$$=\frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}\left[c^2e^{-\beta^2c^2}(-2\beta^2c)+2ce^{-\beta^2c^2}\right]$$

$$=\frac{8\beta^3}{\sqrt{\pi}}\,e^{-\beta^2c^2}c(1-\beta^2c^2)=0 \qquad (4.55)$$

Ἡ παράγωγος μηδενίζεται διά c=0, c=∞ καί διά $1-\beta^2c^2=0$. Αἱ δύο πρῶται τιμαί εἶναι φυσικῶς ἀπαράδεκτοι ὡς μηδενίζουσαι τήν συνάρτησιν. Ἑπομένως ἡ πιθανωτέρα ταχύτης δίδεται ὑπό τῆς ἐξισώσεως:

$$1-\beta^2c_\pi^2=0 \qquad (4.56)$$

ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει:

$$c_\pi=\frac{1}{\beta} \qquad (4.57)$$

Ἡ τιμή αὕτη καθιστᾶ τήν δευτέραν παράγωγον ἀρνητικήν.

'Αλλά εἴδομεν ὅτι:

$$\beta = \sqrt{\frac{m}{2kT}}$$

'Επομένως:

$$c_\pi = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{4.58}$$

Δι'αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας αὐξάνει ἡ c_π, ἀλλ'ὁ ἀριθμός τῶν μορίων τά ὁποῖα ἔχουν ταχύτητα τήν πιθανωτέραν ταχύτητα ἐλαττοῦται. 'Η καμπύλη δέν εἶναι συμμετρική περί τήν πιθανωτέραν τιμήν, διότι ἡ μικροτέρα ταχύτης εἶναι μέν μηδέν ἀλλά δέν ὑπάρχει ὅριον ὡς πρός τήν μεγίστην τιμήν τῆς ταχύτητος. 'Ακριβέστερον, ἡ τιμή τῆς ταχύτητος κυμαίνεται μεταξύ μηδενός καί τῆς ταχύτητος τοῦ φωτός, ἀλλά διά τήν μαθηματικήν ἁπλότητα θέτομεν ὡς ἀνωτέραν τιμήν ταχύτητος $c=\infty$.
Τό ποσοστόν τῶν μορίων μέ ταχύτητα ἐκφραζομένην εἰς πολλαπλάσια τῆς c_π, διά τό αὐτό εὖρος dc, εὑρίσκεται ὡς ἑξῆς:
Δοθέντος ὅτι:

$$\frac{dN_c}{N} = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\beta^2 c^2}\, c^2\, dc \tag{4.59}$$

καί

$$\frac{dN_{c_\pi}}{N} = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\beta^2 c_\pi^2}\, c_\pi^2\, dc \tag{4.60}$$

ὁ λόγος αὐτῶν δίδει:

$$\frac{dN_c}{dN_{c_\pi}} = e^{\beta^2 c_\pi^2 - \beta^2 c^2}\,\frac{c^2}{c_\pi^2} = e^{\beta^2 c_\pi^2\left(1-\frac{c^2}{c_\pi^2}\right)}\,\frac{c^2}{c_\pi^2} \tag{4.61}$$

'Επειδή $c_\pi^2 = 1/\beta^2$, θέτοντες $c=\gamma c_\pi$ (ὅπου $\gamma>0$) λαμβάνομεν:

$$\frac{dN_c}{dN_{c_\pi}} = \gamma^2 e^{(1-\gamma^2)} \tag{4.62}$$

Οὕτω διά τάς τιμάς:

	γ =	$\frac{1}{2}$	1	2	3
ἔχομεν:	$\frac{dN_c}{dN_{c_\pi}}$ =	0.53	1	0.2	0.003

Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ κατανομή ταχυτήτων εἶναι τοιαύτη, ὥστε ἐάν 300 μόρια ἔχουν ταχύτητα c ἴσην πρός c_π, τότε 150 μόρια ἔχουν ταχύτητα $c = \frac{1}{2} c_\pi$, 60 μόρια ἔχουν ταχύτητα $c=2c_\pi$, καί 1 μόριον ἔχει ταχύτητα $c=3c_\pi$.
Τό ποσοστόν τῶν μορίων μέ ταχύτητας μεγαλυτέρας τῆς $10c_\pi$, εἶναι 9×10^{-42}

4. 5. Ταχύτητες μορίων

Δοθέντος ὅτι τά μόρια ἔχουν ταχύτητας κειμένας μεταξύ μηδενός καί ἀπείρου, ἐκ τοῦ ὁλικοῦ ἀριθμοῦ N τῶν μορίων ἑνός ἀερίου, N_1 μόρια ἔχουν ταχύτητα c_1, N_2 μόρια ταχύτητα c_2 κ.ο.κ. Ἡ μέση ταχύτης εὑρίσκεται ἐκ τῆς σχέσεως:

$$\bar{c} = \frac{N_1 c_1 + N_2 c_2 + N_3 c_3 + ..}{N} = \frac{\sum_i N_i c_i}{N} \tag{4.63}$$

Ἐπειδή ἡ ταχύτης λαμβάνει συνεχεῖς τιμάς, τό ἄθροισμα μετατρέπεται εἰς ὁλοκλήρωμα καί ἑπομένως:

$$\bar{c} = \frac{1}{N}\int_0^\infty c\, dN_c = \int_0^\infty c f(c) dc \tag{4.64}$$

Τό μέσον τετράγωνον τῆς ταχύτητος δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$\overline{c^2} = \frac{N_1 c_1^2 + N_2 c_2^2 + N_3 c_3^2 + \dots}{N} = \frac{\sum_i N_i c_i^2}{N}$$

εἴτε:

$$\overline{c^2} = \frac{1}{N}\int_0^\infty c^2\, dN_c = \int_0^\infty c^2 f(c) dc \tag{4.65}$$

εἶναι δέ:

$$\bar{c} \neq \sqrt{\overline{c^2}}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4.40) ἔχομεν:

$$\bar{c} = \int_0^\infty c f(c) dc = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-\beta^2 c^2}\, c^3 dc \tag{4.66}$$

Τό ὁλοκλήρωμα παρέχεται ὑπό τοῦ πίνακος (4.1):

$$\int_0^\infty c^3 e^{-\beta^2 c^2} dc = \frac{1}{2\beta^4}$$

῾Επομένως:

$$\bar{c} = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}\,\frac{1}{2\beta^4} = \frac{2}{\beta\sqrt{\pi}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,c_\pi \qquad (4.67)$$

῎Αρα ἡ c_π εἶναι μικροτέρα τῆς $\bar{c}$ κατά τόν παράγοντα $2/\sqrt{\pi}=1.13$.

῾Η $\overline{c^2}$ ὑπελογίσθη ἤδη εἰς τήν ἐξίσωσιν (4.45):

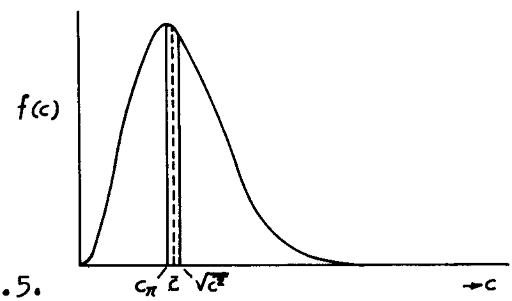
$$\overline{c^2} = \frac{3kT}{m}$$

῾Η μεταξύ τῶν ταχυτήτων τούτων σχέσις εἶναι:

$$c_\pi \;:\; \bar{c} \;:\; \sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \;:\; \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{2kT}{m}} \;:\; \sqrt{\frac{3kT}{m}} \;:\; \sqrt{\frac{8kT}{m}}$$

$$= \sqrt{\frac{2RT}{M}} \;:\; \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \;:\sqrt{\frac{3RT}{M}} \;:\; \sqrt{\frac{8RT}{M}} \qquad (4.68)$$

Εἰς τό σχῆμα (4.5) ἀποδίδονται αἱ ὡς ἄνω ταχύτητες.



Σχ.4.5.

῾Η μέση τιμή τῆς συνιστώσης $\bar{u}$ τῆς ταχύτητος, ἐφ᾽ὅσον θεωροῦμεν ὅτι αἱ κινήσεις κατά τάς τρεῖς διευθύνσεις x,y,z εἶναι ἀνεξάρτητοι, εὑρίσκεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως:

$$\bar{u} = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} u\, e^{-\beta^2 u^2}\, du \qquad (4.69)$$

ἰσοῦται δέ πρός μηδέν, βάσει τοῦ πίνακος (4.1).

Τοῦτο εἶναι ἀπό φυσικῆς πλευρᾶς εὐνόητον, καθ᾽ὅσον τιμή $\bar{u} \neq 0$ θ᾽ἀντεστοίχει εἰς καθαράν κίνησιν τῆς ὅλης μάζης τοῦ ἀερίου πρός δεδομένην διεύθυνσιν. Τοιαύτη ὅμως περίπτωσις δέν ἐξετάζεται ἐνταῦθα, διότι θεωροῦμεν ὅτι τό ἀέριον εὑρίσκεται εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας. ῾Ομοίως ἔχομεν $\bar{v}=\bar{w}=0$. ῾Επομένως ἡ μέση τιμή τῆς συνιστώσης τῆς ταχύτητος $\bar{u}$ εἶναι ἡ αὐτή μέ τήν πιθανωτέραν τιμήν, $u_\pi = 0$ (σχ.4.3).

'Εάν ἐνδιαφερώμεθα διά τήν μέσην τιμήν τῆς συνιστώσης τῆς ταχύτητος $\bar{u}$ διά τήν περιοχήν ἀπό μηδενός ἕως ἄπειρον, αὕτη κατά τά προηγούμενα εἶναι:

$$\bar{u}_{0\to\infty} = \int_0^{\infty} \frac{u\,dN_u}{N} = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\beta^2 u^2}\, u\,du$$

$$= -\frac{1}{2\beta\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} d\left(e^{-\beta^2 u^2}\right) = -\frac{1}{2\beta\sqrt{\pi}} \left[e^{-\beta^2 u^2}\right]_0^{\infty} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \qquad (4.70)$$

'Η σχέσις αὐτή ἔχει πολλάς ἐφαρμογάς εἰς τήν Φυσικοχημείαν ὡς π.χ. εἰς τήν θεωρίαν τῆς κινητικῆς τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, τήν ταχύτητα διαφυγῆς ἀερίων μορίων διά τινος ὀπῆς τοῦ τοιχώματος κλπ.

Συγκρίνοντες τάς ἐξισώσεις (4.67) καί (4.70) εὑρίσκομεν:

$$\bar{c} = 4\bar{u}_{0\to\infty} \qquad (4.71)$$

Διά νά εὕρωμεν τήν τιμήν $\sqrt{\overline{u^2}}$, ἐργαζόμεθα καθ' ὅμοιον τρόπον:

$$\overline{u^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \frac{dN_u}{N}$$

$$= \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 e^{-\beta^2 u^2}\, du \qquad (4.72)$$

'Εκ τοῦ πίνακος (4.1) προκύπτει:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u^2 e^{-\beta^2 u^2}\, du = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\beta^3}$$

Ἄρα:

$$\overline{u^2} = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\beta^3} = \frac{1}{2\beta^2} = \frac{kT}{m}$$

καί

$$\sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{kT}{m}} \qquad (4.73)$$

4. 6. Κατανομή ἐνεργειῶν κατά Maxwell

'Η κατανομή ταχυτήτων κατά Maxwell, ἐξίσωσις (4.40), δύναται νά μετατραπῆ εἰς κατανομήν ἐνεργειῶν. 'Η κινητική ἐνέργεια ἑνός μορίου εἴδομεν ὅτι εἶναι:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} mc^2$$

Ἄρα:
$$c = \left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} \varepsilon^{1/2} \qquad (4.74)$$

καί:
$$dc = \left(\frac{1}{2m}\right)^{1/2} \varepsilon^{-1/2}\, d\varepsilon \qquad (4.75)$$

Ἡ περιοχή ἐνεργειῶν $d\varepsilon$, ἀντιστοιχεῖ εἰς περιοχήν ταχυτήτων dc, καί ὁ ἀριθμός τῶν μορίων dN_c εἰς τήν περιοχήν τῶν ταχυτήτων ἀντιστοιχεῖ εἰς τόν ἀριθμόν τῶν μορίων dN_ε εἰς τήν περιοχήν τῶν ἐνεργειῶν. Ἄρα ἔχομεν:

$$\frac{dN_c}{N} = f(c)dc = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{mc^2}{2kT}}\, c^2 dc$$

καί:

$$\frac{dN_\varepsilon}{N} = f(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon/kT} \left(\frac{2}{m}\right) \varepsilon \left(\frac{1}{2m}\right)^{1/2} \varepsilon^{-1/2}\, d\varepsilon$$

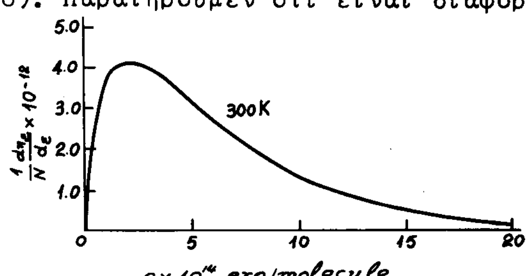
$$= \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\, \frac{2^{1/2}}{m^{3/2}} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}}\, \frac{m^{3/2}}{2^{3/2}}\, \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{(kT)^{3/2}}\, \frac{2^{1/2}}{m^{3/2}} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}}\, e^{-\varepsilon/kT} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon \qquad (4.76)$$

ὅπου dN_ε/N εἶναι τό ποσοστόν τῶν μορίων τά ὁποῖα ἔχουν κινητικήν ἐνέργειαν μεταξύ ε καί $\varepsilon + d\varepsilon$.

Ἡ μορφή τῆς καμπύλης $f(\varepsilon)$ συναρτήσει τῆς ε δίδεται εἰς τό σχῆμα (4.6). Παρατηροῦμεν ὅτι εἶναι διάφορος τῆς μορφῆς



Σχ.4.6.

τῆς καμπύλης κατανομῆς τῶν ταχυτήτων τῶν μορίων. Εἰς τήν ἀρχήν ή έφαπτομένη είναι κάθετος καί ή κατανομή ένεργειών αύξάνει ταχύτερον ή ή κατανομή ταχυτήτων, ή όποία άρχεται μέ όριζοντίαν έφαπτομένην. Μετά τό μέγιστον ή κατανομή ένεργειών έλαττοῦται ταχύτερον τῆς κατανομῆς ταχυτήτων. Ἐκτείνεται αὔτη είς μεγαλύτερον πλάτος μέ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας καί τοῦτο δηλοῖ ὅτι τό ποσοστόν τῶν μορίων μέ μεγαλυτέρας ένεργείας αύξάνεται. Τό έμβαδόν ὅμως τῆς έπιφανείας τῆς περικλειομένης ύπό τῶν καμπυλῶν τούτων παραμένει τό αὐτό.

Διά τόν ύπολογισμόν τῆς μέσης τιμῆς τῆς κινητικῆς ένεργείας χρησιμοποιεῖται ή βασική έξίσωσις:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N}\int_0^\infty \varepsilon dN_\varepsilon$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \qquad (4.77)$$

Τό όλοκλήρωμα:

$$\int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon$$

είναι τῆς μορφῆς:

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x} x^n dx \qquad (4.78)$$

ὅπου $x=\varepsilon$, $\alpha=1/kT$ καί $n=3/2$

Ἡ Γάμμα συνάρτησις $\Gamma(n)$ είναι:

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty e^{-x} x^{n-1} dx \qquad (4.79)$$

Ἐπίσης ἔχομεν:

$$\Gamma(n+1) = \int_0^\infty e^{-x} x^n dx \qquad (4.80)$$

Θέτοντες είς τήν έξίσωσιν (4.78) $\alpha x=y$ λαμβάνομεν:

$$I_\alpha = \int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{\alpha^{n+1}} \int_0^\infty y^n e^{-y} dy = \frac{\Gamma(n+1)}{\alpha^{n+1}}$$

Ἄρα:

$$\frac{\Gamma(n+1)}{\alpha^{n+1}} = \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}{\left(\frac{1}{kT}\right)^{5/2}} = (kT)^{5/2} \; \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \qquad (4.81)$$

'Αλλά ἰσχύει ὅτι:

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n) \tag{4.82}$$

διότι:

$$\Gamma(n+1) = \int_0^\infty e^{-x}x^n dx = -\int_0^\infty e^{-x}x^n\, d(-x) = -\int_0^\infty x^n d(e^{-x})$$

$$= -\left[x^n e^{-x}\right]_0^\infty + \int_0^\infty e^{-x}\, n\, x^{n-1}\, dx$$

$$= n\int_0^\infty e^{-x}\, x^{n-1}\, dx = n\,\Gamma(n)$$

'Επομένως:

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}\,\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \left(\frac{3}{2}\right)\frac{1}{2}\left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\right] = \frac{3}{4}\sqrt{\pi} \tag{4.83}$$

καθ'ὅσον:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

ὡς δεικνύεται κατωτέρω.

Διά $n = \frac{1}{2}$ ἔχομεν:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^\infty x^{-1/2}\, e^{-x}\, dx$$

Θέτομεν $x=y^2$ καί ἄρα $dx=2ydy$ καί $x^{-1/2} = 1/y$.

Συνεπῶς ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις γράφεται:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = 2\int_0^\infty e^{-y^2}\, dy$$

καί βάσει τοῦ πίνακος (4.1) λαμβάνομεν:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{2\sqrt{\pi}}{2} = \sqrt{\pi} \tag{4.84}$$

῎Αρα ἡ ἐξίσωσις (4.81) καθίσταται:

$$\frac{\Gamma(n+1)}{\alpha^{n+1}} = (kT)^{5/2}\,\frac{3}{4}\sqrt{\pi} \tag{4.85}$$

'Επομένως εὑρίσκομεν ὅτι ἡ μέση τιμή τῆς ἐνεργείας εἶναι:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}}\,\frac{3}{4}\sqrt{\pi}\,(kT)^{5/2} = \frac{3}{2}kT \tag{4.86}$$

Εἰς πολλά προβλήματα ἐνδιαφερόμεθα νά γνωρίζωμεν τό ποσοστόν τῶν μορίων τοῦ ἀερίου, τά ὁποῖα ἔχουν κινητικήν ἐνέργειαν μεγαλυτέραν δεδομένης τιμῆς ε΄.

Ἔστω $N(\varepsilon')$ ὁ ἀριθμός τῶν μορίων μέ κινητικήν ἐνέργειαν μεγαλυτέραν τῆς ε'. Ἄρα:

$$N(\varepsilon') = \int_{\varepsilon'}^{\infty} dN_\varepsilon \tag{4.87}$$

Ἐπομένως τό ποσοστόν τῶν μορίων μέ ἐνεργείας μεγαλυτέρας τῆς ε' εἶναι:

$$\frac{N(\varepsilon')}{N} = \frac{\int_{\varepsilon'}^{\infty} dN_\varepsilon}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \int_{\varepsilon'}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon \tag{4.88}$$

Θέτομεν $x^2 = \varepsilon/kT$ καί ἄρα $d\varepsilon = kT\,d(x^2)$.

Συνεπῶς:

$$\frac{N(\varepsilon')}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \int_{x'}^{\infty} e^{-x^2} (kT)^{1/2} x (kT) d(x^2)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x'}^{\infty} x\, e^{-x^2} d\left(x^2\right)$$

$$= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x'}^{\infty} x d\left(e^{-x^2}\right)$$

$$= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[x e^{-x^2}\right]_{x'}^{\infty} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x'}^{\infty} e^{-x^2} dx$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} x' e^{-x'^2} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x'}^{\infty} e^{-x^2} dx \tag{4.89}$$

Τό ὁλοκλήρωμα δύναται νά γραφῇ:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x'}^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\int_{0}^{\infty} e^{-x^2} dx - \int_{0}^{x'} e^{-x^2} dx\right] = 1 - \mathrm{erf}x' \tag{4.90}$$

ὅπου $\mathrm{erf}x' = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x'} e^{-x^2} dx$ εἶναι ἡ καλουμένη συνάρτησις σφάλματος, ἐκ δέ τοῦ πίνακος (4.1) ἔχομεν:

$$\mathrm{erf}(\infty) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = 1$$

Οὕτως ἡ ὁριακή τιμή τῆς συναρτήσεως $\mathrm{erf}(x')$ διά $x' \longrightarrow \infty$ εἶναι μονάς, ἀλλά πρακτικῶς ἰσοῦται μέ τήν μονάδα διά τιμάς $x' > 2$. Γενικῶς ἡ συνάρτησις $\mathrm{erf}(x')$ παρέχεται ἀπό τήν δυναμοσειράν

$$\mathrm{erf}(x') = 1 - \frac{e^{-x'^2}}{x\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{1.3}{(2x'^2)^2} - \dots\right)$$

Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (4.89) γράφεται:

$$\frac{N(\varepsilon')}{N}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}x'e^{-x'^2}\left[1+\frac{1}{2x'^2}-\frac{1}{4x'^4}+\dots\right] \qquad (4.91)$$

'Αντικαθιστῶμεν ὅπου $x'=(\varepsilon'/kT)^{1/2}$ καί λαμβάνομεν:

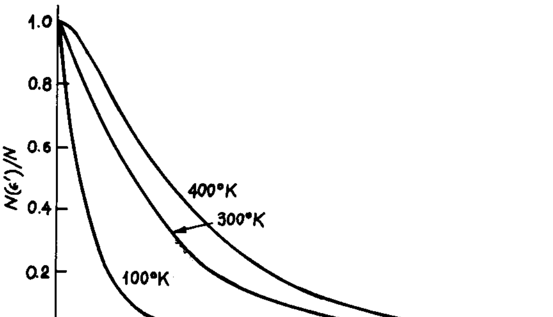
$$\frac{N(\varepsilon')}{N}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\varepsilon'}{kT}\right)^{1/2} e^{-\varepsilon'/kT}\left[1+\frac{kT}{2\varepsilon'}-\left(\frac{kT}{2\varepsilon'}\right)^2+\dots\right] \qquad (4.92)$$

'Επειδή συνήθως είς τά προβλήματα τῆς χημικῆς κινητικῆς εἶναι $\varepsilon' \gg kT$, οἱ πέραν τῆς μονάδος ὅροι εἶναι πολύ μικροί καί δύνανται νά παραμεληθοῦν, ὅτε λαμβάνομεν:

$$\frac{N(\varepsilon')}{N}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\varepsilon'}{kT}\right)^{1/2} e^{-\varepsilon'/kT} \quad ,\text{διά } \varepsilon' \gg kT \qquad (4.93)$$

'Η σχέσις αὕτη παρέχει τό ποσοστόν τῶν μορίων τά ὁποῖα ἔχουν ἐνέργειαν μεγαλυτέραν μιᾶς τιμῆς ε΄. 'Εξ αὐτῆς προκύπτει ὅτι τό ποσοστόν τοῦτο τῶν μορίων μεταβάλλεται πολύ μετά τῆς θερμοκρασίας ἰδίως εἰς χαμηλάς θερμοκρασίας.

Οὕτως ἐκ τοῦ σχήματος (4.7) προκύπτει ὅτι τό ποσοστόν



Σχ.4.7.

τῶν μορίων μέ ἐνέργειαν μεγαλυτέραν δοθείσης τιμῆς ε΄αὐξάνει σημαντικῶς μετά τῆς θερμοκρασίας καί ἰδίως ὅταν τό ε΄ εὑρίσκεται εἰς τήν περιοχήν τῶν ὑψηλῶν ἐνεργειῶν. Τοῦτο σχετίζεται μέ τήν αὔξησιν τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων μέ τήν θερμοκρασίαν. 'Εφ'ὅσον, δηλαδή, διά νά ἀντιδράσουν χημικῶς τά μόρια ἀπαιτεῖται νά ἔχουν ἐνέργειαν μεγαλυτέραν ὡρισμένης τιμῆς (ἐνεργά μόρια) καί ἐφ'ὅσον ὁ ἀριθμός τῶν ἐνεργῶν μορίων αὐξάνει μέ τήν θερμοκρασίαν, δικαιολογεῖται ἡ αὔξησις τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων μετά τῆς θερμοκρασίας.

'Επί παραδείγματι εἰς $25^{o}C$ ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως τοῦ N_2O διά μίαν ἑτερογενῆ διάσπασιν ἐπί Pt ἀνέρχεται εἰς $29\,\frac{kcal}{mole}$. Τό ποσοστόν τῶν μορίων τοῦ N_2O, εἰς τήν θερμοκρασίαν $25^{o}C$, τά ὁποῖα ἔχουν ἐνέργειαν μεγαλυτέραν τῆς τιμῆς $29\,\frac{kcal}{mole}$, βάσει τῆς ἐξισώσεως (4.93), εἶναι:

$$\frac{N(E')}{N}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,e^{-\frac{E'}{RT}}\left(\frac{E'}{RT}\right)^{1/2}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,e^{-\frac{29000}{1.98x298}}\sqrt{\frac{29000}{1.98x298}}=3.54x10^{-21}$$

Εἰς τούς $35^{o}C$ ἔχομεν ἀντιστοίχως:

$$\frac{N(E')}{N}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,e^{-\frac{29000}{1.98x308}}\sqrt{\frac{29000}{1.98x308}}=1.71x10^{-20}$$

'Ο λόγος:

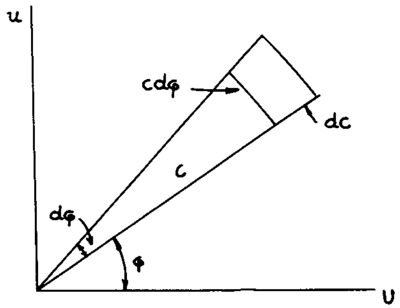
$$\frac{\frac{N(E')}{N}(35^{o}C)}{\frac{N(E')}{N}(25^{o}C)}=\frac{1.71x10^{-20}}{3.54x10^{-21}}=4.85$$

δεικνύει ὅτι τό ποσοστόν τῶν μορίων, τά ὁποῖα ἔχουν ἐνέργειαν μεγαλυτέραν τῆς τιμῆς $29\,\frac{kcal}{mole}$, ἐπενταπλασιάσθη ἐνῷ ἡ θερμοκρασία ηὐξήθη μόνον κατά $10^{o}C$.

'Ιδιαίτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν αἱ περιπτώσεις τῆς κατανομῆς ἐνεργείας μορίων κινουμένων ἐπί ἐπιπέδου. Τό ποσοστόν τῶν μορίων τά ὁποῖα ἔχουν ταυτοχρόνως συνιστώσας ταχύτητος μεταξύ u καί u+du καί υ καί υ+dυ, κατά γνωστά, εἶναι

$$\frac{dN_{u,\bar{\upsilon}}}{N}=\frac{\beta^2}{\pi}\,e^{-\beta^2(u^2+\upsilon^2)}du\,d\upsilon \qquad (4.94)$$

Τό γινόμενον dudυ, εἰς πολικάς συντεταγμένας εἶναι $c\,dc\,d\varphi$ (σχ.4.8) καί $c^2=u^2+\upsilon^2$.



Σχ.4.8.

῎Αρα ἡ ἐξίσωσις (4.94) γράφεται:

$$\frac{dN_c}{N} = \frac{\beta^2}{\pi} e^{-\beta^2 c^2} c\,dc\,d\varphi = \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c\,dc\,d\varphi \qquad (4.95)$$

Αἱ τιμαί τῆς c μεταβάλλονται ἀπό 0 ἕως ∞, τῆς δέ φ ἀπό 0 ἕως 2π.

Τό ποσοστόν τῶν μορίων, τῶν ὁποίων ἡ ταχύτης ὑπερβαίνει δεδομένην τιμήν c_o, εὑρίσκεται δι'ὁλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως (4.95). ῎Αρα:

$$\frac{N_{c_o}}{N} = \frac{m}{2\pi kT} \int_{c_o}^{\infty} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c\,dc \int_{o}^{2\pi} d\varphi = \frac{m}{kT} \int_{c_o}^{\infty} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c\,dc \qquad (4.96)$$

Θέτομεν $\varepsilon = \frac{1}{2} mc^2$, ὅτε $d\varepsilon = mc\,dc$, καί λαμβάνομεν:

$$\frac{N_{(\varepsilon')}}{N} = \frac{m}{kT} \int_{\varepsilon'}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{d\varepsilon}{m}$$

$$= -\int_{\varepsilon'}^{\infty} d\left(e^{-\varepsilon/kT}\right) = -\left[e^{-\varepsilon/kT}\right]_{\varepsilon'}^{\infty} = e^{-\varepsilon'/kT} \qquad (4.97)$$

Ἡ σχέσις αὕτη δίδει τό ποσοστόν τῶν μορίων μέ δύο βαθμούς ἐλευθερίας, τῶν ὁποίων ἡ κινητική ἐνέργεια εἶναι μεγαλυτέρα δεδομένης τιμῆς ε΄.

Δι'ἕν mole ἡ σχέσις αὕτη γενικῶς γράφεται:

$$\frac{N_E}{N} = e^{-\frac{E}{RT}} \tag{4.98}$$

Παρατηροῦμεν ὅτι τό ποσοστόν τῶν μορίων εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν εἶναι ἴσον πρός $e^{-E/RT}$. Ἡ παράστασις $e^{-E/RT}$ καλεῖται παράγων Boltzmann.

4. 7. Μαθηματικόν βοήθημα

Εἰς τήν κινητικήν θεωρίαν τῶν ἀερίων ἀπαντῶνται ὁλοκληρώματα τῆς μορφῆς:

$$A_n = \int_0^\infty \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon \tag{4.99}$$

καί:

$$B_n = \int_0^\infty \upsilon^{2n+1} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon \tag{4.100}$$

Αἱ τιμαί τῶν ὁλοκληρωμάτων A_n καί B_n ἐξαρτῶνται ἐκ τοῦ α. Ὁ ὑπολογισμός των ἐπιτυγχάνεται δι'ἀλλαγῆς τῆς μεταβλητῆς τῆς ὁλοκληρώσεως ὡς ἑξῆς:

Θέτομεν: $$x^2 = \alpha\upsilon^2$$

Ἄρα: $$x^{2n} = \alpha^n \upsilon^{2n} \quad \text{καί} \quad dx = \sqrt{\alpha}\, d\upsilon$$

Αἱ ἐξισώσεις (4.99) καί (4.100), κατά ταῦτα, δύνανται νά γραφοῦν:

$$A_n = \int_0^\infty \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = \int_0^\infty \frac{x^{2n}}{\alpha^n} e^{-x^2} \frac{dx}{\alpha^{1/2}} = \frac{1}{\alpha^{n+1/2}} \int_0^\infty x^{2n} e^{-x^2} dx$$

$$= \frac{1}{\alpha^{n+1/2}} \alpha_n \tag{4.101}$$

ὅπου:

$$\alpha_n = \int_0^\infty x^{2n} e^{-x^2} dx \tag{4.102}$$

Τό ὁλοκλήρωμα A_n εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογον τοῦ $\alpha^{n+1/2}$.

Ὁμοίως ἔχομεν:

$$B_n = \int_0^\infty \upsilon^{2n+1} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = \int_0^\infty \upsilon\, \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = \int_0^\infty \frac{x}{\alpha^{1/2}} \frac{x^{2n}}{\alpha^n} e^{-x^2} \frac{dx}{\alpha^{1/2}} =$$

$$= \frac{1}{\alpha^{n+1}} \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-x^2} dx$$

$$= \frac{1}{\alpha^{n+1}} \beta_n \qquad (4.103)$$

ὅπου:

$$\beta_n = \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-x^2} dx \qquad (4.104)$$

Διά n=0, βάσει τῶν ἐξισώσεων (4.102) καί (4.104), ἔχομεν:

$$\alpha_o = \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx \qquad (4.105)$$

$$\beta_o = \int_0^{\infty} x e^{-x^2} dx \qquad (4.106)$$

Ὁ ὑπολογισμός τοῦ πρώτου ὁλοκληρώματος γίνεται ὡς ἑξῆς:

Ἔστω:

$$\alpha_o = \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy$$

$$\alpha_o^2 = \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dxdy$$

Ἐπίσης ἔστω:

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy$$

$$J^2 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(x^2+y^2\right)} dxdy \qquad (4.107)$$

Διά μετατροπῆς εἰς πολικάς συντεταγμένας (σχ.4.8) ἔχομεν:

$$x^2 + y^2 = r^2$$

$$dxdy = r\,dr\,d\varphi$$

Τά ὅρια τοῦ r εἶναι ἀπό 0 ἕως ∞ καί τῆς γωνίας φ ἀπό 0 ἕως 2π. Ἄρα:

$$J^2 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dxdy = \int_0^{\infty} e^{-r^2} r\,dr \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi \int_0^{\infty} r e^{-r^2} dr \qquad (4.108)$$

$$J^2 = -\pi \int_0^{\infty} d\left(e^{-r^2}\right) = -\pi\left[e^{-r^2}\right]_0^{\infty} = \pi \qquad (4.109)$$

'Επειδή e^{-x^2} καί e^{-y^2} εἶναι ἄρτιαι συναρτήσεις (ἔχουν δηλαδή τήν ἰδίαν τιμήν διά θετικάς καί ἀρνητικάς τιμάς τῶν x καί y), ἡ τιμή ἑκάστου ὁλοκληρώματος ἀπό 0 ἕως ∞ εἶναι τό ἥμισυ τῆς τιμῆς τοῦ ὁλοκληρώματος ἀπό -∞ ἕως +∞. Ἄρα:

$$\alpha_o^2=\int_o^\infty\int_o^\infty e^{-(x^2+y^2)}dxdy=\frac{\pi}{4} \therefore \alpha_o=\frac{\sqrt{\pi}}{2} \qquad (4.110)$$

'Επίσης διά τό ὁλοκλήρωμα (4.106) ἔχομεν:

$$\beta_o=\int_o^\infty xe^{-x^2}dx=-\frac{1}{2}\int_o^\infty e^{-x^2}d(-x^2)=\frac{1}{2} \qquad (4.111)$$

'Επομένως ἰσχύουν, διά n=0, βάσει τῶν ἐξισώσεων (4.102), (4.101) καί (4.110):

$$\alpha_o=\int_o^\infty e^{-x^2}dx=\frac{1}{2}\sqrt{\pi} \therefore A_o=\frac{\alpha_o}{\alpha^{1/2}}=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \qquad (4.112)$$

ὁμοίως δέ, βάσει τῶν ἐξισώσεων (4.104), (4.111) καί (4.103):

$$\beta_o=\int_o^\infty xe^{-x^2}dx=\frac{1}{2} \therefore B_o=\frac{\beta_o}{\alpha}=\frac{1}{2\alpha} \qquad (4.113)$$

Αἱ τιμαί τῶν ὁλοκληρωμάτων ἀνωτέρας τάξεως εὑρίσκονται ἐκ τῶν ὁλοκληρωμάτων μικροτέρας τάξεως διά παραγωγίσεως τῶν A καί B ὡς πρός α.

Ἤτοι:

$$\frac{dA_n}{d\alpha}=\frac{d}{d\alpha}\int_o^\infty \upsilon^{2n}e^{-\alpha\upsilon^2}d\upsilon=-\int_o^\infty \upsilon^{2n+2}e^{-\alpha\upsilon^2}d\upsilon=-A_{(n+1)} \qquad (4.114)$$

$$\frac{dB_n}{d\alpha}=\frac{d}{d\alpha}\int_o^\infty \upsilon^{2n+1}e^{-\alpha\upsilon^2}d\upsilon=-\int_o^\infty \upsilon^{2n+3}e^{-\alpha\upsilon^2}d\upsilon=-B_{(n+1)} \qquad (4.115)$$

Διά n=1, βάσει τῶν ἐξισώσεων (4.112) καί (4.113) ἔχομεν:

$$A_1=-\frac{dA_o}{d\alpha}=-\frac{d}{d\alpha}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right]=\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{\alpha^{3/2}} \qquad (4.116)$$

$$B_1=-\frac{dB_o}{d\alpha}=-\frac{d}{d\alpha}\left[\frac{1}{2\alpha}\right]=\frac{1}{2}\,\frac{1}{\alpha^2} \qquad (4.117)$$

Διά n=2, ὁμοίως ἔχομεν:

$$A_2 = -\frac{dA_1}{d\alpha} = -\frac{d}{d\alpha}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\frac{1}{2}\,\frac{1}{\alpha^{3/2}}\right] = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}\left(\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\right)\frac{1}{\alpha^{5/2}} \qquad (4.118)$$

$$B_2 = -\frac{dB_1}{d\alpha} = -\frac{d}{d\alpha}\left[\frac{1}{2}\,\frac{1}{\alpha^2}\right] = \frac{1}{2}\,\frac{2}{\alpha^3} \qquad (4.119)$$

'Επαναλαμβάνοντες τήν ὡς ἄνω ἐργασίαν εὑρίσκομεν γενικῶς:

$$A_n = \int_0^{\infty} \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = \sqrt{\pi}\ \frac{1.3\ldots(2n-1)}{2^{n+1}}\ \frac{1}{\alpha^{n+1/2}} \qquad (4.120)$$

$$B_n = \int_0^{\infty} \upsilon^{2n+1} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = \frac{1}{2}\,(1.2\ldots n)\ \frac{1}{\alpha^{n+1}} = \frac{1}{2}\,(n!)\frac{1}{\alpha^{n+1}} \qquad (4.121)$$

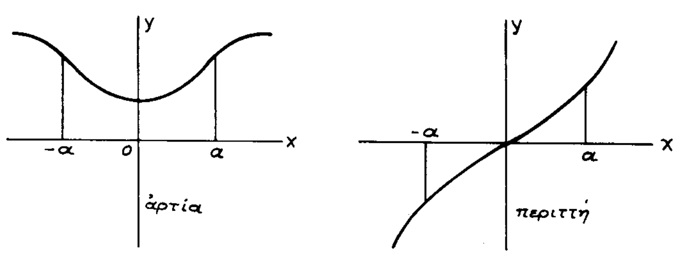
'Εάν ἡ $f(x)$ εἶναι ἀρτία συνάρτησις τοῦ x, τότε $f(x) = f(-x)$ καί

$$\int_{-\alpha}^{+\alpha} f(x)dx = 2\int_0^{\alpha} f(x)dx \qquad (4.122)$$

'Εάν ἡ $f(x)$ εἶναι περιττή συνάρτησις τοῦ x, τότε $f(x) = -f(-x)$ καί

$$\int_{-\alpha}^{+\alpha} f(x)dx = 0 \qquad (4.123)$$

Τοῦτο ἀποδίδεται γραφικῶς εἰς τό σχῆμα (4.9).



Σχ.4.9.

Διά τήν ἀρτίαν συνάρτησιν, τά δύο ἐμβαδά εἶναι ἴσα κατά μέτρον καί πρόσημον διότι ἡ καμπύλη εἶναι συμμετρική ὡς πρός τόν ἄξονα y. Διά τήν περιττήν συνάρτησιν, τά δύο ἐμβαδά εἶναι ἴσα ἀλλ'ἀντίθετα καί προστιθέμενα δίδουν ἄθροισμα μηδέν.

Οὕτω δι'ἀρτίας συναρτήσεις τῶν προηγουμένων περιπτώσεων ἔχομεν:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = 2\int_{0}^{\infty} \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon \tag{4.124}$$

῾Ομοίως διά τάς περιττάς συναρτήσεις ἔχομεν:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \upsilon^{2n+1} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = 0 \tag{4.125}$$

Χρήσιμαι σχέσεις αἱ ὁποῖαι ἀναφέρονται εἰς τό κεφάλαιον (1.1) εἶναι:

1) ᾿Εάν f εἶναι συνάρτησις τῶν x καί y τότε ἔχομεν:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = Mdx + Ndy, \quad \text{ὅπου} \quad M = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \quad \text{καί} \quad N = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \tag{4.126}$$

῾Η συνθήκη διά τό τέλειον διαφορικόν συναρτήσεως (κριτήριον Euler) εἶναι

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \tag{4.127}$$

2) ᾿Εάν ἔχωμεν $f=f_1(x,y)$, $f=f_2(x,z)$, $z=f_3(x,y)$, τότε ἐκ τῶν σχέσεων

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x dz \quad \text{καί}$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad \text{εὑρίσκομεν}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tag{4.128}$$

3) ᾿Εάν ἔχωμεν τήν συνάρτησιν $f(x,y,z)=0$ ἤ ὑπό τήν λελυμέ- νην μορφήν $x=f_1(y,z)$, $y=f_2(x,z)$ προκύπτει κατά τά ἀνωτέρω

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad \text{καί} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{4.129}$$

5. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ - ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΣ ΑΕΡΙΩΝ

5. 1. Κινητική ἐνέργεια ἰδανικοῦ ἀερίου

Ἐάν συγκρίνωμεν τήν ἐξίσωσιν (3.19) μέ τήν καταστατικήν ἐξίσωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων εὑρίσκομεν:

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m\overline{c^2}\right) = nRT = \frac{N}{N_L} RT \qquad (5.1)$$

ὅπου N_L σταθερά Loschmidt.

Ἄρα:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m\overline{c^2} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_L} = \frac{3}{2} kT \qquad (5.2)$$

Ἐφ'ὅσον δέ $\bar{E} = N_L \bar{\varepsilon}$, θά εἶναι:

$$\bar{E} = N_L \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} RT \qquad (5.3)$$

Ἄρα ἡ μέση κινητική ἐνέργεια ἑνός mole ἀερίου, εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν, εἶναι περίπου:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT \approx \left(\frac{3}{2}\right)(2)(300) = 900 \frac{\text{cal}}{\text{mole}}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5.2) προκύπτει ὅτι μόρια μέ διαφόρους μάζας m_1, m_2, m_3 ἔχουν τήν αὐτήν κινητικήν ἐνέργειαν εἰς τήν αὐτήν θερμοκρασίαν:

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{c_1^2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{c_2^2} = \frac{1}{2} m_3 \overline{c_3^2} = \frac{3}{2} kT$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.2) εἶναι βασικῆς σημασίας καθ'ὅσον ἐκφράζει τήν ἐξάρτησιν τῆς κινητικῆς ἐνεργείας ἀπό τήν θερμοκρασίαν. Πρέπει νά τονισθῇ ὅτι ἡ θερμοκρασία εἶναι στατιστικόν μέγεθος καί ἀναφέρεται εἰς μεγάλον ἀριθμόν μορίων. Ἐφ'ὅσον ἡ κινητική ἐνέργεια ἑνός ἰδανικοῦ ἀερίου εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας, ἕπεται ὅτι ἡ κινητική ἐνέργεια δέν μεταβάλλεται ὅταν μεταβληθῇ ἡ πίεσις ἤ ὁ ὄγκος αὐτοῦ, ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν. Εἰς τήν περίπτωσιν ἰδανικοῦ ἀερίου ἡ κινητική ἐνέργεια συμπίπτει μέ τήν ἐσωτερικήν ἐνέργειαν αὐτοῦ:

$$\bar{E} = U = f(T)$$

5. 2. Θερμοχωρητικότητες τῶν ἀερίων καί βαθμοί ἐλευθερίας

Δοθέντος ὅτι ἡ γραμμομοριακή θερμοχωρητικότης, ὑπό v = σταθ., εἶναι:

$$c_v = \left(\frac{dq}{dT}\right)_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \qquad (5.4)$$

βάσει τῆς ἐξισώσεως (5.3) εὑρίσκομεν

$$c_v = \frac{3}{2}R = 2.98 \text{ cal.mol}^{-1}\text{grad}^{-1}$$

Ἡ τιμή αὕτη τῆς c_v παρατηρεῖται εἰς ὅλα τά μονατομικά ἀέρια, ὡς εἶναι τά εὐγενῆ ἀέρια, ἀτμοί ὑδραργύρου, ἀλκαλίων κλπ. Εἰς τήν περίπτωσιν πολυατομικῶν μορίων αἱ τιμαί τῆς θερμοχωρητικότητος c_v εἶναι μεγαλύτεραι. Ἑπομένως συμπεραίνομεν ὅτι εἰς τά μονατομικά μόρια ἡ προσφερομένη, ὑπό σταθερόν ὄγκον, θερμότης προκαλεῖ αὔξησιν τῆς μεταφορικῆς αὐτῶν ἐνεργείας.

Ἐνταῦθα παρίσταται ἀνάγκη νά εἰσαγάγωμεν τήν ἔννοιαν τοῦ βαθμοῦ ἐλευθερίας. Ὁ ἀριθμός τῶν ἀνεξαρτήτων ἀλλήλων τρόπων κινήσεως ἑνός μορίου ἀποτελεῖ τούς καλουμένους βαθμούς ἐλευθερίας. Τά μονατομικά μόρια ἑνός ἀερίου ἔχουν μόνον μεταφορικήν κίνησιν καί συνεπῶς τρεῖς βαθμούς ἐλευθερίας.

Ἡ μέση μεταφορική ἐνέργεια τῶν μορίων ἀναλύεται ὡς πρός τούς τρεῖς ἀνεξαρτήτους ἄξονας συντεταγμένων κατά τούς ὁποίους τό μόριον δύναται νά κινῆται ἐλευθέρως, ἤτοι:

$$\frac{1}{2}\,m\overline{c^2} = \frac{1}{2}\,m\overline{u^2} + \frac{1}{2}\,m\overline{\upsilon^2} + \frac{1}{2}\,m\overline{w^2} \qquad (5.5)$$

$$\bar{\varepsilon}_t = \left(\bar{\varepsilon}_t\right)_u + \left(\bar{\varepsilon}_t\right)_\upsilon + \left(\bar{\varepsilon}_t\right)_w = \frac{3}{2}\,kT \qquad (5.6)$$

Ἡ ἀρχή τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας διατυποῦται κατά διαφόρους τρόπους. Οἱαδήποτε ὅμως διατύπωσις καί ἐάν ἐπιλεγῆ, ἡ ἀρχή αὕτη εἰς ὡρισμένας μόνον περιπτώσεις εὑρίσκεται ἐν συμφωνίᾳ μέ τό πείραμα. Ἡ ἀσυμφωνία ἔγκειται εἰς τό γεγονός ὅτι ἡ ἀρχή αὕτη περιγράφεται συμφώνως πρός τούς νόμους τῆς κλασσικῆς Φυσικῆς, ἡ ὁποία ἀδυνατεῖ νά περιγράφῃ πλήρως τάς μοριακάς ἰδιότητας. Οὕτως οἱ νόμοι τῆς κλασσικῆς Μηχανικῆς ἤρχισαν νά ἐρευνῶνται ὑπό τό πρῖσμα τῆς κβαντικῆς θεωρίας.

Ἡ κινητική ἐνέργεια τῆς μεταφορικῆς κινήσεως μορίου μάζης m, εἰς σύστημα καρτεσιανῶν συντεταγμένων, δίδεται ὑπό τῆς ἐξισώσεως:

$$\varepsilon_t = \frac{1}{2}\,m\,\left(u^2 + \upsilon^2 + w^2\right) \qquad (5.7)$$

Ἡ ἀντίστοιχος ἔκφρασις εἰς σφαιρικάς συντεταγμένας (σχ.4.2,α,b, ἐξίσωσις 4.28) εἶναι:

$$\varepsilon_t = \frac{1}{2}\,m\,\left(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin^2\theta\dot{\varphi}^2\right) \qquad (5.8)$$

Αἱ διάφοροι ἐκφράσεις δεικνύουν ὅτι οἱαιδήποτε συντεταγμέναι καί ἐάν χρησιμοποιηθοῦν, ἡ κινητική ἐνέργεια δίδεται ὡς ἄθροισμα τριῶν ὅρων, ἕκαστος τῶν ὁποίων εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς χρονικῆς παραγώγου τῆς ἀντιστοίχου μεταβλητῆς. Ἔχομεν δηλαδή τρεῖς βαθμούς ἐλευθερίας. Ἡ ἀρχή τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας δύναται νά διατυπωθῇ γενικῶς ὡς ἑξῆς: Ἐάν ἡ ἐνέργεια ἑνός μορίου δύναται νά γραφῇ ὡς ἄθροισμα ὅρων, ἕκαστος τῶν ὁποίων εἶναι ἀνάλογος τοῦ τε -

τραγώνου τῆς ἀντιστοίχου ἀνεξαρτήτου μεταβλητῆς, ἕκαστος ὅρος συνεισφέρει ἐνέργειαν ἴσην πρός $\frac{1}{2}kT$ εἰς τήν ὁλικήν ἐνέργειαν. Δηλαδή ἡ ἐνέργεια κατανέμεται ἐξ ἴσου μεταξύ τῶν διαφόρων τρόπων κινήσεως τοῦ μορίου.

Ἡ μέση τιμή τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς μορφῆς τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως $V(r)$. Ὅταν ἡ ἐξάρτησις αὕτη δίδεται δι᾽ἑνός δευτεροβαθμίου ὅρου, τότε ἡ συνεισφορά τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας εἰς τήν ὁλικήν ἐνέργειαν εἶναι $\frac{1}{2}kT$. Τό μόνον σύστημα, εἰς τό ὁποῖον ἡ ἀρχή τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας δύναται νά ἰσχύσῃ καί διά τήν δυναμικήν ἐνέργειαν, εἶναι ὁ κλασσικός ἁρμονικός ταλαντωτής. Εἰς τό σύστημα τοῦτο, καί μόνον εἰς τοῦτο, ἡ μέση δυναμική ἐνέργεια (ὅταν ἡ θέσις ἰσορροπίας λαμβάνεται ὡς ἀρχή τοῦ ἄξονος x) δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως $\frac{1}{2}kx^2$, ὅπου k ἡ σταθερά δυνάμεως καί x ἡ ἀπομάκρυνσις ἐκ τῆς θέσεως ἰσορροπίας. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν ἡ συνεισφορά της εἰς τήν ὁλικήν ἐνέργειαν εἶναι $\frac{1}{2}kT$. Συνεπῶς ἡ ὁλική ἐνέργεια ἑνός κλασσικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ, ἐν μέρει δυναμική καί ἐν μέρει κινητική (δύο βαθμοί ἐλευθερίας), εἶναι ἴση πρός kT.

Ἡ μέση κινητική ἐνέργεια ἑνός μορίου ἀντιστοιχοῦσα εἰς τήν συνιστῶσαν ταχύτητος u, μολονότι $\bar{u}=0$, ἔχει θετικήν τιμήν:

$$\left(\bar{\varepsilon}_t\right)_u = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} mu^2 \frac{dN_u}{N} = \frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 u^2} du$$

$$= \frac{\beta m}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 e^{-\beta^2 u^2} du \qquad (5.9)$$

Τῇ βοηθείᾳ τοῦ πίνακος (4.1) εὑρίσκομεν:

$$\left(\bar{\varepsilon}_t\right)_u = \frac{\beta m}{2\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\beta^3} = \frac{m}{4\beta^2} = \frac{m}{4} \frac{2kT}{m} = \frac{1}{2} kT \qquad (5.10)$$

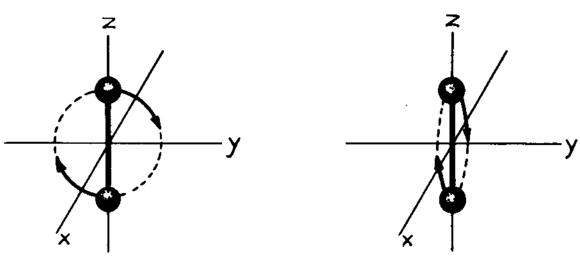
Τό αὐτό ἀποτέλεσμα εὑρίσκομεν καί διά τάς $\left(\bar{\varepsilon}_t\right)_v$, $\left(\bar{\varepsilon}_t\right)_w$.

Βάσει τῆς ἀρχῆς τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας ἔχομεν:

$$\left(\bar{\varepsilon}_t\right)_u = \left(\bar{\varepsilon}_t\right)_\upsilon = \left(\bar{\varepsilon}_t\right)_w = \frac{1}{2}\,kT \qquad (5.11)$$

Κατά συνέπειαν δι'ἕν mole ἀερίου ἔχομεν, κατά βαθμόν ἐλευθερίας, ἐνέργειαν ἴσην πρός $\frac{1}{2}$ RT.

Ἐάν τά μόρια τοῦ ἀερίου εἶναι πολυατομικά, τότε ἔχουν, ὡς ἐλέχθη, ἐπί πλέον καί περιστροφικάς καί δονητικάς κινήσεις, αἱ ὁποῖαι προσδίδουν νέους βαθμούς ἐλευθερίας. Εἰς ἕν διατομικόν μόριον ἔχομεν 3 μεταφορικούς βαθμούς ἐλευθερίας. Ὁμοίως ἔχομεν 2 περιστροφικούς βαθμούς ἐλευθερίας, διότι ἡ ἐνέργεια τῆς περιστροφικῆς κινήσεως εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς γωνιακῆς ταχύτητος περί τούς ἄξονας x καί y ὡς ἐμφαίνεται εἰς τό σχῆμα (5.1):



Σχ.5.1.

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2}\,I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}\,I_y\omega_y^2 \qquad (5.12)$$

ὅπου I_x, I_y αἱ ροπαί ἀδρανείας καί ω_x, ω_y αἱ γωνιακαί ταχύτητες.

Δέν ὑπάρχει ἐνέργεια περιστροφῆς περί τόν ἄξονα z καθ' ὅσον ἡ ροπή ἀδρανείας ὡς πρός τόν ἄξονα τοῦτον εἶναι πρακτικῶς μηδενική.

Τό διατομικόν μόριον ἔχει καί δύο βαθμούς ἐλευθερίας δονήσεως διότι ἡ ἐνέργεια δονήσεως εἶναι, ὡς ἐλέχθη, τό ἄθροισμα δύο ὅρων. Ὁ πρῶτος ἀναφέρεται εἰς τήν κινητικήν ἐνἐργειαν αὐτοῦ καί εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς ταχύτητος τῶν δύο ἀτόμων κατά μῆκος τοῦ ἄξονος, ὁ ὁποῖος συνδέει τούς δύο πυρῆνας τοῦ μορίου. Ὁ δεύτερος ὅρος ἀναφέρεται εἰς τήν δυναμικήν ἐνέργειαν αὐτοῦ καί εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς ἀπομακρύνσεως ἀπό τήν θέσιν ἰσορροπίας. Ἤτοι ἔχομεν:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} mu^2 + \frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} mw^2 + \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (5.13)$$

Ἄρα οἱ βαθμοί ἐλευθερίας ἑνός διατομικοῦ μορίου εἶναι ἑπτά.

Εἰς τά τριατομικά μόρια πρέπει νά λάβωμεν ὑπ'ὄψιν τήν διάταξιν τῶν ἀτόμων εἰς τό μόριον. Ἐάν ἡ διάταξις αὐτῶν εἶναι εὐθύγραμμος (εὐθύγραμμα μόρια), ὡς N_2O κλπ., ἔχομεν δύο ἄξονας περιστροφῆς ὡς εἰς τά διατομικά μόρια. Ἐάν ἡ διάταξις εἶναι μή εὐθύγραμμος, ὡς H_2O κλπ., τότε ἔχομεν τρεῖς ἄξονας περιστροφῆς.

Γενικῶς, εἰς ἕν μόριον ἀποτελούμενον ἐκ N ἀτόμων ἔχομεν:

3 μεταφορικούς βαθμούς ἐλευθερίας

2 περιστροφικούς βαθμούς ἐλευθερίας δι'εὐθύγραμμα μόρια

3 περιστροφικούς βαθμούς ἐλευθερίας διά μή εὐθύγραμμα μόρια

2(3N-5) δονητικούς βαθμούς ἐλευθερίας δι'εὐθύγραμμα μόρια

2(3N-6) δονητικούς βαθμούς ἐλευθερίας διά μή εὐθύγραμμα μόρια.

Εἰς ἕν εὐθύγραμμον τριατομικόν μόριον ἔχομεν, κατά μέγιστον, 3+2+2(3N-5)=6N-5=13 βαθμούς ἐλευθερίας. Εἰς ἕν μή εὐθύγραμμον τριατομικόν μόριον ἔχομεν, κατά μέγιστον, 3+3+2(3N-6)=6N-6=12 βαθμούς ἐλευθερίας. Ὁ παράγων 2 εἰς τούς δονητικούς βαθμούς ἐλευθερίας ἐτέθη καθ'ὅσον ἡ δόνησις περιλαμβάνει δύο δευτεροβαθμίους ὅρους.

Ἡ ἀντίστοιχος ἐνέργεια εἶναι: $\frac{3}{2}kT$ διά τήν μεταφορικήν ἐνέργειαν, kT ἤ $\frac{3}{2}kT$ διά τήν περιστροφικήν ἐνέργειαν (εὐθύγραμμα ἤ μή μόρια) καί $2(3N-5)\frac{kT}{2} = (3N-5)kT$ ἤ $2(3N-6)\frac{kT}{2} = (3N-6)kT$ διά τήν δονητικήν ἐνέργειαν. Δοθέντος ὅτι:

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$$

διά μονατομικά μόρια (N=1) ἔχομεν:

$$c_V = 3\cdot\frac{1}{2}R$$

Δι' εὐθύγραμμα μόρια :

$$c_V = 3\cdot\frac{1}{2}R + 2\cdot\frac{1}{2}R + (3N-5)R = \left(3N-\frac{5}{2}\right)R \qquad (5.14)$$

Διά μή εὐθύγραμμα μόρια:

$$c_V = 3\cdot\frac{1}{2}R + 3\cdot\frac{1}{2}R + (3N-6)R = (3N-3)R \qquad (5.15)$$

Ἄρα ἡ θερμοχωρητικότης c_V τῶν εὐθυγράμμων μορίων εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ἀντιστοίχου τῶν μή εὐθυγράμμων μορίων, μέ τόν αὐτόν ἀριθμόν ἀτόμων, διότι ἔχομεν ἕνα βαθμόν ἐλευθερίας δονήσεως περισσότερον καί ἕνα περιστροφικόν βαθμόν ἐλευθερίας ὀλιγώτερον.

5. 3. Θεώρημα ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας

Ἔστωσαν $x_1, x_2 \ldots x_\nu$ αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταί τῆς ἐνεργείας ἑνός μορίου. Ἡ ἐνέργεια τούτου δίδεται, ὡς ἐλέχθη ἤδη, ὡς ἄθροισμα ὅρων, ἕκαστος τῶν ὁποίων εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς ἀντιστοίχου μεταβλητῆς, ἤτοι:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \alpha_1 x_1^2 + \alpha_2 x_2^2 + \ldots \\ &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \ldots \end{aligned} \qquad (5.16)$$

Γενικῶς δέ:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{\nu} \alpha_i x_i^2 \qquad (5.17)$$

Τό ποσοστόν τῶν μορίων, τῶν ὁποίων ἡ ἀνεξάρτητος μεταβλητή

x_i ἔχει τιμήν μεταξύ x_i καί $x_i + dx_i$, εἶναι:

$$\frac{dN_{x_i}}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i} dx_i}{\int e^{-\beta\varepsilon_i} dx_i} \qquad (5.18)$$

ὅπου ε_i ἡ ἐνέργεια ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τήν ἀνεξάρτητον μεταβλητήν x_i καί $\beta = \frac{1}{kT}$.

Τό ποσοστόν τῶν μορίων, τῶν ὁποίων ἡ ἀνεξάρτητος μεταβλητή x_1 ἔχει τιμήν μεταξύ x_1 καί $x_1 + dx_1$, ἡ μεταβλητή x_2 ἔχει τιμήν μεταξύ x_2 καί $x_2 + dx_2$ κ.ο.κ. εἶναι βάσει τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως:

$$\frac{dN}{N} = \frac{\exp(-\beta\sum_i \varepsilon_i)\; dx_1\, dx_2 \ldots dx_\nu}{\int\ldots\int \exp(-\beta\sum_i \varepsilon_i) dx_1\, dx_2 \ldots dx_\nu} \qquad (5.19)$$

Λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τήν ἀνωτέρω ἐξίσωσιν ὡς καί τήν ἐξίσωσιν (5.17) εὑρίσκομεν τήν μέσην τιμήν $\bar{\varepsilon}$:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int\ldots\int\left(\sum_{i=1}^{\nu} \alpha_i\, x_i^2\right) \exp\left(-\beta\sum_i \alpha_i x_i^2\right) dx_1\, dx_2 \ldots dx_\nu}{\int\ldots\int \exp\left(-\beta\sum_i \alpha_i x_i^2\right) dx_1\, dx_2 \ldots dx_\nu} \qquad (5.20)$$

Ἡ πολλαπλότης τοῦ ὁλοκληρώματος ἀντιστοιχεῖ εἰς τόν ἀριθμόν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν.

Τά ὅρια τῶν ὁλοκληρωμάτων εἶναι $-\infty$ καί $+\infty$.

Ὁ ἀριθμητής τῆς ἐξισώσεως (5.20) συνίσταται ἐκ ν ὅρων, ἕκαστος τῶν ὁποίων ἔχει τήν μορφήν:

$$\frac{\int\ldots\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_j x_j^2 \;\exp\left(-\beta\sum_i \alpha_i x_i^2\right) dx_1\, dx_2 \ldots dx_\nu}{\int\ldots\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta\sum_i \alpha_i x_i^2\right) dx_1\, dx_2 \ldots dx_\nu} \qquad (5.21)$$

Τά ὁλοκληρώματα ἀριθμητοῦ καί παρονομαστοῦ τῆς ὡς ἄνω ἐξισώσεως (5.21) ἁπλοποιοῦνται, ἐκτός τοῦ ὁλοκληρώματος ὡς πρός τήν μεταβλητήν x_j, καί οὕτως ἔχομεν:

$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_j x_j^2 \exp\left(-\beta\alpha_j x_j^2\right) dx_j}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta\alpha_j x_j^2\right) dx_j} \qquad (5.22)$$

᾿Αποδεικνύεται εὐκόλως, βάσει καί τοῦ πίνακος (4.1), ὅτι:

$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_j x_j^2 \exp\left(-\beta\alpha_j x_j^2\right) dx_j}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta\alpha_j x_j^2\right) dx_j} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} kT \qquad (5.23)$$

᾿Εφ᾿ὅσον ἡ ἐξίσωσις (5.20) συνίσταται ἐκ ν τοιούτων ὅρων, δύναται νά γραφῇ:

$$\boxed{\bar{\varepsilon} = \nu \frac{1}{2} kT} \qquad (5.24)$$

Δηλαδή, ἕκαστος ἐκ τῶν ν ὅρων τῆς ἐξισώσεως (5.20) συνεισφέρει εἰς τήν ὁλικήν ἐνέργειαν $\bar{\varepsilon}$ τοῦ μορίου ἐνέργειαν ἴσην πρός $\frac{1}{2}$ kT.

Οὕτω διά τά μονατομικά μόρια ἔχομεν:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

Διά τά εὐθύγραμμα πολυατομικά μόρια:

$$\bar{\varepsilon} = (6N-5)\frac{1}{2} kT$$

Διά τά μή εὐθύγραμμα πολυατομικά μόρια:

$$\bar{\varepsilon} = (6N-6)\frac{1}{2} kT$$

῾Η ἐξίσωσις (5.24) ἐκφράζει τήν ἀρχήν τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας. ῾Η ὁλική λοιπόν ἐνέργεια τῶν μορίων κατανέμεται ἐξ ἴσου μεταξύ τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας. Πρέπει νά τονισθῇ ὅτι τό θεώρημα τοῦτο ἰσχύει μόνον ὅταν οἱ βαθμοί ἐλευθερίας ἐμφανίζονται εἰς τήν ἐξίσωσιν τῆς ὁλικῆς ἐνεργείας ὡς προσθετέοι περιέχοντες τήν ἀντίστοιχον μεταβλητήν εἰς τήν δευτέραν δύναμιν. ῾Ως ἤδη ἐλέχθη ἡ ἀρχή αὕτη εἶναι ἀρχή τῆς κλασσικῆς Φυσικῆς.

5. 4. Σύγκρισις μετά τῶν πειραματικῶν τιμῶν θερμοχωρητικότητος

α) Μονατομικά μόρια

Εἴδομεν ὅτι εἰς τήν περίπτωσιν μονατομικῶν ἀερίων ἡ ἐνέργεια τῶν μορίων εἶναι ἀποκλειστικῶς μεταφορική καί ἡ γραμμομοριακή θερμοχωρητικότης, ὑπό σταθερόν ὄγκον, εἶναι:

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2}\,R = 2.98\ \frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{mole.grad}}$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει ὅτι ἡ γραμμομοριακή θερμοχωρητικότης, ὑπό σταθερόν ὄγκον, τῶν ἰδανικῶν ἀερίων πρέπει νά εἶναι σταθερά, ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας.

Ἡ γραμμομοριακή θερμοχωρητικότης ὑπό σταθεράν πίεσιν εἶναι:

$$c_p = c_v + R = \frac{5}{2}\,R = 4.967\ \frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{mole.grad}}$$

Ὁ λόγος τῶν θερμοχωρητικοτήτων εἶναι:

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1.667$$

Δι' ὡρισμένα μονατομικά ἀέρια, ὡς He, Ne, Ar, ἀτμοί Hg, ἀτμοί Na, ὁ λόγος τῶν θερμοχωρητικοτήτων εὑρέθη πολύ πλησίον τῆς τιμῆς 1.67, ὡς ἀπαιτεῖται ὑπό τῆς προηγουμένης σχέσεως.

β) Πολυατομικά μόρια

Δι' ἀέρια συνιστάμενα ἐκ δύο ἤ περισσοτέρων ἀτόμων ὁ λόγος τῶν θερμοχωρητικοτήτων εἶναι μικρότερος τοῦ 1.67, ὑπό συνήθεις συνθήκας, καί αἱ τιμαί τῶν c_v καί c_p εἶναι μεγαλύτεραι τῶν ἀντιστοίχων τῶν μονατομικῶν ἀερίων. Ἡ ὕπαρξις τῆς περιστροφικῆς καί δονητικῆς ἐνεργείας εἰς τά μόρια ταῦτα καί ἡ αὔξησις αὐτῆς μέ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας εἶναι ὑπεύθυνος διά τήν ἀσυμφωνίαν μεταξύ τῶν πειραματικῶς εὑρισκομένων τιμῶν τῶν θερμοχωρητικοτήτων καί τῶν θεωρητικῶν τοιούτων.

Εἰς ἐπαρκῶς χαμηλάς θερμοκρασίας ἡ ἐπίδρασις τῆς ἐνεργείας περιστροφῆς καί, ἰδιαιτέρως, τῆς ἐνεργείας δονήσεως καθίσταται ἀμελητέα. Τό γεγονός τοῦτο ἐξηγεῖ διατί τό ὑδρογόνον καί τό δευτέριον συμπεριφέρονται ὡς μονατομικά ἀέρια εἰς τήν περιοχήν τῶν $50^{\circ}K$, ἤτοι $-220^{\circ}C$. Πιθανῶς καί ἕτερα πολυατομικά μόρια νά ἐδείκνυον τήν αὐτήν συμπεριφοράν, ἀλλά ὑφίστανται ὑγροποίησιν πρίν ἤ ἡ ἐνέργεια τῆς περιστροφῆς καταστῆ ἀμελητέα. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἐλάττωσις τῶν c_p καί c_v εἰς 5 καί 3 $cal.grad^{-1}mole^{-1}$ ἀντιστοίχως, μολονότι θεωρητικῶς δυνατή, δέν δύναται ἐν τούτοις νά παρατηρηθῆ εἰς ταῦτα.

Βάσει τῆς ἀρχῆς τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας, αἱ θερμοχωρητικότητες c_v τῶν διατομικῶν μορίων διά τούς διαφόρους βαθμούς ἐλευθερίας εἶναι:

$$c_v(tr+rot) = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

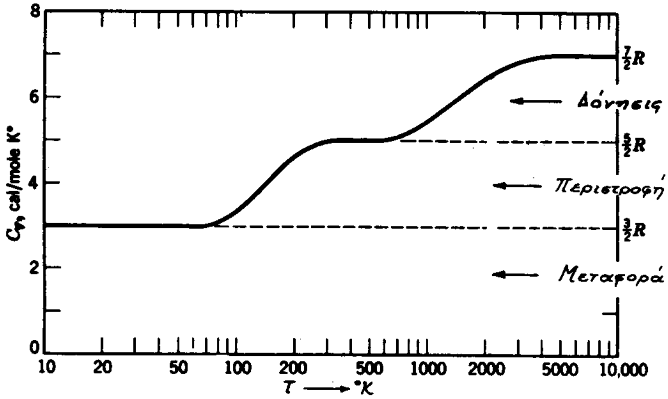
καί (5.25)

$$c_v(tr+rot+vib) = \frac{3}{2}R + R + R = \frac{7}{2}R$$

Αἱ θερμοχωρητικότητες c_v τῶν διατομικῶν ἀερίων H_2, O_2, CO, HCl εἶναι περίπου $5 cal\, grad^{-1}mole^{-1}$ εἰς συνήθεις θερμοκρασίας, διότι τά μόρια τῶν ἀερίων αὐτῶν ἔχουν μόνον μεταφορικήν καί περιστροφικήν κίνησιν. Ἡ δόνησις ἐμφανίζεται μόνον εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας. Κατά τήν κλασσικήν ἀρχήν τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας, ἡ τιμή τοῦ c_v πρέπει νά παραμείνῃ σταθερά ($5 cal\, grad^{-1}mole^{-1}$) μέ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας καί νά αὐξηθῆ ἀποτόμως εἰς $7 cal\, grad^{-1}mole^{-1}$ ὅταν ἡ δονητική ἐνέργεια συνεισφέρῃ εἰς τήν ὁλικήν ἐνέργειαν. Τοῦτο ὅμως εἶναι ἀντίθετον πρός τά πειραματικά δεδομένα.

Πειραματικῶς εὑρίσκεται ὅτι ἡ θερμοχωρητικότης αὐξάνει βαθμιαίως, καί ὄχι ἀποτόμως μετά τῆς θερμοκρασίας (σχ.5.2).

Ἀκόμη καί εἰς τούς $2000^{\circ}K$, τό c_v τοῦ H_2, O_2, N_2, CO εἶναι 6.3 ἐνῷ τοῦ HCl εἶναι 6.9 $cal\, grad^{-1}mole^{-1}$ Τό ἀέριον χλώριον ἔχει $c_v = 6$ $cal\, grad^{-1}mole^{-1}$ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν καί



Σχ.5.2.

$c_v = 7\text{cal grad}^{-1}\text{mole}^{-1}$ εἰς 500^{o}K.

Ἡ ἀντίθεσις αὔτη μεταξύ κλασσικῆς θεωρίας καί πειράματος ὑπάρχει καί εἰς τά τριατομικά κλπ. μόρια. Διαπιστοῦται διά τοῦ πειράματος ὅτι, εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας, αἱ πειραματικαί τιμαί τῶν θερμοχωρητικοτήτων προσεγγίζουν μέν τάς ἀντιστοίχους θεωρητικάς, ἡ προσέγγισις ὅμως αὔτη γίνεται βαθμιαίως.

Κατά τήν διεξαγωγήν τῶν σχετικῶν ἐρευνῶν παρουσιάζοντο συνεχῶς περισσότεραι περιπτώσεις ἀποκλίσεων μεταξύ τῶν ὑπολογιζομένων βάσει τῆς κλασσικῆς θεωρίας καί τῶν πειραματικῶς εὑρισκομένων τιμῶν τῶν θερμοχωρητικοτήτων, τοῦτο δέ ἤγαγεν εἰς τήν σκέψιν ὅτι ἡ ἀσυμφωνία αὐτή εἶχε βασικήν αἰτίαν. Ὡς ἐκ τούτου ἤρχισε νά ἐξετάζεται τό ἐνδεχόμενον νά μή ἰσχύουν εἰς μοριακά συστήματα οἱ νόμοι τῆς κλασσικῆς Μηχανικῆς. Διά τήν ἐξήγησιν τῶν ἀσυμφωνιῶν τούτων εἰσήχθη πλέον ἡ κβαντική θεωρία.

5. 5. Στοιχεῖα κβαντικῆς θεωρίας

Κατά τήν κβαντικήν θεωρίαν, καί ἐν ἀντιθέσει πρός τήν κλασσικήν Μηχανικήν, ή ένέργεια ένός μηχανικοῦ συστήματος, ώς π.χ. σωματίων έκτελούντων άρμονικάς ταλαντώσεις, δύναται νά ἔχῃ ώρισμένας μόνον τιμάς, αἱ όποῖαι εἶναι άκέραια πολλαπλάσια τοῦ γινομένου $h\nu$ ὅπου h ή σταθερά δράσεως τοῦ Planck, καί ν ή ίδιοσυχνότης τοῦ δονητοῦ ἤτοι:

$$\varepsilon_v = nh\nu \qquad (5.26)$$

ὅπου $n=0,1,2,3\ldots$ ό κβαντικός άριθμός τῆς δονήσεως.
Ἡ κβάντωσις τῆς ένεργείας ένός άρμονικοῦ ταλαντωτοῦ άποτελεῖ είδικήν, άπλῶς, περίπτωσιν. Ἡ κβάντωσις ίσχύει καί δι' ἄλλα συστήματα ώς εἶναι ἕν σύστημα περιστροφέων, κλπ.
Ἡ ένέργεια ένός περιστροφέως δίδεται ύπό τῆς σχέσεως:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J^2$$

Τά πειραματικά δεδομένα έξηγοῦνται μόνον έάν άντικαταστήσωμεν τό J^2 διά τοῦ $J(J+1)$, $J=0,1,2,\ldots$ Ἡ γενική συνθήκη κβαντώσεως ώς διετυπώθη ύπό τῶν Wilson καί Sommerfeld εἶναι:

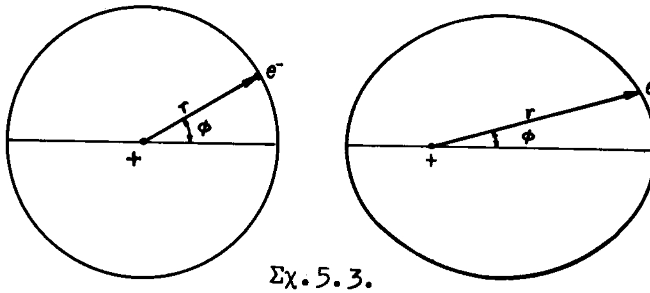
$$\oint p_i \, dq_i = n_i h \qquad (5.27)$$

ὅπου p_i ή συζυγής όρμή, έξαρτωμένη έκ τῆς άντιστοίχου γενικευμένης συντεταγμένης q_i, n_i άκέραιος άριθμός καί h ή σταθερά τοῦ Planck. Δηλαδή είς οίονδήποτε σύστημα, τοῦ όποίου αἱ συντεταγμέναι εἶναι περιοδική συνάρτησις τοῦ χρόνου, ίσχύει ή άνωτέρω συνθήκη, ή όποία συνδέει τήν γενικευμένην συντεταγμένην q_i μέ τήν συζυγῆ όρμήν p_i.

Είς τήν περίπτωσιν κυκλικῶν τροχιῶν τοῦ ήλεκτρονίου ή γενικευμένη συντεταγμένη εἶναι ή γωνία φ. Ἐν τούτοις διά τάς έλλειπτικάς τροχιάς, ώς έμφαίνεται καί είς τό σχῆμα (5.3), δύνανται νά μεταβάλλωνται τόσον ή γωνία φ, ὅσον καί τό ἄνυσμα τῆς άκτῖνος r. Κατά συνέπειαν έμφανίζονται δύο κβαντικαί συνθῆκαι, ἤτοι:

$$\oint p_\varphi \, d\varphi = n_\varphi h \qquad n_\varphi = 1,2,3\ldots$$

$$\oint p_r dr = n_r h \qquad n_r = 0,1,2...$$



Σχ.5.3.

Ὑπό τοῦ Sommerfeld ἐδείχθη ὅτι ἡ ἐνέργεια τοῦ ἠλεκτρονίου ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ κυρίου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ n, ὁ ὁποῖος καθορίζεται ὡς $n=n_\varphi + n_r$.

5. 6. Στοιχεῖα Κυματομηχανικῆς. Ἐξίσωσις Schrödinger

Ἡ ἀντίληψις ὅτι εἰς ἕκαστον κινούμενον σωμάτιον ἀντιστοιχεῖ καί ἕν κῦμα,τό ὁποῖον τό συνοδεύει, ὡδήγησεν εἰς τήν διατύπωσιν μιᾶς κυματικῆς ἐξισώσεως,ἡ ὁποία περιγράφει τοῦτο. Ὁ Schrödinger βασιζόμενος εἰς τόν ὡς ἄνω δυϊσμόν τῆς ὕλης, διετύπωσε τήν γνωστήν κυματικήν ἐξίσωσιν αὐτοῦ , ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τό σημεῖον ἐκκινήσεως τῆς κβαντομηχανικῆς ἀντιμετωπίσεως ἑνός προβλήματος. Ἐκ ταύτης οἱ τρεῖς πρῶτοι· κβαντικοί ἀριθμοί προκύπτουν κατά φυσικόν τρόπον (ἐν ἀντιθέσει πρός τήν συνθήκην κβαντώσεως Bohr-Wilson-Sommerfeld), δοθέντος ὅτι ἡ ἀνεξάρτητος τοῦ χρόνου ἐξίσωσις Schrödinger ἔχει τρεῖς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς. Παραλλήλως ὁ Heisenberg ἀνέπτυξε ἰδίαν μέθοδον καταλήγουσαν εἰς τά αὐτά ἀποτελέσματα μέ τήν κυματικήν ἐξίσωσιν Schrödinger.

Διά τήν ἁπλότητα θεωρήσωμεν σωμάτιον μάζης m κινούμενον, ἐντός πεδίου δυνάμεων, κατά μῆκος ἄξονος x τῶν ὀρθογωνίων συντεταγμένων.

Ἡ ὁρμή αὐτοῦ εἶναι p_x. Ἔστω V(x) ἡ δυναμική ἐνέργεια αὐτοῦ, ἡ ὁποία εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς μεταβλητῆς x, δηλαδή τῆς θέσεως, καί ἀνεξάρτητος τοῦ χρόνου. Τοιαῦτα πεδία δυνάμεων (π.χ. βαρύτητος, ἠλεκτρικά κλπ) εἰς τά ὁποῖα ἡ $V(x)$ ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς θέσεως καί ὄχι ἐκ τοῦ χρόνου, καλοῦνται σ υ ν τ η ρ η τ ι κ ά π ε δ ί α δ υ ν ά μ ε ω ν, τά δέ συστήματα καλοῦνται συντηρητικά.

Ἡ ὁλική ἐνέργεια ε τοῦ σωματίου εἶναι:

$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + V(x) \tag{5.28}$$

Ἡ ἁπλῆ αὐτή ἐξίσωσις δύναται νά μετατραπῆ εἰς τήν ἐξίσωσιν Schrödinger ἐάν τήν κλασσικήν συνιστῶσαν τῆς ὁρμῆς p_x, τήν ε καί $V(x)$ ἀντικαταστήσωμεν διά τῶν ἀντιστοίχων τελεστῶν, ἤτοι:

$$\hat{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad , \quad \hat{\varepsilon} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \hat{V}(x) \rightarrow V(x)$$

ὅπου $i = \sqrt{-1}$ καί $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$

Ἄρα:

$$\hat{p}_x^2 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

καί ἡ ὁλική ἐνέργεια ἐκφράζεται διά τοῦ Χαμιλτωνείου τελεστοῦ $\hat{H}$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x) \tag{5.29}$$

εἴτε εἰς τρεῖς διαστάσεις:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \hat{V}(x,y,z) \tag{5.30}$$

Ἐπιλέγομεν ἤδη τήν συνάρτησιν $\Psi(x,t)$ ἐπί τῆς ὁποίας θά δράσουν οἱ τελεσταί $\hat{H}, \hat{\varepsilon}$, $\hat{V}(x)$ καί οἱ ὁποῖοι δίδουν τήν κυματικήν ἐξίσωσιν:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \tag{5.31}$$

εἴτε: $$\hat{H}\Psi = \hat{\varepsilon}\Psi \qquad (5.32)$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.31) ἤ (5.32) ἀποτελεῖ τήν περιλαμβάνουσαν τόν χρόνον κυματικήν ἐξίσωσιν Schrödinger ἁπλοῦ σωματίου μάζης m κινουμένου ἐντός συντηρητικοῦ πεδίου δυνάμεων δυναμικοῦ V(x) κατά μίαν διάστασιν.

Εἰς μονίμους καταστάσεις τοῦ συστήματος, δηλαδή ὅταν $\partial\varepsilon/\partial t=0$, ὡς συμβαίνει εἰς τά συνήθη ἀτομικά καί μοριακά συστήματα (ὄχι ὅμως κατά τήν διάρκειαν τῶν μεταπτώσεων), ἡ ἐπίδρασις τοῦ χρόνου δέν ἐπηρεάζει τό σύστημα. Χρησιμοποιοῦντες τήν μέθοδον τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν μεταβλητῶν λαμβάνομεν τήν Ψ ὡς γινόμενον δύο συναρτήσεων:

$$\Psi(x,t)=\phi(x)\varphi(t) \qquad (5.33)$$

Ἀντικαθιστῶντες ταύτην εἰς τήν κυματικήν ἐξίσωσιν (5.31) λαμβάνομεν:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi(t)\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + V(x)\varphi(t)\phi(x)=i\hbar\,\phi(x)\frac{d\varphi(t)}{dt} \qquad (5.34)$$

Διαιροῦντες διά $\phi(x)\varphi(t)$ ἔχομεν:

$$-\frac{1}{\phi(x)}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + V(x)=i\hbar\frac{1}{\varphi(t)}\frac{d\varphi(t)}{dt} \qquad (5.35)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι τό ἀριστερόν μέρος τῆς ἐξισώσεως ταύτης εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς μεταβλητῆς x, ἐνῷ τό δεξιόν μέρος αὐτῆς εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς μεταβλητῆς t. Ἐφ'ὅσον ἡ χωρική συντεταγμένη x εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ χρόνου, ἑκάστη πλευρά τῆς ἐξισώσεως (5.35) πρέπει νά ἰσοῦται πρός μίαν σταθεράν διαχωρισμοῦ, ἡ τιμή τῆς ὁποίας ταυτίζεται μέ τήν τιμήν τῆς ὁλικῆς ἐνεργείας τοῦ σωματίου ε, ὡς θά δειχθῇ κατωτέρω. Θέτοντες πρός ἁπλοποίησιν φ καί V ἀντί φ(x) καί V(x) ἔχομεν:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi}{dx^2}+V\phi=\varepsilon\phi \qquad (5.36)$$

$$\frac{1}{\varphi(t)}\frac{d\varphi(t)}{dt}=\frac{\varepsilon}{i\hbar} \tag{5.37}$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.36) ἀποτελεῖ τήν ἀνεξάρτητον τοῦ χρόνου κυματικήν ἐξίσωσιν Schrödinger ἰσχύουσαν εἰς μονίμους καταστάσεις. Πρέπει νά σημειωθῇ ὅτι ὁ διαχωρισμός τῶν μεταβλητῶν βασίζεται εἰς τό γεγονός ὅτι τό σύστημα εἶναι συντηρητικόν.

Οὕτως ἔχομεν μίαν διαφορικήν ἐξίσωσιν (5.36) δευτέρας τάξεως, εἰς τήν ὁποίαν ἄγνωστος εἶναι ἡ συνάρτησις ψ. Ἡ ἐξίσωσις αὕτη γράφεται:

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi \tag{5.38}$$

ὅπου τό ἀριστερόν μέλος συμβολίζει δρᾶσιν τοῦ τελεστοῦ $\hat{H}$ ἐπί τῆς συναρτήσεως ψ, ἐνῷ τό δεξιόν μέλος συμβολίζει πολλαπλασιασμόν τῆς συναρτήσεως ψ ἐπί τήν σταθεράν ε.

Εἰσάγομεν τήν ἀρχήν: Ἐάν σύστημα ἔχῃ ἕνα ὡρισμένον πειραματικῶς μετρήσιμον μέγεθος Α (ἐνέργειαν, ὁρμήν, στροφορμήν κλπ), τό ὁποῖον εἰς τήν κατάστασιν τοῦ συστήματος τήν περιγραφομένην ὑπό τῆς συναρτήσεως ψ(x) ἔχει τιμήν ὡρισμένην α, τότε ὁ τελεστής $\hat{A}$ δρῶν ἐπί τῆς ψ ἀναπαράγει ταύτην πολλαπλασιασμένην ἐπί σταθεράν, ἔχουσαν τιμήν α.

$$\hat{A}\psi = \alpha\psi \qquad \text{(ἐξίσωσις ἰδιοτιμῆς)}$$

Ὁ τελεστής $\hat{A}$ εὑρίσκεται ἐάν εἰς τήν κλασσικήν ἔκφρασιν τοῦ μεγέθους Α $(x\ldots p_x\ldots)$ ἀντικατασταθοῦν αἱ ὁρμαί διά τῶν ἀντιστοίχων τελεστῶν. Ἡ ἐξίσωσις αὕτη καλεῖται ἐξίσωσις ἰδιοτιμῆς. Ἡ ἐξίσωσις ἰδιοτιμῆς εἰς τήν περίπτωσιν τῆς ἐνεργείας εἶναι $\hat{H}\psi = \varepsilon\psi$. Οὕτω δικαιολογεῖται ἡ ταύτισις τῆς σταθερᾶς διαχωρισμοῦ εἰς τάς ἐξισώσεις (5.36) καί (5.38) μέ τήν τιμήν τῆς ὁλικῆς ἐνεργείας ε. Ἡ μορφή τῆς συναρτήσεως φ(t) εὑρίσκεται δι'ὁλοκληρώσεως ἐκ τῆς σχέσεως (5.37):

$$\varphi(t)=Ae^{-\frac{i\varepsilon}{\hbar}t} \tag{5.39}$$

5. 7. Φορμαλισμός τῆς κυματομηχανικῆς

Γενικῶς διά τόν φορμαλισμόν τῆς κυματομηχανικῆς εἰσάγομεν ἕνα ἐλάχιστον ἀριθμόν ἀρχῶν, αἱ ὁποῖαι δικαιολογοῦνται ἀπό τό γεγονός ὅτι τά ἀποτελέσματα τά ὁποῖα προκύπτουν ἀπό τάς ἀρχάς αὐτάς συμφωνοῦν μέ τά πειραματικά δεδομένα.

'Αρχή I: α) 'Η κατάστασις ἑνός συστήματος ἐκ N σωματίων περιγράφεται ὑπό μιᾶς συναρτήσεως $\Psi(q_1, q_2 \ldots q_{3N}, t)$, τοιαύτης ὥστε β) τό γινόμενον $\Psi^*\Psi$ ἀποτελεῖ μέτρον τῆς πιθανότητος τήν ὁποίαν ἔχει τό σύστημα νά εὑρεθῇ εἰς δεδομένην διάταξιν εἰς τόν χῶρον. Αἱ συναρτήσεις αὐταί αἱ ὁποῖαι περιγράφουν τήν κατάστασιν τοῦ συστήματος (καταστατικαί κυματοσυναρτήσεις), εὑρίσκονται ἀπό τήν λύσιν τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως Schrödinger. 'Η ἀρχή αὐτή μᾶς λέγει ὅτι ὅλαι αἱ πληροφορίαι αἱ ὁποῖαι ἀφοροῦν εἰς τάς ἰδιότητας τοῦ συστήματος περιέχονται εἰς τήν καταστατικήν συνάρτησιν Ψ. Τό δεύτερον μέρος τῆς ἀρχῆς αὐτῆς δίδει τήν φυσικήν σημασίαν τῆς συναρτήσεως Ψ. Αἱ ἑπόμεναι ἀρχαί ἀναφέρονται εἰς τά μετρούμενα μεγέθη.

'Αρχή II: Εἰς ἕκαστον μετρούμενον μέγεθος ἀντιστοιχεῖ ἕνας τελεστής.

'Αρχή III: 'Εάν $\hat{A}$ εἶναι ὁ τελεστής τοῦ μετρουμένου μεγέθους A συστήματος εὑρισκομένου εἰς τήν κατάστασιν τήν περιγραφομένην ὑπό τῆς συναρτήσεως Ψ, ἡ ὁποία εἶναι ἰδιοσυνάρτησις τοῦ τελεστοῦ $\hat{A}$, τότε ἰσχύει ὅτι

$$\hat{A}\Psi = \alpha\Psi$$

Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἐπανειλημμέναι μετρήσεις τοῦ μεγέθους αὐτοῦ δίδουν τό αὐτό πάντοτε ἀποτέλεσμα α.

'Αρχή IV: 'Η μέση τιμή $\bar{\alpha}$ σειρᾶς μετρήσεων μιᾶς ἰδιότητος A συστήματος εὑρισκομένου εἰς τήν κατάστασιν τήν περιγραφομένην ὑπό τῆς συναρτήσεως Ψ, ἡ ὁποία δέν εἶναι ἰδιοσυνάρτησις τοῦ τελεστοῦ $\hat{A}$, εἶναι

$$\bar{\alpha} = \frac{\int \Psi^*\hat{A}\Psi d\tau}{\int \Psi^*\Psi d\tau} \qquad (5.40)$$

Αἱ ἀρχαί αὐταί γεφυρώνουν τό χάσμα μεταξύ τοῦ μαθηματικοῦ φορμαλισμοῦ τῆς κυματομηχανικῆς καί τῶν πειραματικῶν μετρήσεων εἰς τό ἐργαστήριον.

Δύο συναρτήσεις Ψ_n καί Ψ_k, ὅπου $k \neq n$, εἶναι ὀρθογωνικαί μεταξύ των ἐάν

$$\int \Psi_k^* \Psi_n d\tau = 0 \tag{5.41}$$

Συνδυάζοντες μέ τήν συνθήκην κανονικοποιήσεως λαμβάνομεν

$$\int \Psi_k^* \Psi_n d\tau = \delta_{nk} \qquad \begin{array}{l} \delta_{nk} = 1, \quad n = k \\ \delta_{nk} = 0, \quad n \neq k \end{array} \tag{5.42}$$

ὅπου ἡ συνάρτησις δ_{nk} καλεῖται δέλτα τοῦ Kronecker.

5. 8. Λύσις τῆς ἐξισώσεως Schrödinger

Λύσις τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως Schrödinger εἶναι ἡ εὕρεσις ὅλων τῶν Ψ, αἱ ὁποῖαι ἱκανοποιοῦν τήν διαφορικήν ἐξίσωσιν. Συνεπῶς, ἀπό μαθηματικῆς ἀπόψεως, ὑπάρχει ἀπειρία λύσεων. Ἀλλά μία ἀπό φυσικῆς πλευρᾶς παραδεκτή λύσις πρέπει ά πληροῖ τούς ἑξῆς ὅρους:

Ἡ κυματοσυνάρτησις πρέπει νά εἶναι μονότιμος, πεπερασμένη καί συνεχής δι'ὅλας τάς φυσικῶς δυνατάς τιμάς x (ἤ x, y, z). Πρέπει νά εἶναι μονότιμος, διότι ἡ πιθανότης νά εὑρεθῇ τό σωμάτιον εἰς οἱονδήποτε σημεῖον x (ἤ x,y,z) πρέπει νά ἔχῃ μίαν μόνον τιμήν. Δέν πρέπει νά εἶναι ἄπειρος εἰς οἱονδήποτε σημεῖον, διότι τότε τό σωμάτιον θά καθωρίζετο μέ ἀπόλυτον ἀκρίβειαν, ὅπερ ἀντίκειται πρός τήν ἀρχήν τῆς ἀβεβαιότητος. Ἡ κυματοσυνάρτησις Ψ δέν πρέπει νά παρουσιάζῃ ἅλματα. Διά $x=\pm\infty$ ἡ τιμή τῆς Ψ πρέπει νά μηδενίζεται. Ταῦτα ἰσχύουν καί διά τάς μερικάς πρώτας παραγώγους.

Οἱ ἀνωτέρω ὅροι πληροῦνται δι'ὡρισμένας μόνον τιμάς τῆς ε, αἱ ὁποῖαι καλοῦνται *ἰδιοτιμαί*, ἤτοι διά τιμάς:

$$\varepsilon = \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \ldots.$$

Αἱ εἰς τάς τιμάς αὐτάς τῆς ε ἀντιστοιχοῦσαι λύσεις τῆς διαφορικῆς ἐξισώσεως $\Psi_1, \Psi_2, \ldots$ καλοῦνται *ἰδιοσυναρτή-*

σ ε ι ς , π.χ.

$$\Psi_1(x,t)=\phi_1(x)e^{-\frac{i\varepsilon_1 t}{\hbar}}, \quad \Psi_2(x,t)=\phi_2(x)e^{-\frac{i\varepsilon_2 t}{\hbar}} \quad \text{κ.ο.κ}$$

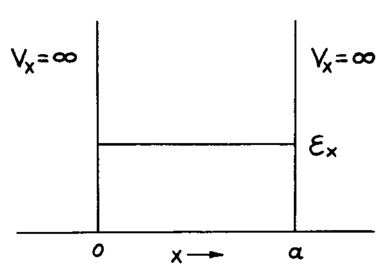
Διά τήν κυματομηχανικήν άντιμετώπισιν ένός προβλήματος άκολουθοῦμεν γενικῶς τήν έξῆς πορείαν:

Γράφομεν τήν κινητικήν ένέργειαν T ώς συνάρτησιν τῶν συντεταγμένων τῶν όρμῶν p_x, p_y, p_z καί τήν δυναμικήν ένέργειαν V ώς συνάρτησιν τῶν συντεταγμένων x,y,z ἵνα καθορισθῇ ὁ Χαμιλτώνειος τελεστής $\hat{H}$ καί καταστρωθῇ ἡ κυματική έξίσωσις Schrödinger. 'Εν συνεχείᾳ καθορίζομεν τάς όριακάς συνθήκας τοῦ συστήματος. Λύοντες τήν έξίσωσιν Schrödinger εὑρίσκομεν τάς φυσικῶς παραδεκτάς κυματοσυναρτήσεις καί τάς άντιστοίχους έπιτρεπτάς τιμάς ένεργειῶν, ἤτοι τάς ἰδιοσυναρτήσεις καί ἰδιοτιμάς ένεργείας.

Κατά τήν λύσιν τῆς κυματικῆς έξισώσεως παρατηρεῖται συχνάκις ὅτι ἔχομεν διαφόρους κυματοσυναρτήσεις διά τήν αύτήν τιμήν ε_i. Αὗται χαρακτηρίζονται ώς έκφυλισμέναι κυματοσυναρτήσεις καί ὁ άριθμός αύτῶν g_i (διά τήν αύτήν ένέργειαν ε_i) άποτελεῖ τόν βαθμόν έκφυλισμοῦ τῆς ένεργειακῆς στάθμης ε_i.

5. 9. Μεταφορική ένέργεια ἰδανικοῦ άερίου

Θεωρήσωμεν σωμάτιον (π.χ. μόριον ἰδανικοῦ άερίου) κινούμενον κατά τήν διεύθυνσιν x έντός φρέατος δυναμικῆς ένεργείας, ώς είς τό σχῆμα (5.4).



Σχ.5.4.

Τό σύστημα εἶναι συντηρητικόν. Εἰς τήν ἐξεταζομένην περίπτωσιν ἔχομεν τάς ἑξῆς ὁριακάς συνθήκας:

α) $V(x)=0$ διά $0<x<\alpha$

β) $V(x)=\infty$ διά $x<0$ καί $x>\alpha$

Ἡ ἐξίσωσις Schrödinger εἰς τήν περιοχήν $0<x<\alpha$ εἶναι:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}=\varepsilon\psi \tag{5.43}$$

ὅπου:

$$\varepsilon = \varepsilon_k + V_x = \varepsilon_k$$

Θέτομεν:

$$a^2=\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \tag{5.44}$$

καί ἡ ἐξίσωσις Schrödinger (5.43) γράφεται:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+a^2\psi=0 \tag{5.45}$$

Ἡ γραμμική αὐτή διαφορική ἐξίσωσις δευτέρας τάξεως ἔχει ὡς λύσιν τριγωνομετρικάς συναρτήσεις:

$$\psi(x)=A\sin ax+B\cos ax \tag{5.46}$$

ὅπου A,B, μή καθωρισμέναι πρός τό παρόν σταθεραί.

Ἐφ'ὅσον ἡ πιθανότης νά εὕρωμεν τό σωμάτιον ἐκτός τοῦ δοχείου, ἤτοι ἐκτός τῆς περιοχῆς $x=0$ ἕως $x=\alpha$, εἶναι μηδενική, πρέπει ἡ $\psi\psi^*$ (καί ἡ ψ) νά ἰσοῦνται πρός μηδέν ἐκτός τοῦ δοχείου. Ἀλλ'ἐφ'ὅσον ἡ κυματοσυνάρτησις ψ πρέπει νά εἶναι συνεχής, ἕπεται ὅτι $\psi\psi^*$ εἶναι μηδέν εἰς τά τοιχώματα τοῦ δοχείου καί ἄρα ἡ ψ πρέπει νά μηδενίζεται εἰς $x=0$ καί $x=\alpha$, ἤτοι ἔχομεν τάς συνθήκας $\psi(0)=0$ καί $\psi(\alpha)=0$.

Εὑρίσκομεν συνεπῶς διά τό σημεῖον $x=0$:

$$\psi(0)=0=A\sin a0+B\cos a0=A(0)+B(1) \tag{5.47}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς προκύπτει ὅτι $B=0$. Ἐκ τῆς ὁριακῆς ταύτης συνθήκης εὑρίσκομεν ὅτι:

$$\psi(x)=A\sin ax \tag{5.48}$$

Εἰς τό σημεῖον x=α λαμβάνομεν:

$$\psi(\alpha)=0=A\sin a\alpha \tag{5.49}$$

Δέν δυνάμεθα νά θέσωμεν A=0, διότι τότε ἡ ψ(x) τῆς ἐξισώσεως (5.48) θά ἦτο πάντοτε μηδέν δι'οἱανδήποτε τιμήν τοῦ x καί ἑπομένως διά A=0 τό σωμάτιον δέν δύναται νά ὑπάρχῃ ἐντός τοῦ δοχείου. Ἡ ψ(α) ὅμως εἶναι μηδέν διά τιμάς τοῦ α αἱ ὁποῖαι εἶναι πολλαπλάσια τοῦ π, καθ'ὅσον sin nπ=0, διά n=1,2,3....
Ἄρα ἐάν a=nπ/α, θά ἔχωμεν, βάσει τῆς ἐξισώσεως (5.48):

$$\psi(x)=A\sin\frac{n\pi}{\alpha}x \tag{5.50}$$

Ἡ σταθερά A θά εὑρεθῇ ἐκ τῆς ἀπαιτήσεως ὅπως ἡ ψ εἶναι κανονικοποιημένη. Ἡ συνθήκη κανονικοποιήσεως, ὡς εἴδομεν, ἐκφράζεται διά τῆς ἐξισώσεως (5.42) καί συνεπῶς:

$$\int_0^\alpha AA^*\sin^2\frac{n\pi x}{\alpha}\,dx=1 \tag{5.51}$$

εἴτε:

$$\frac{1}{AA^*}=\int_0^\alpha \sin^2\frac{n\pi x}{\alpha}\,dx \tag{5.52}$$

Ἐπειδή $\cos 2x = 1-2\sin^2 x$, ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις γράφεται:

$$\frac{1}{AA^*}=\int_0^\alpha\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\cos\frac{2\pi nx}{\alpha}\right)dx$$

$$=\frac{1}{2}\left[x-\frac{\alpha}{2\pi n}\sin\frac{2\pi nx}{\alpha}\right]_0^\alpha=\frac{\alpha}{2} \tag{5.53}$$

Ἄρα:

$$AA^*=\frac{2}{\alpha}\quad \text{ἤ}\quad |A|^2=\frac{2}{\alpha} \tag{5.54}$$

Ἄν λάβωμεν τό A ὡς πραγματικόν ἀριθμόν, ἡ ἐξίσωσις (5.50) γράφεται:

$$\psi(x)=\pm\left(\frac{2}{\alpha}\right)^{1/2}\sin\frac{n\pi x}{\alpha}. \tag{5.55}$$

'Εν τούτοις, ἐφ'ὅσον ἡ πιθανότης δίδεται ὑπό τῆς $|\psi|^2$, δέν ἔχει σημασίαν ἡ ἐπιλογή τοῦ προσήμου + ἤ –. Κατά συνθήκην δεχόμεθα τό θετικόν πρόσημον καί ἡ κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτησις, εἰς μονοδιάστατον δοχεῖον, δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{\alpha}\right)^{1/2} \sin\frac{n\pi}{\alpha}x \tag{5.56}$$

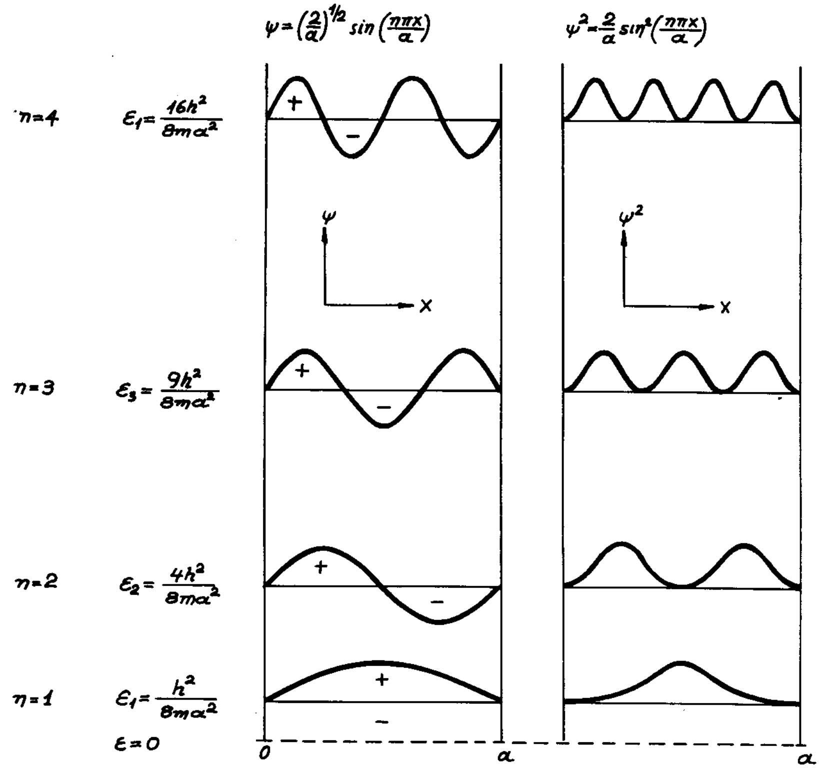
ὅπου $n=1,2,3,\ldots,\infty$. Πρέπει νά τονισθῇ ὅτι δέν ἐλήφθη ὑπ'ὄψιν ἡ λύσις διά $n=0$, καθ'ὅσον εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν εἶναι $\psi=0$ καί $\psi\psi^*=0$ εἰς οἱονδήποτε σημεῖον. Μέ ἄλλους λόγους διά $n=0$ δέν ἔχομεν σωμάτιον, ὅπερ σημαίνει ὅτι τό δοχεῖον εἶναι κενόν.

'Εκ τῆς ἐξισώσεως (5.56) προκύπτει ὅτι ἡ μορφή τῆς $\psi(x)$ εἶναι ὁμοία τῆς τῶν διαφόρων ἁρμονικῶν παλλομένου ἐλατηρίου. Ἡ $\psi(x)$ καί ἡ $|\psi(x)|^2$ ἔχουν $n-1$ δεσμούς (ἐκτός τῶν ἀντιστοιχούντων εἰς $x=0$ καί $x=\alpha$).
'Επί παραδείγματι, διά $n=1$ τό σωμάτιον ἔχει τήν μεγίστην πιθανότητα εἰς $x=\alpha/2$.
'Εκ τῆς σχέσεως:

$$\psi\psi^* = |\psi|^2 = \frac{2}{\alpha}\sin^2\left(\frac{n\pi x}{\alpha}\right) \tag{5.57}$$

προκύπτει ὅτι ἡ συνάρτησις κατανομῆς τῆς πιθανότητος $\psi\psi^*$ ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν x καί n. Τό σχῆμα (5.5) δίδει μίαν εἰκόνα τῶν ε, ψ καί $|\psi|^2$ διά διαφόρους τιμάς τοῦ n. Ἡ πιθανότης νά εὕρωμεν τό σωμάτιον εἶναι μεγάλη δι'ὡρισμένας μόνον θέσεις.
Ἡ συνθήκη $a=n_x\pi/\alpha$ ὁδηγεῖ εἰς τήν κβάντωσιν τῆς ἐνεργείας.
Εἰς τήν συνθήκην ἐτέθη n_x ἀντί n πρός διακρισιν ἐκ τῶν ἐν τῇ ἑπομένῃ παραγράφῳ ὁριζομένων κβαντικῶν ἀριθμῶν n_y, n_z.
'Εκ ταύτης καί τῆς ἐξισώσεως (5.44) λαμβάνομεν:

$$\left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{1/2} = \frac{n_x\pi}{\alpha} \tag{5.58}$$



Σχ.5.5.

Ἄρα αἱ ἐπιτρεπόμεναι στάθμαι ἐνεργείας τοῦ σωματίου εἶναι:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8m\alpha^2}\; n_x^2 \tag{5.59}$$

ὅπου $n_x = 1,2,3,\ldots$ ὁ καλούμενος κ β α ν τ ι κ ό ς ἀ ρ ι θ μ ό ς τῆς μεταφορικῆς κινήσεως. Παρατηροῦμεν ὅτι οἱ κβαντικοί ἀριθμοί προκύπτουν ἐκ τῶν ἀπαιτήσεων, τάς ὁποίας πρέπει νά ἐκπληροῖ ἡ κυματοσυνάρτησις $\psi(x)$.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5.59) ἐμφαίνεται ὅτι αἱ ἐπιτρεπόμεναι στάθμαι ἐνεργείας εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογοι τοῦ τετραγώνου τοῦ μήκους τοῦ δοχείου. Ὅσον αὐξάνεται τό μῆκος τοῦ δοχείου αἱ ἀποστάσεις μεταξύ τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν γίνονται μικρότεραι καί εἰς τό ὅριον τοῦ ἀπείρου μήκους x τό σωμάτιον καθίσταται ἐλεύθερον σωμάτιον ἄνευ κβαντισμένης ἐνεργείας. Γενικῶς μεγάλαι μᾶζαι εἰς μεγάλον χῶρον ἀκολουθοῦν τούς νόμους τῆς κλασσικῆς Μηχανικῆς. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5.59) διαπιστοῦται ὅτι ἡ κατωτάτη τιμή ἐνεργείας τοῦ σωματίου εἶναι $h^2/8ma^2$ καί ὄχι μηδέν. Τοῦτο ἐξηγεῖται, ὡς εἴδομεν, διότι δέν ἔχομεν $n_x = 0$. Ἀλλά τοῦτο προκύπτει καί ἐκ τῆς ἀρχῆς τῆς ἀβεβαιότητος. Δοθέντος ὅτι τό σωμάτιον κεῖται ἐντός τῆς περιοχῆς $x=0$ ἕως $x=\alpha$, ἡ ἀβεβαιότης θέσεως εἶναι $\Delta x = \alpha$. Ἐφ'ὅσον $\varepsilon=0$, $P_x = 0$ καί $\Delta P_x = 0$ καί ἄρα τό γινόμενον $\Delta P_x \cdot \Delta x = 0$ εὑρίσκεται εἰς ἀντίφασιν μέ τήν ἀρχήν τῆς ἀβεβαιότητος.

Δεδομένου ὅτι ἡ ε εἶναι ἀνάλογος τοῦ n_x^2 ἕπεται ὅτι αἱ ἀποστάσεις μεταξύ τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν δέν εἶναι ἴσαι. Εἰς τό ὅριον τῶν μεγάλων κβαντικῶν ἀριθμῶν, ἡ κβαντομηχανική καί ἡ κλασσική Μηχανική δίδουν τά αὐτά ἀποτελέσματα.

Εἰς τρισδιάστατον δοχεῖον, διαστάσεων abc, ἔχομεν ἀναλόγους πρός τήν ἐξίσωσιν (5.43) σχέσεις, ἤτοι:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_x}{dx^2} = \varepsilon_x\psi_x \quad ,$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_y}{dy^2} = \varepsilon_y\psi_y \qquad (5.60)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_z}{dz^2} = \varepsilon_z\psi_z$$

ὅπου $\psi(x,y,z)=\psi(x)\psi(y)\psi(z)$ καί $V(x,y,z)=0$ ἐντός τοῦ δοχείου. Δι'ἀναλόγων ὡς προηγουμένως ὑπολογισμῶν καταλήγομεν εἰς τήν σχέσιν:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \frac{h^2}{8m}\left[\left(\frac{n_x}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{b}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{c}\right)^2\right] \qquad (5.61)$$

ὅπου n_x, n_y, n_z οἱ ἀντίστοιχοι κβαντικοί ἀριθμοί τῆς μεταφορικῆς κινήσεως.
Ἐάν α=b=c ἡ ἐξίσωσις (5.61) γράφεται:

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m\alpha^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς διαπιστοῦται ὅτι διάφοροι κβαντικαί καταστάσεις, χαρακτηριζόμεναι διά διαφόρων τιμῶν n_x, n_y, n_z θά ἔχουν τήν αὐτήν τιμήν ἐνεργείας, ἐφ'ὅσον τό $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ ἔχη τήν αὐτήν τιμήν (ἐκφυλισμός στάθμης). Ἐκ τῆς αὐτῆς σχέσεως προκύπτει ὅτι ἡ μεταφορική ἐνέργεια, κατ'ἀντιδιαστολήν, ὡς θά ἴδωμεν, πρός τήν περιστροφικήν καί δονητικήν ἐνέργειαν, ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ὄγκου ἐντός τοῦ ὁποίου κινεῖται τό μόριον.

Ἰδιαίτερον χαρακτηριστικόν τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας εἶναι αἱ μικραί ἐνεργειακαί διαφοραί μεταξύ διαδοχικῶν κβαντικῶν καταστάσεων.
Διά τήν κίνησιν τῶν σωματίων ὡς πρός μίαν ἐκ τῶν τριῶν ἀνεξαρτήτων διευθύνσεων ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις (5.59):

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m\alpha^2}\, n^2$$

Ἄς ὑπολογίσωμεν τήν διαφοράν τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας διά τιμάς(n + 1) καί n , μορίου ὀξυγόνου, εὑρισκομένου ἐντός δοχείου διαστάσεων 1cm x 1cm x 1cm, καί κινουμένου κατά τήν διεύθυνσιν τοῦ ἄξονος x. Ἡ διαφορά τῆς ἐνεργείας αὐτοῦ, βάσει τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως, εἶναι:

$$\Delta\varepsilon_t = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{h^2}{8m\alpha^2}\left[\,(n+1)^2 - n^2\,\right]$$

$$= \frac{h^2}{8m\alpha^2}\left(2n + 1\right)$$

Διά n = 1, ἔχομεν:

$$\Delta\varepsilon_t = \frac{3h^2}{8ma^2} = \frac{(3)\left(6.6x10^{-27}\right)^2}{(8)\left(5.3x10^{-23}\right)\left(1^2\right)} \approx 10^{-31}\ \frac{\text{erg}}{\text{molecule}}$$

Συγκρίνοντες τήν τιμήν αὐτήν μέ τήν μέσην θερμικήν ἐνέργειαν κατά βαθμόν ἐλευθερίας εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, (300^oK):

$$\frac{1}{2}kT = \left(\frac{1}{2}\right)\left(1.38x10^{-16}\right)(300) \approx 2x10^{-14}\ \frac{\text{erg}}{\text{molecule}}$$

παρατηροῦμεν ὅτι ἡ μεταβολή τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας εἶναι τόσον μικρά, ὥστε δυνάμεθα νά ἀγνοήσωμεν τήν ἀσυνέχειαν εἰς τήν ἐνέργειαν μεταφορᾶς, ἤτοι νά ἀγνοήσωμεν τήν κβάντωσιν. Διά βαρύτερα μόρια ἡ διαφορά ἐνεργείας εἶναι ἔτι μικροτέρα. Δυνάμεθα συνεπῶς νά θεωρήσωμεν ὅτι ἡ μεταφορική ἐνέργεια μεταβάλλεται κατά τρόπον συνεχῆ. Λέγομεν τότε ὅτι ὁ ἀντίστοιχος βαθμός ἐλευθερίας εἶναι κλασσικός.

Ἐάν ἡ διαφορά ἐνεργείας τοῦ προηγουμένου παραδείγματος ἐξεπέμπετο ὡς φωτόνιον, τό μῆκος κύματος τούτου, βάσει τῆς σχέσεως $\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$, θά ἦτο:

$$\lambda = \frac{hc}{\varepsilon} = \frac{\left(6.6x10^{-27}\right)\left(3x10^{10}\right)}{\left(10^{-31}\right)} \approx 2x10^{15}\ \text{cm} = 2x10^{23}\ \text{Å}$$

Ἐάν λάβωμεν τήν $\Delta\varepsilon$ τῶν δύο πρώτων ἐνεργειακῶν σταθμῶν ἠλεκτρονίου($m = 9.1x10^{-28}$ gr) εὑρισκομένου εἰς μονοδιάστατον δοχεῖον μήκους τῶν διαστάσεων τοῦ ἀτόμου $a=3x10^{-8}$ cm, θά ἔχωμεν:

$$\Delta\varepsilon \approx 20x10^{-12}\ \text{erg/molecule}$$

Ἐάν ἡ ἐνέργεια αὐτή ἐξεπέμπετο ὡς φωτόνιον, τό μῆκος κύματος τούτου θά ἦτο:

$$\lambda = \frac{hc}{\varepsilon} = \frac{\left(6.6x10^{-27}\right)\left(3x10^{10}\right)}{20x10^{-12}} \approx 10^{-5}\ \text{cm} = 10^3\ \text{Å}$$

Ἡ συχνότης αὕτη κεῖται εἰς τήν ὑπεριώδη περιοχήν καί δύναται νά διαπιστωθῆ πειραματικῶς. Γενικῶς λοιπόν δυνάμεθα νά μετρήσωμεν εὐκόλως ἠλεκτρονιακάς μεταβάσεις ἐντός τοῦ ἀτόμου.

5. 10. Κβάντωσις ἐνεργείας περιστροφῆς

Εἰς τό προηγούμενον κεφάλαιον ἐξητάσθη μόνον ἡ περίπτωσις τῆς μεταφορικῆς κινήσεως μορίων ἰδανικοῦ ἀερίου. Εἰς τήν γενικωτέραν περίπτωσιν μορίων μέ περισσότερα τοῦ ἑνός ἄτομα τό πρόβλημα καθίσταται πλέον πολύπλοκον, λόγῳ τῆς ὑπάρξεως καί ἄλλων εἰδῶν κινήσεως τοῦ μορίου, ὡς περιστροφῆς καί δονήσεως.

Εἰς τήν μεταφορικήν κίνησιν ἐθεωρήσαμεν ὅτι αἱ κινήσεις κατά τούς τρεῖς ἄξονας συντεταγμένων εἶναι ἀνεξάρτητοι ἀλλήλων. Δυνάμεθα νά γενικεύσωμεν τοῦτο ὡς ἑξῆς:
Ἐάν ὁ Χαμιλτώνειος τελεστής δύναται νά γραφῆ ὡς ἄθροισμα ὅρων, ἕκαστος τῶν ὁποίων ἐξαρτᾶται ἐκ μιᾶς μόνον συντεταγμένης (ἤ ἐξ ὡρισμένων μόνον συντεταγμένων), τότε ἡ κυματοσυνάρτησις δύναται νά γραφῆ ὡς γινόμενον κυματοσυναρτήσεων, ἑκάστη τῶν ὁποίων ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συντεταγμένης ταύτης (ἤ ἐκ τῶν ὡρισμένων τούτων συντεταγμένων), ἡ δέ ἐνέργεια ὡς ἄθροισμα ἐνεργειῶν, ἑκάστη τῶν ὁποίων ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀντιστοίχου συντεταγμένης (ἤ ἐκ τοῦ ἀντιστοίχου συνόλου συντεταγμένων), ἤτοι:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \\ \psi &= \psi_1 \psi_2 \\ E &= E_1 + E_2 \end{aligned} \qquad (5.62)$$

ὅπου H_1, ψ_1, E_1 ἐξαρτῶνται ἐκ τῶν συντεταγμένων q_1 καί H_2, ψ_2, E_2 ἐκ τῶν συντεταγμένων q_2. Οἱ διάφοροι τρόποι κινήσεως τοῦ μορίου καί ἡ συνεισφορά των εἰς τήν ὁλικήν ἐνέργειαν αὐτοῦ δέν εἶναι τελείως ἀνεξάρτητοι. Ἐπειδή ὅμως, ὡς θά ἴδωμεν ἐν συνεχείᾳ, εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν τά μόρια εὑρίσκονται εἰς τήν θεμελιώδη ἐνεργειακήν στάθμην δονήσεως, δέν λαμβάνομεν ὑπ'ὄψιν τήν ἀλληλεπίδρασιν περιστροφῆς καί δονήσεως.

Ἡ ὁλική ἐνέργεια συστήματος ἐκ δύο σημειακῶν μαζῶν m_1 καί m_2 εἶναι:

$$E = \frac{1}{2m_1}\left(p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2\right) + \frac{1}{2m_2}\left(p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2\right) + $$

$$+V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

ὅπου x_1, y_1, z_1 καί x_2, y_2, z_2 αἱ συντεταγμέναι τῶν μαζῶν m_1 καί m_2.

Ἐάν ἀντικαταστήσωμεν τάς ὁρμάς διά τῶν κβαντομηχανικῶν τελεστῶν λαμβάνομεν τόν Χαμιλτώνειον τελεστήν $\hat{H}$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right) +$$

$$+ V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \qquad (5.63)$$

Αἱ συντεταγμέναι X,Y,Z τοῦ κέντρου μάζης τοῦ συστήματος δίδονται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$Q = \frac{\sum_i m_i q_i}{\sum_i m_i} \qquad (5.64)$$

ὅπου m_i ἡ μᾶζα τοῦ μορίου i καί q_i ἡ γενικευμένη συντεταγμένη αὐτοῦ.

Οὕτω λ.χ. διά τήν συντεταγμένην X ἔχομεν:

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \qquad (5.65)$$

Ἐπίσης ὁρίζομεν τάς συντεταγμένας x,y,z:

$$x=x_2 - x_1 \quad , \quad y=y_2 - y_1 \quad , \quad z=z_2 - z_1 \tag{5.66}$$

'Εφ'ὅσον αἱ συντεταγμέναι x_1 καί x_2 ἐξαρτῶνται μόνον ἐκ τῶν X καί x ἔχομεν:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \left(\frac{\partial X}{\partial x_1}\right)\frac{\partial}{\partial X} + \left(\frac{\partial x}{\partial x_1}\right)\frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x} \tag{5.67}$$

καί

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{5.68}$$

'Ομοίως ἔχομεν:

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \tag{5.69}$$

καί

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left(\frac{2m_2}{m_1 + m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{5.70}$$

Διά συνδυασμοῦ τούτων, ὡς παρίστανται εἰς τόν Χαμιλτώνειον τελεστήν, προκύπτει:

$$\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \frac{m_1}{(m_1 + m_2)^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2}{m_1 + m_2}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} +$$

$$+ \frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m_2}{(m_1 + m_2)^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{2}{m_1 + m_2}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{1}{m^2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$= \frac{1}{m_1 + m_2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{5.71}$$

'Ομοίας σχέσεις ἔχομεν διά τάς συντεταγμένας y_1, y_2, z_1, z_2 καί συνεπῶς ὁ Χαμιλτώνειος τελεστής $\hat{H}$ μετατρέπεται εἰς:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z) \tag{5.72}$$

ὅπου μ ἡ ἀνηγμένη μᾶζα τοῦ συστήματος $\frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}$.

Εἰς τήν προκειμένην περίπτωσιν ἡ δυναμική ἐνέργεια εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θέσεως τοῦ κέντρου μάζης καί ὡς ἐκ τούτου ἐτέθη $V(x,y,z)$.

Ὁ μετασχηματισμός οὗτος ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τόν διαχωρισμόν τοῦ τελεστοῦ $\hat{H}$ εἰς δύο ὅρους. Ὁ πρῶτος ὅρος ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῶν συντεταγμένων X,Y,Z ὁ δέ δεύτερος ἐκ τῶν x, y,z.

Δυνάμεθα, βάσει τῶν σχέσεων (5.62), νά γράψωμεν:

$$\psi_{o\lambda} = \psi_t\ (X,Y,Z)\ \psi_r(x,y,z)$$

$$E_{o\lambda} = E_t + E_r$$

καί συνεπῶς:

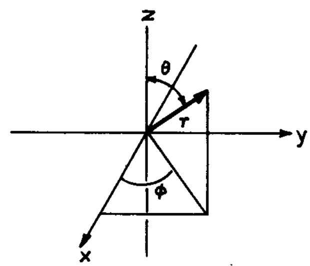
$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)\Psi_t(X,Y,Z)=E_t\psi_t\ (X,Y,Z)$$

καί

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\psi_r}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi_r}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi_r}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)\psi_r = E_r\psi_r \tag{5.73}$$

Ἡ ψ_t εἶναι ἡ κυματοσυνάρτησις ἐλευθέρου σωματίου μάζης m_1+m_2 ἔχοντος συντεταγμένας τάς τοῦ κέντρου μάζης τοῦ συστήματος, καί ἡ E_t ἡ μεταφορική ἐνέργεια αὐτοῦ. Ἡ περίπτωσις αὕτη δέν ἐξετάζεται ἐνταῦθα, καθ'ὅσον ἀναφέρεται εἰς τήν κατά τήν προηγουμένην παράγραφον ἀναπτυχθεῖσαν μεταφορικήν κίνησιν.

Ἡ ἐντός τοῦ μορίου κίνησις περιγράφεται ὑπό τῆς κυματοσυναρτήσεως $\psi_r = \psi(x,y,z)$. Μία τοιαύτη κίνησις εἶναι ἡ ἐλευθέρα περιστροφή τοῦ μορίου. Ἄς ἐκφράσωμεν τήν ἐξίσωσιν (5.73) εἰς σφαιρικάς συντεταγμένας μέ τήν μᾶζαν m_1 εἰς τήν ἀρχήν καί τήν m_2 εἰς τήν θέσιν r,θ,φ (σχ.5.6).



Σχ.5.6.

'Επειδή:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \varphi} \qquad \text{κ.λ.π.}$$

λαμβάνομεν τελικῶς διά τήν ἐξίσωσιν (5.73):

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]+$$

$$+\,V(r,\theta,\varphi)\,\psi = E_r\psi \qquad (5.74)$$

'Εάν θεωρήσωμεν τάς δύο μάζας εἰς σταθεράν ἀπόστασιν r, τότε ἡ παράγωγος ὡς πρός r εἶναι μηδέν. Ἡ δυναμική ἐνέργεια τίθεται ἴση πρός μηδέν δοθέντος ὅτι τό σύστημα περιστρέφεται ἐλευθέρως. Ἄρα ἡ ὁλική κινητική ἐνέργεια περιστροφῆς τοῦ μορίου εἶναι ἰσοδύναμος πρός τήν ἀντίστοιχον ἐνέργειαν σωματίου μάζης μ κινουμένου ἐπί σφαίρας ἀκτῖνος r καί ἡ κυματική ἐξίσωσις Schrödinger ἐφαρμοζομένη ἐπί ἑνός τοιούτου σωματίου γράφεται:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi(\theta,\varphi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi(\theta,\varphi)}{\partial\varphi^2}\right]=E_r\psi(\theta,\varphi) \quad (5.75)$$

'Επειδή ἡ ροπή ἀδρανείας I εἶναι ἴση πρός μr^2 ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις Schrödinger γράφεται:

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial\phi(\theta,\varphi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\,\frac{\partial^2\phi(\theta,\varphi)}{\partial\varphi^2}\right]+\frac{8\pi^2 IE_r}{h^2}\,\phi(\theta,\varphi)=$$
$$=0 \qquad (5.76)$$

θέτομεν

$$\beta=\frac{8\pi^2 IE_r}{h^2} \qquad (5.77)$$

Διά διαχωρισμοῦ τῆς $\Psi(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ ἐκ τῆς ἐξ. (5.76) λαμβάνομεν, κατά τά γνωστά, τάς ἐξισώσεις:

α) $$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-m^2\Phi \qquad (5.78)$$

β) $$\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left[\beta\sin^2\theta-m^2\right]\Theta=0 \qquad (5.79)$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.78) ἔχει ὡς λύσιν $\Phi=Ae^{im\varphi}$ καί διά κανονικοποιήσεως ταύτης εὑρίσκομεν

$$\Phi(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \qquad (5.80)$$

θέτομεν $\xi=\cos\theta$, ἄρα $1-\xi^2=\sin^2\theta$. Ἔστω $\Theta(\theta)=P(\xi)$.
Ἔχομεν

$$\frac{d\Theta}{d\theta}=\frac{dP}{d\xi}\,\frac{d\xi}{d\theta}=-\sin\theta\,\frac{dP}{d\xi}\,, \qquad \frac{d}{d\theta}=\frac{d\xi}{d\theta}\,\frac{d}{d\xi}=-\sin\theta\,\frac{d}{d\xi}$$

Κατά συνέπειαν ἐκ τῆς ἐξ. (5.79) λαμβάνομεν:

$$\frac{d}{d\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{dP}{d\xi}\right]+\left[\beta-\frac{m^2}{1-\xi^2}\right]P=0 \qquad (5.81)$$

Διά τήν λύσιν τῆς ἐξισώσεως χρησιμοποιοῦμεν τήν μέθοδον πολυωνύμων.

θέτομεν

$$P=(1-\xi^2)^{\frac{1}{2}m}G \qquad (5.82)$$

Ἐκτελοῦντες τάς σχετικάς πράξεις λαμβάνομεν

$$(1-\xi^2)\ddot{G}-2\alpha\xi\dot{G}+bG=0 \qquad (5.83)$$

ὅπου $\ddot{G}=\frac{d^2G}{d\xi^2}$, $\dot{G}=\frac{dG}{d\xi}$, $\alpha=m+1$ καί $b=\beta-m(m+1)$.

Θεωροῦμεν ὅτι ἡ $G(\xi)$ δύναται νά ἐκφρασθῆ ὡς δυναμοσειρά:

$$G=\sum_0^\infty \alpha_n\xi^n, \quad \dot{G}=\sum_0^\infty n\alpha_n\xi^{n-1}, \quad \ddot{G}=\sum_0^\infty n(n-1)\alpha_n\xi^{n-2}$$

Δι'ἀντικαταστάσεως τούτων εἰς τήν ἐξίσωσιν (5.83) λαμβάνομεν ἄθροισμα ἀπείρων ὅρων,τό ὁποῖον ἰσοῦται πρός μηδέν δι' οἱανδήποτε τιμήν τοῦ ξ:

$$\sum_0^\infty n(n-1)\alpha_n\xi^{n-2}-\sum_0^\infty n(n-1)\alpha_n\xi^n-2\alpha\sum_0^\infty n\alpha_n\xi^n+b\sum_0^\infty \alpha_n\xi^n=0 \qquad (5.84)$$

Τό ἄθροισμα τῶν συντελεστῶν τῆς ξ^n πρέπει νά ἰσοῦται πρός μηδέν διότι οἱ ὅροι εἶναι ἀνεξάρτητοι.

'Επομένως

$$\frac{\alpha_{n+2}}{\alpha_n}=\frac{(n+m)(n+m+1)-\beta}{(n+2)(n+1)}$$

'Εφ'ὅσον ἡ κυματοσυνάρτησις ψ πρέπει νά εἶναι πεπερασμένη,ἕπεται ὅτι ἡ $G(\xi)$ πρέπει νά εἶναι πολυώνυμον ὡρισμένου βαθμοῦ n.'Η τοιαύτη συνθήκη εὑρίσκεται δι'ἐξισώσεως τοῦ ἀριθμητοῦ τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως μέ μηδέν. Ἄρα

$$\beta = (n+m)(n+m+1)$$

'Η προηγουμένη σχέσις γράφεται

$$\beta = J(J+1) \qquad (5.85)$$

ὅπου $J\equiv|m|+n$ δύναται νά ἔχη τιμάς 0,1,2,3...

'Εφ'ὅσον τό n εἶναι θετικός ἀκέραιος ἀριθμός ἕπεται ὅτι

$$J\equiv|m|+n\geqslant|m|$$

ἤτοι

$$|m|\leqslant J$$

Θέτοντες τήν τιμήν β εἰς τήν ἐξίσωσιν (5.77) εὑρίσκομεν τάς ἰδιοτιμάς τῆς ἐνεργείας τοῦ περιστροφέως

$$E_r=\frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1) \qquad (5.86)$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.81) κατά ταῦτα γράφεται

$$(1-\xi^2)\frac{d^2P}{d\xi^2}-2\xi\frac{dP}{d\xi}+\left[J(J+1)-\frac{m^2}{1-\xi^2}\right]P(\xi) = 0 \qquad (5.87)$$

Λύσις τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς εἶναι συνάρτησις Legendre $P_J^m(\xi)$ βαθμοῦ J καί τάξεως m. Ἡ ἐξίσωσις (5.87) διά m=0 καθίσταται

$$(1-\xi^2)\frac{d^2P}{d\xi^2}-2\xi\frac{dP}{d\xi}+J(J+1)P(\xi) = 0 \qquad (5.88)$$

ἡ ὁποία ἔχει ὡς λύσιν πολυώνυμον Legendre βαθμοῦ J.

$$P_J(\xi)=\frac{1}{2^J J!}\frac{d^J}{d\xi^J}(\xi^2-1)^J \qquad (5.89\alpha)$$

Ἡ συνάρτησις Legendre δίδεται ἀπό τήν σχέσιν

$$P_J^m(\xi) = (1-\xi^2)^{|m|/2}\frac{d^m P_J(\xi)}{d\xi^m} \qquad (5.89\beta)$$

Διά κανονικοποιήσεως εὑρίσκομεν ὅτι αἱ ἰδιοσυναρτήσεις περιστροφῆς δίδονται ὑπό τῆς σχέσεως

$$\Psi_r(\vartheta,\varphi) = \Theta(J,m)\Phi(m) = \sqrt{\frac{(2J+1)}{4\pi}\,\frac{(J-|m|)!}{(J+|m|)!}}\,P_J^m(\cos\theta)e^{im\varphi} \qquad (5.90)$$

$$m = 0,\pm1,\pm2\ldots\pm J$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.86) γράφεται

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1) = J(J+1)k\theta_r \qquad (5.91)$$

ὅπου $\theta_r=h^2/8\pi^2Ik$ ἡ χαρακτηριστική θερμοκρασία περιστροφῆς. Ἡ συνεισφορά εἰς τήν E_r εἶναι πολύ μικρά διά $T \ll \theta_r$. Οἱ περιστροφικοί βαθμοί ἐλευθερίας εἶναι ἐνεργοποιημένοι εἰς θερμοκρασίας ἄνω τῆς θ_r. Διά τό H_2 ἔχομεν $\theta_r=85,5^0K$ καί διά τό HCl $\theta_r=15,3^0K$. Διά μόριον τοῦ H_2, $\Delta E_r=E_{r_1}-E_{r_0}=\frac{2h^2}{8\pi^2 I}=2,4\cdot10^{-14}$ erg/molecule, ὅπου $I=0,45\cdot10^{-40}\,gr\cdot cm^2$ ἡ ροπή ἀδρανείας αὐτοῦ. Ἡ τιμή αὐτή προσεγγίζει τήν $\frac{1}{2}kT$ εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν.

Εἶναι σαφές ὅτι ἐκ τοῦ φάσματος περιστροφῆς τῶν μορίων δυνάμεθα νά ὑπολογίσωμεν τήν ροπήν ἀδρανείας καί συνεπῶς τάς διαπυρηνικάς ἀποστάσεις καί τό σχῆμα τῶν μορίων. Ὁ βαθμός ἐκφυλισμοῦ ἑκάστης ἐνεργειακῆς στάθμης εἶναι $2J+1$.

5. 11. Κβάντωσις ἐνεργείας δονήσεως

Θεωρήσωμεν τήν ἁπλῆν περίπτωσιν γραμμικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ παλλομένου ἐπί τοῦ ἄξονος x μέ ἰδιοσυχνότητα:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{5.92}$$

ὅπου k ἡ σταθερά δυνάμεως.

Ἡ δύναμις ἐπαναφορᾶς τούτου εἰς τήν θέσιν ἰσορροπίας εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀπομακρύνσεως ἐκ τῆς θέσεως ταύτης, ἤτοι:

$$F=-kx \tag{5.93}$$

Ἡ δυναμική ἐνέργεια $V(x)$ τούτου εἶναι:

$$V(x)=-\int_o^x F dx=k\int_o^x x dx = \frac{1}{2}kx^2 \tag{5.94}$$

Παρατηροῦμεν ὅτι, δι'ἕνα ἁπλοῦν γραμμικόν ταλαντωτήν ἡ καμπύλη $V=f(x)$ εἶναι παραβολή. Παρομοία καμπύλη λαμβάνεται διά τήν δυναμικήν ἐνέργειαν κατά τήν δόνησιν διατομικῶν μορίων ὡς N_2, O_2, εἰς τάς κατωτέρας ἐνεργειακάς στάθμας.

Ἡ ὁλική ἐνέργεια E εἶναι:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \tag{5.95}$$

Δοθέντος ὅτι ἡ ὁλική ἐνέργεια παραμένει σταθερά, ἔχομεν $p_x= 0$ εἰς τάς περιπτώσεις τῆς μεγίστης ἀποκλίσεως $\pm x$, καί $p_x=$ μέγιστον ὅταν $x=0$. Δηλαδή εἰς τό ἐλάχιστον τῆς παραβολῆς ὁ ταλαντωτής ἔχει τήν μεγίστην ταχύτητα.

Εὑρίσκομεν τόν Χαμιλτώνειον τελεστήν $\hat{H}$ δι'ἀντικαταστάσεως τῆς ὁρμῆς p_x διά τοῦ τελεστοῦ $\hat{p}_x=-i\hbar\partial/\partial x$ ὅτε λαμβάνομεν:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \qquad (5.96)$$

Ἄρα ἡ κυματική ἐξίσωσις Schrödinger εἶναι:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \qquad (5.97)$$

ἐκ τῆς ὁποίας ἔχομεν:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)\psi \qquad (5.98)$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.92) δίδει:

$$k = 4\pi^2\nu^2 m \qquad (5.99)$$

καί ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (5.98) γράφεται:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}\left(2\pi^2\nu^2 m x^2 - E\right)\psi \qquad (5.100)$$

Θέτομεν:

$$\lambda = \frac{2m}{\hbar^2}E \qquad \text{καί} \qquad c = \frac{2\pi m\nu}{\hbar} \qquad (5.101)$$

Δι'ἀντικαταστάσεως τούτων εἰς τήν ἐξίσωσιν (5.100) λαμβάνομεν:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \left(c^2x^2 - \lambda\right)\psi \qquad (5.102)$$

Δι'ἐπαρκῶς μεγάλας τιμάς τοῦ x, δυνάμεθα νά παραμελήσωμεν τό λ ἔναντι τοῦ c^2x^2, ὁπότε λαμβάνομεν:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = c^2x^2\psi \qquad (5.103)$$

Λύσεις τῆς ἐξισώσεως ταύτης εἶναι αἱ συναρτήσεις:

$$\psi = e^{\frac{c}{2}x^2} \qquad \text{καί} \qquad \psi = e^{-\frac{c}{2}x^2} \qquad (5.104)$$

καθ'ὅσον:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = ce^{\pm\frac{c}{2}x^2}(cx^2 \pm 1) \qquad (5.105)$$

Διά μεγάλας τιμάς τοῦ x ἡ μονάς δύναται νά παραμεληθῇ ἔναντι τοῦ cx^2 καί ἄρα ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις καθίσταται:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = c^2x^2e^{\pm\frac{c}{2}x^2} = c^2x^2\psi$$

Ἡ πρώτη λύσις ἐκ τῶν (5.104) ἀπορρίπτεται καθ'ὅσον τείνει εἰς τό ἄπειρον διά $x \to \infty$. Ἡ δευτέρα δύναται νά θεωρηθῇ ἱκανοποιητική ὡς ἀσυμπτωτική λύσις τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως διά μεγάλας τιμάς τοῦ x. Διά μικράς ὅμως τιμάς τοῦ x πρέπει νά τροποποιήσωμεν ταύτην διά μιᾶς συναρτήσεως φ(x) τῆς μεταβλητῆς x.

Ἄρα ἡ κυματοσυνάρτησις ψ θά εἶναι τῆς μορφῆς:

$$\psi = e^{-\frac{c}{2}x^2}\varphi(x) \qquad (5.106)$$

Ἀπομένει νά εὑρεθῇ ἡ φ(x). Λαμβάνομεν τήν δευτέραν παράγωγον αὐτῆς:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = e^{-\frac{c}{2}x^2}\left(c^2x^2\varphi - c\varphi - 2cx\frac{d\varphi}{dx} + \frac{d^2\varphi}{dx^2}\right) \qquad (5.107)$$

καί ἀντικαθιστῶντες τάς ἐξισώσεις (5.106),(5.107) εἰς τήν ἐξίσωσιν (5.102) ἔχομεν:

$$e^{-\frac{c}{2}x^2}\left(c^2x^2\varphi - c\varphi - 2cx\frac{d\varphi}{dx} + \frac{d^2\varphi}{dx^2}\right) = \left(c^2x^2 - \lambda\right)e^{-\frac{c}{2}x^2}\varphi \qquad (5.108)$$

Διαιροῦντες διά $e^{-\frac{c}{2}x^2}$ λαμβάνομεν:

$$\ddot{\varphi} - 2cx\dot{\varphi} + (\lambda - c)\varphi = 0 \qquad (5.109)$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.109) διά πολλαπλασιασμοῦ ἐπί 1/c δίδει:

$$\frac{1}{c}\,\frac{d^2\varphi}{dx^2}-2x\,\frac{d\varphi}{dx}+\left(\frac{\lambda}{c}-1\right)\,\varphi=0 \qquad (5.110)$$

Θέτομεν $\xi=x\sqrt{c}$ ἄρα $\frac{d}{dx}=\sqrt{c}\,\frac{d}{d\xi}$ καί $\frac{d^2}{dx^2}=c\frac{d^2}{d\xi^2}$

καί ἡ ἐξίσωσις (5.106) γράφεται:

$$\psi=e^{-\frac{\xi^2}{2}}\,\varphi(\xi/\sqrt{c})=e^{-\frac{\xi^2}{2}}\,H(\xi) \qquad (5.111)$$

ἡ δέ ἐξίσωσις (5.110):

$$\frac{d^2H}{d\xi^2}-2\xi\,\frac{dH}{d\xi}+\left(\frac{\lambda}{c}-1\right)\,H=0 \qquad (5.112)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή καλεῖται ἐξίσωσις Hermite καί ἡ λύσις τῆς διαφορικῆς ταύτης ἐξισώσεως ἱκανοποιεῖται ὑπό τῶν πολυωνύμων Hermite.

Ὑποθέτομεν ὅτι ἡ $H(\xi)$ δύναται νά ἐκφρασθῇ ὡς δυναμοσειρά:

$$H(\xi)=\sum_{n=0}^{\infty}\alpha_n\xi^n \qquad (5.113)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως ταύτης ἔχομεν:

$$\frac{dH(\xi)}{d\xi}=\sum_{n=0}^{\infty}n\alpha_n\xi^{n-1}$$

καί

$$\frac{d^2H(\xi)}{d\xi^2}=\sum_{n=0}^{\infty}n(n-1)\alpha_n\xi^{n-2} \qquad (5.114)$$

Ἀντικαθιστῶντες εἰς τήν ἐξίσωσιν (5.112) λαμβάνομεν ἄθροισμα ἀπείρων ὅρων, τό ὁποῖον ἰσοῦται πρός μηδέν δι'οἱανδήποτε τιμήν τοῦ ξ:

$$\sum_{n=0}^{\infty}n(n-1)\alpha_n\xi^{n-2}-2\xi\sum_{n=0}^{\infty}n\alpha_n\xi^{n-1}+\left(\frac{\lambda}{c}-1\right)\sum_{n=0}^{\infty}\alpha_n\xi^n=0 \qquad (5.115)$$

Κατά συνέπειαν τό ἄθροισμα τῶν συντελεστῶν τῆς ξ^n πρέπει νά ἰσοῦται πρός μηδέν, διότι οἱ ὅροι εἶναι ἀνεξάρτητοι. Οἱ συντελεσταί οὗτοι εἶναι: $(n+2)(n+1)\ \alpha_{n+2}$ ἀπό τό πρῶτον ἄθροισμα, $-2n\alpha_n$ ἀπό τό δεύτερον ἄθροισμα καί $(\lambda/c-1)\alpha_n$ ἀπό τό τρίτον ἄθροισμα.

Ἐκ τούτων εὑρίσκομεν:

$$(n+2)(n+1)\alpha_{n+2}-2n\alpha_n+\left(\frac{\lambda}{c}-1\right)\ \alpha_n=0 \qquad (5.116)$$

καί συνεπῶς:

$$\alpha_{n+2}=\frac{-\frac{\lambda}{c}+2n+1}{(n+2)(n+1)}\alpha_n \qquad (5.117)$$

Ἡ σχέσις αὐτή ἐπιτρέπει τήν εὕρεσιν τοῦ συντελεστοῦ α_{n+2} ἐκ γνωστῆς τιμῆς τοῦ α_n. Παρατηροῦμεν ὅτι ἔχομεν δύο σειράς συντελεστῶν, ἀναλόγως τῆς ἀρτίας ἤ περιττῆς τιμῆς τοῦ n.

Ἐάν οὐδείς περιορισμός τεθῆ ὡς πρός τήν τιμήν τοῦ λόγου λ/c, ἡ ὁποία σχετίζεται μέ τήν ἐνέργειαν τοῦ ταλαντωτοῦ διά τῶν ἐξισώσεων (5.101), ἡ συνάρτησις $\psi=e^{-cx^2/2}\varphi(x)$ δέν δύναται νά γίνη δεκτή διότι τείνει εἰς τό ἄπειρον διά $x\rightarrow\infty$, ὡς δεικνύεται κατωτέρω.

Οἱ συντελεσταί τῆς σειρᾶς $H(\xi)$, εἰς τό ὅριον, συμπεριφέρονται ὡς οἱ συντελεσταί τῆς δυναμοσειρᾶς e^{ξ^2}:

$$e^{\xi^2}=1+\xi^2+\frac{\xi^4}{2!}+\frac{\xi^6}{3!}+\ldots+\frac{\xi^n}{(n/2)!}+\frac{\xi^{n+2}}{\left(\frac{n}{2}+1\right)!} \qquad (5.118)$$

Ὁ συντελεστής τοῦ ξ^n, ὁ ὁποῖος δύναται νά παρασταθῆ διά β_n, εἶναι $1/(n/2)!$ ὁ δέ συντελεστής τοῦ ξ^{n+2}, παριστάμενος διά β_{n+2}, εἶναι $1/(\frac{n}{2}+1)!$. Ἄρα:

$$\lim_{n\to\infty}\frac{\beta_{n+2}}{\beta_n}=\lim_{n\to\infty}\frac{1/(n/2+1)!}{1/(n/2)\ !}=\lim_{n\to\infty}\frac{1}{n/2+1}=\frac{2}{n} \qquad (5.119)$$

'Ο δέ ἀντίστοιχος λόγος $\frac{\alpha_{n+2}}{\alpha_n}$ διά $n \to \infty$ τῆς σειρᾶς $H(\xi)$ εἶναι:

$$\lim_{n\to\infty} \frac{\alpha_{n+2}}{\alpha_n} = \lim_{n\to\infty} \frac{2-\lambda/cn+1/n}{(1+1/n)(n+2)} = \frac{2}{n} \qquad (5.120)$$

'Η σειρά e^{ξ^2}, ὡς καί ἡ $H(\xi)$, καθίσταται ἄπειρος διά $n \to \infty$. Συνεπῶς καί ἡ ἐξίσωσις (5.111):

$$\psi = e^{-\xi^2/2} e^{\xi^2} = e^{\xi^2/2}$$

τείνει εἰς τό ἄπειρον διά $n \to \infty$. 'Εφ'ὅσον ὅμως ἔχομεν καθορίσει ὅτι ἡ κυματοσυνάρτησις ψ πρέπει νά εἶναι πεπερασμένη, ἕπεται ὅτι ἡ $H(\xi)$ πρέπει νά εἶναι πολυώνυμον ὡρισμένου βαθμοῦ n, ἤτοι νά περιέχῃ ὡρισμένον ἀριθμόν n ὅρων, ὁ δέ ἑπόμενος ὅρος $(n+2)$ νά εἶναι μηδέν. Οὕτω θέτοντες τόν ἀριθμητήντῆς ἐξισώσεως (5.117) ἴσον πρός μηδέν λαμβάνομεν:

$$2n+1 = \frac{\lambda}{c} \qquad (5.121)$$

Δηλαδή οἱ ὅροι τοῦ πολυωνύμου δύνανται νά ὑπολογισθοῦν μέχρι τοῦ νυοστοῦ, ἀλλά ὁ ἑπόμενος $n+2$ ὅρος ἔχει συντελεστήν ἴσον πρός μηδέν.

'Αντικαθιστῶντες ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5.101) τάς τιμάς λ καί c εὑρίσκομεν:

$$\frac{8\pi^2 mE}{h^2} = (2n+1)\frac{4\pi^2 m\nu}{h}$$

$$E = \left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu \qquad n=0,1,2,3,\ldots \qquad (5.122)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ἐξίσωσις Schrödinger, διά γραμμικόν ἁρμονικόν ταλαντωτήν, δύναται νά ἔχῃ φυσικῶς παραδεκτάς λύσεις μόνον δι'ὡρισμένας τιμάς τῆς ἐνεργείας, ἤτοι διά τάς ἰδιοτιμάς τάς παρεχομένας ὑπό τῆς ἐξισώσεως (5.122). Τό ἐνδιαφέρον σημεῖον εἶναι ὅτι ὁ ὅρος $\frac{1}{2}h\nu$, ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖ τήν καλουμένην ἐνέργειαν μηδενός, προκύπτει κατά φυσικόν τρόπον ἐκ τῆς λύσεως τῆς ἐξισώσεως Schrödinger, ἐνῷ ὑπό τῆς κβαντικῆς θεωρίας εἰσήχθη ὡς πρόσθετος παραδοχή.

Ἡ ἰδιοσυνάρτησις ψ διά τόν ἁρμονικόν ταλαντωτήν εἶναι τῆς μορφῆς:

$$\psi = Ne^{-\xi^2/2} H_n(\xi) \qquad (5.123)$$

ὅπου N ἡ σταθερά κανονικοποιήσεως καί $H_n(\xi)$ τό πολυώνυμον Hermite βαθμοῦ n, ὁριζόμενον ὑπό τῆς σχέσεως:

$$H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1!}(2\xi)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2\xi)^{n-4} - \ldots \qquad (5.124)$$

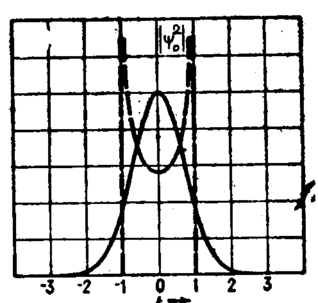
Ἐπειδή διά n=0, $H_n(\xi)=1$, ἐκ τῶν ἐξισώσεων (5.122),(5.123) ἔχομεν τήν ἰδιοσυνάρτησιν ψ_o καί τήν ἰδιοτιμήν E_o ἤτοι:

$$\psi_o = Ne^{-\xi^2/2} \quad , \quad E_o = \frac{1}{2}h\nu \qquad (5.125)$$

Ἡ ψ_o ἀποτελεῖ μίαν καμπύλην κώδωνος.
Ἡ καμπύλη πυκνότητος πιθανότητος $|\psi_o|^2$.

$$|\psi_o|^2 = N^2 e^{-\xi^2} \qquad (5.126)$$

ἔχει τήν αὐτήν μορφήν καί παρίσταται εἰς τό σχῆμα (5.7)



Σχ.5.7.

Εἶναι ἐνδιαφέρον νά τονισθῇ ὅτι διά ξ=0 ἡ πιθανότης νά εὑρεθῇ ὁ ταλαντωτής εἰς τό σημεῖον τοῦτο εἶναι μεγίστη, ἐνῷ κατά τήν κλασσικήν ἀντίληψιν ἡ πιθανότης αὕτη εἶναι ἐλαχίστη, καθ'ὅσον εἰς τήν θέσιν ἰσορροπίας x=0, ἤτοι ὅταν ξ=0, ὁ ταλαντωτής ἀναπτύσσει τήν μεγίστην αὐτοῦ ταχύτητα. Εἰς τό σχῆμα (5.7) ἀποδίδεται καί ἡ κατανομή πιθανότητος κατά τάς κλασσικάς ἀντιλήψεις. Διά $n \to \infty$ τά ἀποτελέσματα τῆς κυματομηχανικῆς συμπίπτουν μέ ἐκεῖνα τῆς κλασσικῆς θεωρίας (ἀρχή τῆς ἀντιστοιχίας τοῦ Bohr).

Εἰς τήν περίπτωσιν δονήσεως ἑνός διατομικοῦ μορίου, ἡ κυματική ἐξίσωσις Schrödinger εἶναι:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\,\frac{d^2\psi}{dx^2}+\left(E-\frac{1}{2}kx^2\right)\psi=0 \qquad (5.127)$$

συμπίπτουσα μέ τήν κυματικήν ἐξίσωσιν τοῦ ἁπλοῦ γραμμικοῦ ταλαντωτοῦ, ἐάν ὡς μᾶζα ληφθῇ ἡ ἀνηγμένη μᾶζα μ τοῦ μορίου.

Ἡ ἐνέργεια ἑνός ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ, ὡς ἐλέχθη, εἶναι:

$$\varepsilon_v=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$$

ἀλλά ἡ ἐνέργεια μηδενός, $\varepsilon_o=\frac{1}{2}h\nu$, δέν ἔχει ἐπίδρασιν ἐπί τῆς θερμοχωρητικότητος.

Διά τό ὑδρογόνον ἡ διαφορά ἐνεργείας τῶν μορίων μεταξύ τῶν σταθμῶν n=1 καί n=0 εἶναι:

$$\Delta\varepsilon_v= h\nu=6.6x10^{-27}\,x13.2x10^{13}$$
$$= 87x10^{-14}\ \text{(erg/molecule)}$$

ὅπου $\nu=\bar{\nu}c=4405\ x\ 3\cdot10^{10}= 13.2x10^{13}\ sec^{-1}$

Ἡ ἐνέργεια αὐτή εἶναι κατά πολύ μεγαλυτέρα τῆς θερμικῆς ἐνεργείας $\frac{1}{2}kT$. Λαμβάνοντες ὑπ'ὄψιν τήν κατανομήν Boltzmann, κατά τήν ὁποίαν ὁ λόγος τῶν πληθυσμῶν τῶν δύο ἐνεργειακῶν σταθμῶν εἶναι:

$$\frac{N_1}{N_o}=e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$$

εὑρίσκομεν:

$$\frac{N_1}{N_o}=e^{-\frac{87x10^{-14}}{4.1x10^{-14}}}=7.3x10^{-10}$$

Παρατηροῦμεν, συνεπῶς, ὅτι εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν μόνον ἕν πολύ μικρόν ποσοστόν τῶν μορίων εὑρίσκεται εἰς ἀνωτέραν ἐνεργειακήν στάθμην.

Ἡ χαρακτηριστική θερμοκρασία δονήσεως $\theta_v = h\nu/k$ διά διάφορα μόρια εἶναι $\theta_v(H_2)=6210^oK$, $\theta_v(HCl)=4140^oK$, $\theta_v(Cl_2)=810^oK$, $\theta_v(J_2)=310^oK$. Ἄνωθεν τῆς θ_v, μέ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας , αὐξάνει καί ὁ πληθυσμός τῶν ἀνωτέρων ἐνεργειακῶν σταθμῶν καί ταυτοχρόνως αὐξάνει καί ἡ συνεισφορά εἰς τήν ἐνέργειαν καί τήν θερμοχωρητικότητα τοῦ ἀερίου. Εἰς ἐπαρκῶς ὑψηλάς θερμοκρασίας αἱ τιμαί ἐνεργείας καί θερμοχωρητικότητος συγκλίνουν πρός τάς τιμάς τάς καθοριζομένας ἀπό τήν ἀρχήν τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας. Γενικῶς εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν ἡ ἐνέργεια δονήσεως δέν συνεισφέρει εἰς τήν θερμοχωρητικότητα. Οἱ βαθμοί ἐλευθερίας δονήσεως εἶναι παγωμένοι (ἀλλά π.χ. $\theta_v(J_2)=310^oK$). Αἱ στάθμαι ἐνεργείας δονήσεως εἶναι ἰσαπέχουσαι ἐν ἀντιθέσει πρός τάς στάθμας ἐνεργείας περιστροφῆς.

Συνοψίζοντες δυνάμεθα, γενικῶς, νά εἴπωμεν ὅτι:
Προκειμένου περί τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας, ἔχομεν μίαν συνεχῆ κατανομήν ταύτης. Μία τοιαύτη συμπεριφορά ἀντιστοιχεῖ εἰς τάς ἀπαιτήσεις τῆς κλασσικῆς θεωρίας. Ἡ κβάντωσις τῆς περιστροφικῆς ἐνεργείας ὁδηγεῖ εἰς τό συμπέρασμα ὅτι, εἰς συνήθεις θερμοκρασίας, οἱ βαθμοί ἐλευθερίας περιστροφῆς εἶναι ἐνεργοποιημένοι. Εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν οἱ βαθμοί ἐλευθερίας δονήσεων εἶναι, ὡς λέγομεν, παγωμένοι καί συνεπῶς δέν ἐπηρεάζουν τήν θερμοχωρητικότητα εἰς τήν θερμοκρασίαν ταύτην. Εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας οἱ βαθμοί ἐλευθερίας δονήσεως ἐνεργοποιοῦνται καί συνεισφέρουν εἰς τήν θερμοχωρητικότητα. Εἰς ἔτι ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας καθίσταται ἐμφανής ἡ ἀναρμονικότης τῶν δονήσεων ἡ ὁποία δικαιολογεῖ τήν ὑπέρβασιν τῆς κλασσικῆς τιμῆς R. Ταῦτα ἀποτελοῦν τήν, ἀπό κβαντικῆς πλευρᾶς, ἐξήγησιν τῆς πειραματικῶς εὑρισκομένης θερμοχωρητικότητος τῶν διατομικῶν κλπ. πολυατομικῶν μορίων.

* * *

6. ΜΟΡΙΑΚΑΙ ΣΥΓΚΡΟΥΣΕΙΣ

Εἶναι γνωστόν ὅτι διά νά λάβῃ χώραν χημική ἀντίδρασις μεταξύ δύο μορίων πρέπει ταῦτα νά συγκρουσθοῦν. Ἀλλ' ἡ πιθανότης, κατά τήν σύγκρουσιν ταύτην, νά λάβῃ χώραν χημική ἀντίδρασις ἐξαρτᾶται ἐκ πολλῶν ἄλλων παραγόντων, ὡς τοῦ σχετικοῦ προσανατολισμοῦ τῶν μορίων, τῆς σχετικῆς ταχύτητος αὐτῶν (ἤτοι πόσον ἰσχυρῶς συγκρούεται τό ἕν μετά τοῦ ἄλλου)κλπ. Εἶναι προφανές ὅτι ὁ ρυθμός μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως δέν δύναται νά ὑπερβαίνῃ τήν συχνότητα συγκρούσεως τῶν ὑπ'ὄψιν μορίων. Ὡς ἐκ τούτου ἡ δυναμική τῶν μοριακῶν συγκρούσεων ἐν συνδυασμῷ μέ τάς ἐκ τούτων ἐξαρτωμένας ἰδιότητας μεταφορᾶς τῶν ἀερίων (θερμική ἀγωγιμότης, ἰξῶδες, διάχυσις) ἀποτελεῖ μίαν ἐξόχως ἐνδιαφέρουσαν περιοχήν τῆς Φυσικοχημείας.

6. 1. Συχνότης συγκρούσεων μεταξὺ ἐλαφρῶν καὶ βαρέων μορίων μίγματος ἀερίων

Θεωρήσωμεν μῖγμα ἐκ δύο ἀερίων, ἑνός μικροῦ μοριακοῦ βάρους καί ἑνός μεγάλου μοριακοῦ βάρους: π.χ. μῖγμα H_2 (M=2)καί Xe(M=131) ἐντός τοῦ ὁποίου τά μόρια τοῦ H_2 κινοῦνται 8 φοράς ($\approx\sqrt{131:2}$) ταχύτερον τῶν ἀτόμων τοῦ Xe. Ὁμοίως θά ἠδυνάμεθα νά θεωρήσωμεν μῖγμα ἠλεκτρονίων (M=1/1840) καί ἀέρος (M==29) εἰς τό ὁποῖον τά ἠλεκτρόνια κινοῦνται 230 φοράς ταχύτερον ($\approx\sqrt{1840x29}$) τῶν μορίων τοῦ ἀέρος. Αἱ σχέσεις αὐταί προκύπτουν ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι, διά τήν αὐτήν θερμοκρασίαν, ἡ μέση κινητική ἐνέργεια τῶν μορίων τοῦ μίγματος (π.χ. τῶν ἠλεκτρονίων καί τῶν μορίων τοῦ ἀέρος) εἶναι ἡ αὐτή. Βάσει τῆς ἐξισώσεως (4.68) ἔχομεν:

$$\frac{\bar{u}}{\bar{\upsilon}} = \sqrt{\frac{8RT/\pi M_1}{8RT/\pi M_2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

'Εάν $M_1 << M_2$ τότε $\bar{u} >> \bar{\upsilon}$. Είς τήν περίπτωσιν μίγματος ήλεκτρονίων καί άέρος έχομεν:

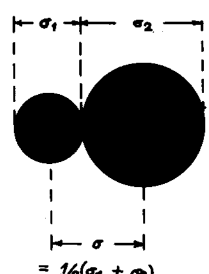
$$\frac{\bar{u}}{\bar{\upsilon}} = \sqrt{1840x29} \approx 230$$

Δυνάμεθα, συνεπῶς, κατά προσέγγισιν νά παραμελήσωμεν τήν κίνησιν τῶν βαρέων μορίων, ἤτοι νά θεωρήσωμεν ταῦτα ὡς ἀκίνητα.

Τόσον τά ἄτομα ὅσον καί τά ἠλεκτρόνια καί μόρια θεωροῦνται, ἐνταῦθα, ὡς μή ἐλαστικαί σφαῖραι ὡρισμένης διαμέτρου. Μεταξύ τούτων δέν ἐξασκοῦνται ἑλκτικαί δυνάμεις.

Θά ὑπολογίσωμεν τόν ἀριθμόν τῶν συγκρούσεων είς τήν μονάδα τοῦ χρόνου μεταξύ τοιούτων μορίων (ἑνός ἐλαφροῦ καί ἑνός βαρέος μορίου).

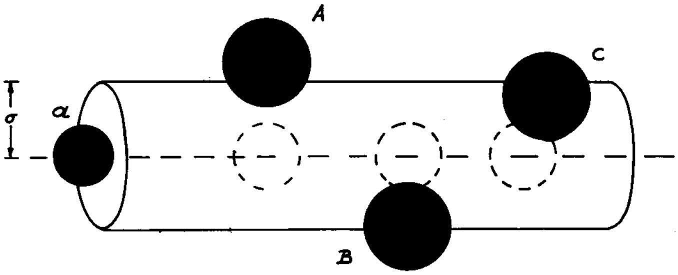
Ἔστω $\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$ ἡ διάμετρος συγκρούσεως δηλ. ἡ ἀπόστασις μεταξύ τῶν κέντρων τῶν δύο μορίων κατά τήν στιγμήν τῆς συγκρούσεως (σχ.6.1).



Σχ.6.1.

σ_1 = ἡ διάμετρος τοῦ ἐλαφροτέρου μορίου καί σ_2 = ἡ διάμετρος τοῦ βαρυτέρου τοιούτου. Διά νά λάβη χώραν σύγκρουσις πρέπει ἡ ἀπόστασις τῶν δύο κέντρων νά εἶναι ἴση τῆς σ.

Δυνάμεθα νά θεωρήσωμεν ὅτι ἕν ἐλαφρόν μόριον α κινούμενον μέ ταχύτητα u θά συγκρουσθῇ, είς τήν μονάδα τοῦ χρόνου, μέ τόσα βαρέα μόρια, ὅσα ἔχουν τό κέντρον αὐτῶν ἐντός κυλίνδρου βάσεως $\pi\sigma^2$ καί ὕψους u (σχ.6.2).



Σχ.6.2.

Οὕτω τό μόριον α δέν συγκρούεται μετά τοῦ βαρέος μορίου Α, ἀλλά συγκρούεται μετά τῶν βαρέων μορίων Β καί C. Ὁ ὄγκος τοῦ ἐν λόγῳ κυλίνδρου εἶναι $\pi\sigma^2 u$. Ἐάν ὑπάρχουν n βαρέα μόρια εἰς τήν μονάδα τοῦ ὄγκου, ἡ δέ κίνησις αὐτῶν, ὡς ἐλέχθη ἀνωτέρω, δύναται νά παραμεληθῇ, τότε ὁ ἀριθμός τῶν συγκρούσεων, εἰς τήν μονάδα τοῦ χρόνου, μεταξύ τοῦ ἐλαφροῦ μορίου α καί τῶν βαρέων μορίων εἶναι:

$$z=\pi\sigma^2 un \tag{6.1}$$

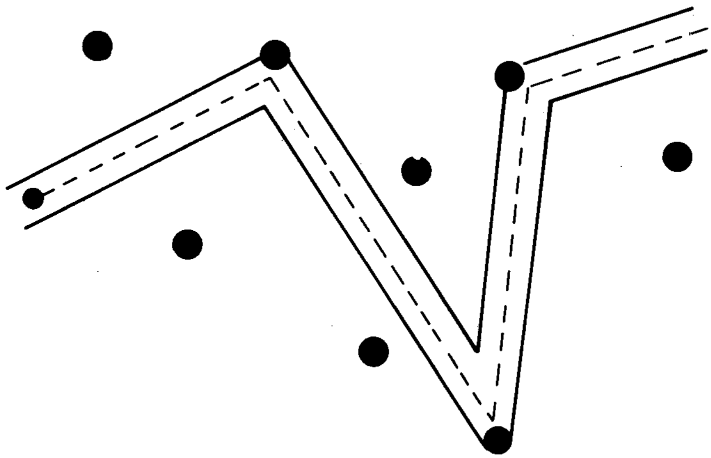
Ἐάν ὑπάρχουν Ν ἐλαφρά μόρια εἰς τήν μονάδα τοῦ ὄγκου κινούμενα μέ ταχύτητα u, τότε ὁ ὁλικός ἀριθμός τῶν συγκρούσεων μεταξύ ἐλαφρῶν καί βαρέων μορίων, εἰς τήν μονάδα τοῦ χρόνου καί εἰς τήν μονάδα τοῦ ὄγκου, θά εἶναι:

$$Z=N\pi\sigma^2 un \tag{6.2}$$

Ἡ σχέσις αὐτή εἶναι ὀρθή ὑπό τήν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ διανυομένη ἀπόστασις μεταξύ δύο διαδοχικῶν συγκρούσεων εἶναι μεγάλη ἐν σχέσει πρός τήν διάμετρον συγκρούσεως σ. Τοῦτο ἰσχύει διά συνήθεις θερμοκρασίας καί συνήθη πίεσιν.

Κατά τάς συγκρούσεις ἀλλάσσει ἡ διεύθυνσις τῆς κινήσεως καί συνεπῶς ἡ διαδρομή τοῦ μορίου δέν εἶναι εὐθύγραμμος (σχ.6.3).

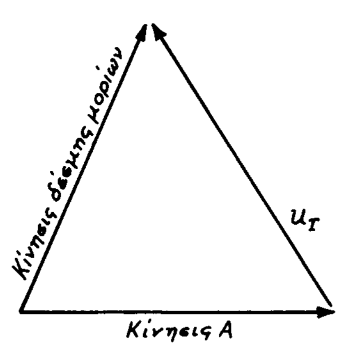
Εἰς τήν ἀνωτέρω σχέσιν ὑποτίθεται ὅτι αἱ μεταβολαί αὐταί εἰς τήν διεύθυνσιν τῆς κινήσεως δύνανται νά παραμεληθοῦν.



Σχ.6.3.

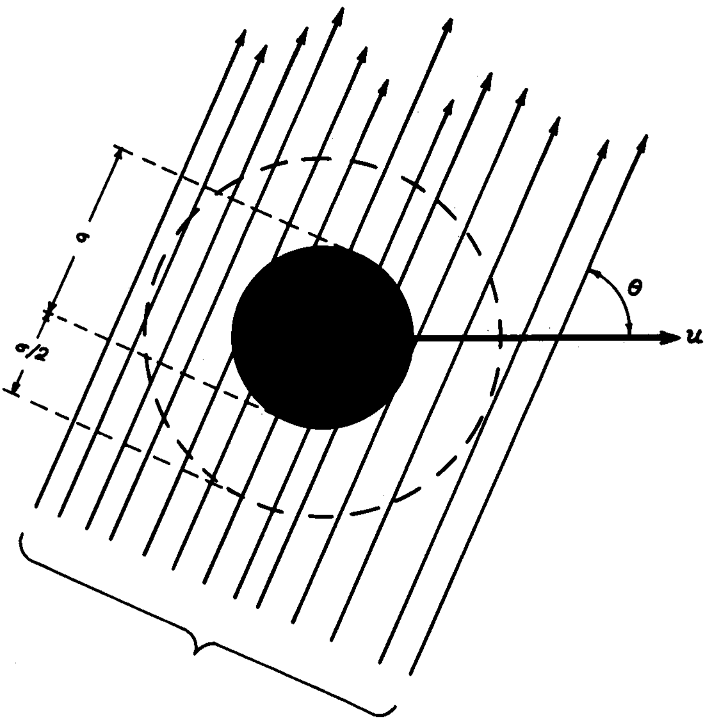
6. 2. Συχνότης συγκρούσεων μεταξύ όμοίων μορίων άερίου κινουμένων μέ τήν αύτήν ταχύτητα

Είς τήν προηγουμένην περίπτωσιν ύποτίθεται ότι τά βαρέα μόρια είναι άκίνητα καί συνεπῶς ή ταχύτης τῶν έλαφρῶν μορίων συμπίπτει μέ τήν σχετικήν ταχύτητα αύτῶν ώς πρός τά βαρέα μόρια. Ώς σχετικήν ταχύτητα αύτῶν όρίζομεν τήν άνυσματικήν διαφοράν τῶν ταχυτήτων τῶν μορίων τούτων (σχ.6.4).



Σχ.6.4.

Θεωρήσωμεν μόριον Α διαμέτρου σ, κινούμενον μέ ταχύτητα u, καί δέσμην ὁμοίων μορίων κινουμένων μέ τήν αὐτήν ταχύτητα, ἀλλά μέ διεύθυνσιν σχηματίζουσαν μέ τήν διεύθυνσιν τοῦ Α γωνίαν θ (σχ.6.5).



Σχ.6.5.

Ἔστω dn ἡ πυκνότης τῶν μορίων τῆς δέσμης (ἀριθμός μορίων κατά μονάδα ὄγκου) τά ὁποῖα σχηματίζουν γωνίαν θ μετά τοῦ Α. Ἄρα ὁ ἀριθμός τῶν μορίων τῆς δέσμης, τῶν ὁποίων τά κέντρα διέρχονται, είς τήν μονάδα τοῦ χρόνου, ἐντός τῆς ἀποστάσεως σ ἀπό τοῦ κέντρου τοῦ Α καί συνεπῶς συγκρούονται μετά τοῦ Α, περιέχεται ἐντός κυλίνδρου βάσεως $\pi\sigma^2$ καί ὕψους u_r, ὅπου u_r ἡ σχετική ταχύτης τῶν μορίων τῆς δέσμης ὡς φαίνεται είς παρατηρητήν κινούμενον μετά τοῦ Α. Ἄρα ὁ ἀριθμός τῶν συγκρούσεων, είς τήν μονάδα τοῦ χρόνου, βάσει τῆς ἐξισώσεως (6.1) εἶναι:

$$dz=\pi\sigma^2 u_r dn \qquad (6.3)$$

Βάσει τοῦ κανόνος τῶν σύνημιτόνων, ἐάν a,b καί c εἶναι αἱ πλευραί τριγώνου καί θ ἡ γωνία μεταξύ a καί b, ἰσχύει:

$$c=(a^2+b^2-2ab\cos\theta)^{1/2} \qquad (6.4)$$

Ἄρα ἔχοντες ὑπ'ὄψιν τό διάγραμμα τῶν ἀνυσμάτων (σχ.6.4) δυνάμεθα νά θέσωμεν εἰς τήν σχέσιν (6.4) a=b=u ὅτε θά ἔχωμεν:

$$u_r= u\left[2(1-\cos\theta)\right]^{1/2} \qquad (6.5)$$

ὅπου u_r ἡ σχετική ταχύτης τῶν μορίων τῆς δέσμης ὡς πρός A, ἤτοι διά παρατηρητήν κινούμενον μετά τοῦ A.
Ἑπομένως ἡ σχέσις (6.3) δύναται νά γραφῆ:

$$dz=\pi\sigma^2 u_r dn=\pi\sigma^2 u\left[2(1-\cos\theta)\right]^{1/2} dn \qquad (6.6)$$

Ἐάν θ=0°, ἤτοι, ἐάν τά μόρια κινοῦνται κατά τήν αὐτήν κατεύθυνσιν, τότε cosθ=1 καί dz=0, ἤτοι δέν ἔχομεν σύγκρουσιν. Ἐάν θ=180°, ἤτοι ἐάν τά μόρια κινοῦνται πρός ἀντιθέτους κατευθύνσεις, τότε, ἐπειδή cos 180°=-1, θά ἔχωμεν u_r= = 2u καί ἄρα:

$$dz=2\pi\sigma^2 u\,dn$$

Διά θ=90°, cos 90°= 0 , $u_r= u\sqrt{2}$ καί ἄρα:

$$dz=\sqrt{2}\pi\sigma^2 u\,dn$$

Κατά ταῦτα ἡ σχετική ταχύτης παίζει σοβαρόν ρόλον εἰς τόν ὑπολογισμόν τῆς συχνότητος συγκρούσεων τῶν μορίων ἀερίου ἤ μίγματος ἀερίων τῶν ὁποίων τά μοριακά βάρη δέν διαφέρουν σοβαρῶς.

Διά νά ὑπολογίσωμεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.6) τήν συχνότητα συγκρούσεων τῶν μορίων ἑνός καθαροῦ ἀερίου, πρέπει νά συσχετίσωμεν τόν ἀριθμόν τῶν μορίων (κατά μονάδα ὄγκου) τῆς δέσμης, dn, πρός τόν ὁλικόν ἀριθμόν τῶν μορίων (κατά μονάδα ὄγκου) τοῦ ἀερίου. Θεωρήσωμεν τό σχῆμα (3.1), ὅπου ἡ γωνία θ εἶναι ἡ ἐμφανιζομένη εἰς τάς προηγουμένας ἐξισώσεις (6.4), (6.5), (6.6) (δηλ. ὁ ἄξων z,θ=0, συμπίπτει μέ τήν διεύθυνσιν τῆς κινήσεως τοῦ μορίου Α).

Ἡ στοιχειώδης ἐπιφάνεια dA τῆς σφαίρας ἀκτῖνος r συμφώνως πρός τό σχῆμα (3.1) εἶναι:

$$dA=(r d\theta)\cdot(r\sin\theta d\varphi)=r^2\sin\theta d\theta d\varphi \qquad (6.7)$$

Ὁ στοιχειώδης ὄγκος, dV, μεταξύ δύο τοιούτων ἐπιφανειῶν, ἡ ἀπόστασις τῶν ὁποίων εἶναι dr, θά εἶναι dA.dr, ἤτοι:

$$dV=r^2\sin\theta d\theta d\varphi dr \qquad (6.8)$$

Ἡ ὁλική ἐπιφάνεια τῆς σφαίρας εἶναι $4\pi r^2$. Ἐφ'ὅσον δέν ὑπάρχει προτίμησις ὡς πρός τήν διεύθυνσιν τῆς κινήσεως τῶν μορίων, ὁ ἀριθμός τῶν κατά μονάδα ὄγκου μορίων dn, κινουμένων πρός τήν κατεύθυνσιν τήν καθοριζομένην ὑπό τῆς στερεᾶς γωνίας dΩ, θά εἶναι:

$$dn=n\frac{dA}{4\pi r^2}=\frac{n}{4\pi}\sin\theta d\theta d\varphi \qquad (6.9)$$

Ἐάν θεωρήσωμεν ὅτι τά μόρια τοῦ ἀερίου κινοῦνται μέ τήν αὐτήν ταχύτητα, (τοῦτο βεβαίως δέν εἶναι ἀκριβές; ἀλλά θά τροποποιηθῇ περαιτέρω) εὑρίσκομεν ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν συγκρούσεων, εἰς τήν μονάδα τοῦ χρόνου, μεταξύ δεδομένου μορίου Α καί ὅλων τῶν μορίων τοῦ ἀερίου, τῶν κινουμένων κατά τήν διεύθυνσιν τῆς στερεᾶς γωνίας dΩ, βάσει τῶν ἐξισώσεων (6.6) καί (6.9), εἶναι:

$$dz=\pi\sigma^2 u\frac{n}{4\pi}\left[2(1-\cos\theta)\right]^{1/2}\sin\theta d\theta d\varphi$$

ἤ

$$z=\frac{\sqrt{2}\pi\sigma^2 un}{4\pi}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\left(1-\cos\theta\right)^{1/2}\sin\theta d\theta \qquad (6.10)$$

Ἀλλά:

$$\int\left(1-\cos\theta\right)^{1/2}\sin\theta d\theta=-\int\left(1-\cos\theta\right)^{1/2}d\cos\theta$$

Θέτομεν $1-\cos\theta=y$, ὅτε $d\cos\theta=-dy$, καί ἑπομένως τό ὁλοκλήρωμα τοῦτο γράφεται:

$$\int y^{1/2}dy=\frac{2}{3}y^{3/2}+c=\frac{2}{3}\left(1-\cos\theta\right)^{3/2}+c$$

Συνεπῶς ἔχομεν:

$$\int_0^{\pi}\left(1-\cos\theta\right)^{1/2}\sin\theta d\theta=\left[\frac{2}{3}\left(1-\cos\theta\right)^{3/2}\right]_0^{\pi}=\frac{4\sqrt{2}}{3}$$

Βάσει τῆς σχέσεως ταύτης ἡ ἐξίσωσις (6.10) γράφεται:

$$z=\frac{\sqrt{2}\pi\sigma^2 un}{4\pi}2\pi\frac{4\sqrt{2}}{3}=\frac{4}{3}\pi\sigma^2 un \tag{6.11}$$

Συγκρίνοντες ταύτην μέ τήν ἐξίσωσιν (6.1) εὑρίσκομεν ὅτι αὗται διαφέρουν μεταξύ των κατά τόν παράγοντα 4/3. Δηλαδή ἐάν λάβωμεν ὑπ'ὄψιν τήν σχετικήν ταχύτητα τῶν κινουμένων μέ τήν αὐτήν ταχύτητα μορίων, ἡ σύχνότης συγκρούσεων εἶναι ηὐξημένη κατά τό $\frac{1}{3}$.

Διά νά εὕρωμεν τόν ὁλικόν ἀριθμόν συγκρούσεων Z_{AA} ὅλων τῶν μορίων, είς τήν μονάδα ὄγκου καί χρόνου, πρέπει νά πολλαπλασιάσωμεν τήν συχνότητα συγκρούσεων ἑνός μορίου z, ἐπί τόν ὁλικόν ἀριθμόν τῶν μορίων, n_A, είς τήν μονάδα τοῦ ὄγκου, καί νά διαιρέσωμεν διά 2, καθ'ὅσον ἑκάστη σύγκρουσις μεταξύ ὁμοίων μορίων ὑπολογίζεται δύο φοράς. Ἄρα, βάσει καί τῆς ἐξισώσεως (6.11), ἔχομεν:

$$Z_{AA}=\frac{1}{2}n_A z_A=\frac{1}{2}n_A\frac{4}{3}\pi\sigma^2 un_A=\frac{2}{3}\pi\sigma^2 un_A^2 \tag{6.12}$$

Ἐάν ληφθῇ ὑπ'ὄψιν ὅτι ἡ ταχύτης τῶν μορίων ἀκολουθεῖ τήν στατιστικήν Maxwell-Boltzmann, ὁ παράγων 2/3 ἀντικαθίσταται ὑπό τοῦ παράγοντος $\sqrt{2}/2$, ὡς ἀποδεικνύεται ἐν συνεχεία, καί οὕτως ἡ συχνότης συγκρούσεων ἡ παρεχομένη ὑπό τῆς ἐξι -

σώσεως (6.12) εἶναι μικροτέρα κατά 5.5% τῆς κατά Maxwell-Boltzmann.

6. 3. Συχνότης συγκρούσεων μεταξὺ μορίων κινουμένων μὲ ταχύτητας καθοριζομένας ἀπὸ τὴν κατανομὴν Maxwell - Boltzmann

Θεωρήσωμεν ἀέριον μῖγμα περιέχον δύο εἴδη μορίων A καί B, καί ἔστω ὅτι ἔχομεν n_A καί n_B μόρια τῶν εἰδῶν A καί B εἰς τήν μονάδα ὄγκου. Ἔστωσαν dn_A μόρια τοῦ τύπου A μέ συνιστώσας ταχύτητος μεταξύ u_x καί $u_x + du_x$, u_y καί $u_y + du_y$ καί u_z καί $u_z + du_z$. Ὁ ἀριθμός οὗτος παρέχεται κατά τά ἤδη γνωστά ὑπό τῆς σχέσεως:

$$dn_A = n_A \left(\frac{m_A}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m_A\left(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2\right)}{2kT}\right) du_x du_y du_z \qquad (6.13)$$

Ὁμοίως ἐάν dn_B εἶναι ὁ ἀριθμός τῶν μορίων B μέ συνιστώσας ταχύτητος μεταξύ u_x' καί $u_x' + du_x'$, u_y' καί $u_y' + du_y'$ καί u_z' καί $u_z' + du_z'$, τότε:

$$dn_B = n_B \left(\frac{m_B}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m_B\left(u_x'^2 + u_y'^2 + u_z'^2\right)}{2kT}\right) du_x' du_y' du_z' \qquad (6.14)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.3) προκύπτει ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν συγκρούσεων μεταξύ τοῦ μορίου A καί τῶν μορίων B τῶν ὡς ἄνω περιοχῶν ταχυτήτων εἶναι:

$$dz_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2\, u_r\, dn_B \qquad (6.15)$$

Ὁ ἀριθμός τῶν συγκρούσεων μεταξύ ὅλων τῶν μορίων A καί ὅλων τῶν μορίων B τῶν αὐτῶν περιοχῶν ταχυτήτων εἶναι:

$$dZ_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2\, u_r\, dn_A dn_B \qquad (6.16)$$

ὅπου:

$$u_r = \left[(u_x - u_x')^2 + (u_y - u_y')^2 + (u_z - u_z')^2\right]^{1/2} \qquad (6.17)$$

ἡ σχετική ταχύτης τῶν μορίων A καί B.

Διά νά εὕρωμεν συνεπῶς τόν ὁλικόν ἀριθμόν τῶν συγκρούσεων, εἰς τήν μονάδα χρόνου καί ὄγκου, μεταξύ τῶν μορίων A καί B πρέπει νά ἀντικαταστήσωμεν τάς σχέσεις (6.13) καί (6.14) εἰς τήν ἐξίσωσιν (6.16) καί νά ὁλοκληρώσωμεν μεταξύ ὅλων τῶν τιμῶν τῶν u_x, u_y, u_z, u'_x, u'_y, u'_z ἀπό $-\infty$ ἕως $+\infty$, ἤτοι:

$$Z_{AB}=\frac{1}{8}\,n_A n_B \pi\sigma^2_{AB}\,\frac{(m_A m_B)^{3/2}}{(\pi kT)^3}\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\int\!\!\int\!\!\int \exp\left(-\frac{m_A(u_x^2+u_y^2+u_z^2)+m_B(u_x'^2+u_y'^2+u_z'^2)}{2kT}\right) u_r\,du_x du_y du_z du'_x du'_y du'_z \qquad (6.18)$$

Δοθέντος ὅτι αἱ συντεταγμέναι τοῦ κέντρου μάζης ἑνός συστήματος παρέχονται γενικῶς ὑπό τῆς ἐξισώσεως:

$$Q=\frac{\sum m_i q_i}{\sum m_i} \qquad (6.19)$$

ὅπου m_i ἡ μᾶζα τοῦ μορίου i καί q_i ἡ γενικευμένη συντεταγμένη τούτου, διά τό σύστημα τῶν συγκρουομένων μορίων ἔχομεν:

$$1)\quad U_x=\frac{m_A u_x+m_B u'_x}{m_A+m_B}$$

$$2)\quad U_y=\frac{m_A u_y+m_B u'_y}{m_A+m_B} \qquad (6.20)$$

$$3)\quad U_z=\frac{m_A u_z+m_B u'_z}{m_A+m_B}$$

Αἱ νέαι μεταβληταί U_x, U_y, U_z εἶναι αἱ συνιστῶσαι ταχύτητος τοῦ κέντρου μάζης τῶν συγκρουομένων μορίων. Ὁμοίως ἔχομεν:

1) $u_{rx} = u_x - u'_x,\ u_{ry} = u_y - u'_y,\ u_{rz} = u_z - u'_z$

$U^2 = U_x^2 + U_y^2 + U_z^2$

2) $u_r^2 = u_{rx}^2 + u_{ry}^2 + u_{rz}^2$

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2,\ u'^2 = u'^2_x + u'^2_y + u'^2_z \qquad (6.21)$$

καί

$$\mu = \frac{m_A\ m_B}{m_A + m_B}$$

'Εκ τῆς ἐξισώσεως (6.20.1) ἔχομεν:

$$(m_A + m_B)U_x = m_A u_x + m_B u'_x$$

$$(m_A + m_B)^2 U_x^2 = m_A^2 u_x^2 + m_B^2 u'^2_x + 2m_A m_B u_x u'_x \qquad (6.22)$$

'Εκ τῆς (6.20.2), ὁμοίως, ἔχομεν:

$$(m_A + m_B)^2 U_y^2 = m_A^2 u_y^2 + m_B^2 u'^2_y + 2m_A m_B u_y u'_y \qquad (6.23)$$

'Εκ τῆς (6.20.3), ἔχομεν:

$$(m_A + m_B)^2 U_z^2 = m_A^2 u_z^2 + m_B^2 u'^2_z + 2m_A m_B u_z u'_z \qquad (6.24)$$

Διά προσθέσεως τῶν ἐξισώσεων (6.22), (6.23), (6.24) προκύπτει:

$$(m_A + m_B)^2 U^2 = m_A^2 u^2 + m_B^2 u'^2 + m_A m_B (2u_x u'_x + 2u_y u'_y + 2u_z u'_z) \qquad (6.25)$$

'Αλλά ἐκ τῶν ἐξισώσεων (6.21.1) εὑρίσκομεν:

$$u_{rx}^2 = u_x^2 + u'^2_x - 2u_x u'_x$$

ἤ

$$2u_x u'_x = u_x^2 + u'^2_x - u_{rx}^2$$

'Ομοίως:

$$2u_y u'_y = u_y^2 + u'^2_y - u_{ry}^2$$

καί $$2u_z u_z' = u_z^2 + u_z'^2 - u_{rz}^2$$

Ἑπομένως ἡ ἐξίσωσις (6.25) καθίσταται:

$$(m_A+m_B)^2 U^2 = m_A^2 u^2 + m_B^2 u'^2 + m_A m_B \left[u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 + u_x'^2 + u_y'^2 + u_z'^2 - \left(u_{rx}^2 + u_{ry}^2 + u_{rz}^2\right)\right]$$

$$= m_A^2 u^2 + m_B^2 u'^2 + m_A m_B (u^2 + u'^2 - u_r^2)$$

$$= m_A^2 u^2 + m_A m_B u^2 + m_B^2 u'^2 + m_A m_B u'^2 - m_A m_B u_r^2$$

$$= m_A u^2 (m_A + m_B) + m_B u'^2 (m_A + m_B) - m_A m_B u_r^2 \qquad (6.26)$$

ἤ

$$(m_A + m_B) U^2 = m_A u^2 + m_B u'^2 - \mu u_r^2 \qquad (6.27)$$

ἤ

$$m_A u^2 + m_B u'^2 = (m_A + m_B) U^2 + \mu u_r^2 \qquad (6.28)$$

Ἐπίσης:

$$du_x du_x' = du_{rx} dU_x \qquad (6.29)$$

καθ'ὅσον κατά τήν ἀλλαγήν τῶν μεταβλητῶν ἀπό u_x καί u_x' εἰς $u_{rx}(u_x, u_x')$ καί $U_x(u_x, u_x')$ ἔχομεν:

$$du_{rx} dU_x = \frac{\partial(u_{rx}, U_x)}{\partial(u_x, u_x')} du_x du_x' \qquad (6.30)$$

Ἀλλά ἡ Ἰακωβιανή τοῦ μετασχηματισμοῦ (συναρτησιακή ὁρίζουσα) εἶναι μονάς, ἤτοι:

$$\frac{\partial(u_{rx}, U_x)}{\partial(u_x, u_x')} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial u_{rx}}{\partial u_x} & \dfrac{\partial U_x}{\partial u_x} \\[2ex] \dfrac{\partial u_{rx}}{\partial u_x'} & \dfrac{\partial U_x}{\partial u_x'} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & x_A \\ -1 & x_B \end{vmatrix} = x_B + x_A = 1$$

ὡς τοῦτο προκύπτει ἐκ τῶν ἐξισώσεων (6.20) καί (6.21), εἶναι δέ:

$$\frac{m_A}{m_A + m_B} = x_A \quad \textit{καί} \quad \frac{m_B}{m_A + m_B} = x_B$$

Ὁμοίως ἔχομεν:

$$du_y du_y' = du_{ry} dU_y \quad \textit{καί} \quad du_z du_z' = du_{rz} dU_z$$

Ἐπομένως τό ὁλοκλήρωμα τῆς ἐξισώσεως (6.18) βάσει τῶν σχέσεων (6.21.2)(6.28) καί (6.29) γράφεται:

$$I = \int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left[(m_A+m_B)U^2 + \mu u_r^2\right]/2kT} u_r dU_x dU_y dU_z du_{rx} du_{ry} du_{rz}$$

$$= \int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(m_A+m_B)U^2/2kT} dU_x dU_y dU_z$$

$$\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu u_r^2/2kT} u_r du_{rx} du_{ry} du_{rz} \qquad (6.31)$$

Λαμβάνοντες εἰς τόν χῶρον τῶν ταχυτήτων τάς σφαιρικάς συντεταγμένας, βάσει τῆς ἐξισώσεως (6.8), ἔχομεν:

$$dU_x dU_y dU_z = U^2 \sin\theta d\theta d\varphi dU$$

$$du_{rx} du_{ry} du_{rz} = u_r^2 \sin\theta' d\theta' d\varphi' du_r \qquad (6.32)$$

Ὁλοκληρώνομεν δι' ὅλας τάς τιμάς θ, φ, θ΄ καί φ΄ καί ἔχομεν:

$$I = 16\pi^2 \int_0^{\infty} e^{-(m_A+m_B)U^2/2kT} U^2 dU \int_0^{\infty} e^{-\mu u_r^2/2kT} u_r^3 du_r \qquad (6.33)$$

Τά ὁλοκληρώματα ὑπολογίζονται ἐκ τοῦ πίνακος (4.1) καί ἄρα:

$$I = 16\pi^2 \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2kT}{m_A + m_B}\right)^{3/2} \frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{\mu}\right)^2 \qquad (6.34)$$

Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (6.18) γράφεται:

$$Z_{AB} = \frac{1}{8} n_A n_B \pi\sigma_{AB}^2 \frac{(m_A m_B)^{3/2}}{(\pi kT)^3} 4\pi^{5/2} \left(\frac{2kT}{m_A+m_B}\right)^{3/2} \frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{\mu}\right)^2$$

$$= n_A n_B \pi\sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \qquad (6.35)$$

ὅπου μ ἡ ἀνηγμένη μᾶζα τοῦ ζεύγους Α-Β.

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη δίδει τόν ὁλικόν ἀριθμόν τῶν συγκρούσεων εἰς τήν μονάδα χρόνου καί ὄγκου, εἶναι δέ βασική διά τούς διαφόρους ὑπολογισμούς εἰς τήν θεωρίαν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων. Ἐάν τά Α καί Β εἶναι ὅμοια μόρια, δυνάμεθα νά γράφωμεν $m_A = m_B = m$, $\mu = \frac{m}{2}$, $\sigma_{AB} = \sigma$ ὅτε:

$$Z = \frac{1}{2} n^2 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8kT \cdot 2}{\pi m}} = \frac{\sqrt{2}}{2} n^2 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{\sqrt{2}}{2} n^2 \pi \sigma^2 \bar{u} \qquad (6.36)$$

ὅπου ὁ παράγων 1/2 εἰσήχθη διότι, ὅταν τά Α καί Β εἶναι ὅμοια, ἑκάστη σύγκρουσις ὑπολογίζεται δύο φοράς. Ἡ σχέσις αὕτη δύναται νά συγκριθῇ μέ τήν ἐξίσωσιν (6.12).

Ἡ ὡς ἄνω ἐξίσωσις ἀποτελεῖ τήν τελικήν καί ὀρθήν ἔκφρασιν τῆς συχνότητος συγκρούσεων τῶν μορίων ἑνός ἀερίου.

6. 4. Μέση ἐλευθέρα διαδρομή

Ὡς μέσην ἐλευθέραν διαδρομήν λ ἑνός μορίου θεωροῦμεν τήν μέσην ἀπόστασιν μεταξύ δύο διαδοχικῶν συγκρούσεων. Εἶναι προφανές ὅτι εἰς τήν περίπτωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων, τά μόρια τῶν ὁποίων ἔχουν σημειακάς διαστάσεις, ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομή $\lambda = \infty$.

Ὁ ἀριθμός τῶν συγκρούσεων εἰς τήν μονάδα τοῦ χρόνου μεταξύ δεδομένου μορίου Α καί τῶν μορίων Β, βάσει τῆς σχέσεως (6.35), εἶναι:

$$z_A = \frac{Z_{AB}}{n_A} = n_B \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8kT}{\pi \mu}\right)^{1/2} \qquad (6.37)$$

Ἐάν τά μόρια Α καί Β εἶναι ὅμοια, ἡ ἐξίσωσις αὕτη γράφεται:

$$z = \sqrt{2} n \pi \sigma^2 \bar{u} \qquad (6.38)$$

Ἐφ'ὅσον ἡ μέση ἀπόστασις ἡ διανυομένη ὑπό τοῦ μορίου εἰς τήν μονάδα τοῦ χρόνου εἶναι $\bar{u}$, ἕπεται ὅτι ἡ μέση ἀπόστασις μεταξύ δύο διαδοχικῶν συγκρούσεων, ἤτοι ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομή λ, πρέπει νά εἶναι:

$$\lambda = \frac{\bar{u}}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi\sigma^2} \qquad (6.39)$$

Συμφώνως πρός τήν σχέσιν ταύτην ἡ λ εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς πυκνότητος τῶν μορίων καί ἄρα, ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν, ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς πιέσεως. Ἐάν προσδιορισθῇ πειραματικῶς ἡ λ, ὑπό ὡρισμένην πίεσιν, ὑπολογίζεται ἐκ τῆς προηγουμένης σχέσεως ἡ διάμετρος τῶν μορίων.

Ὁ ὁλικός ἀριθμός τῶν συγκρούσεων δεδομένου μορίου Α καί ὅλων τῶν μορίων ἑνός μίγματος πολλῶν ἀερίων εἶναι:

$$z_A = \sum_i n_i \pi \sigma_{iA}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu_{iA}}\right)^{1/2} \qquad (6.40)$$

ὅπου n_i ὁ ἀριθμός τῶν μορίων τοῦ εἴδους i εἰς τήν μονάδα ὄγκου, σ_{iA} ἡ διάμετρος συγκρούσεως τοῦ μορίου Α καί τῶν μορίων i καί μ_{iA} ἡ ἀνηγμένη μᾶζα τῶν μορίων Α καί i, ἤτοι:

$$\mu_{iA} = \frac{m_A m_i}{m_A + m_i}$$

Ἐάν αἱ διαστάσεις τοῦ μορίου Α εἶναι πολύ μικραί ἔναντι τῶν ἄλλων εἰδῶν μορίων, θά ἔχωμεν:

$$\mu_{iA} \approx \frac{m_A\ m_i}{m_i} = m_A$$

καί ἑπομένως:

$$z_A \approx \pi \bar{u}_A \sum_i n_i \sigma_{iA}^2$$

Ἐάν τό μῖγμα ἀερίων συνίσταται μόνον ἐξ ἐλαφρῶν μορίων Α καί βαρέων Β, ἡ προηγουμένη σχέσις δύναται νά γραφῇ:

$$z_A \approx \pi n_B \sigma_{AB}^2 \bar{u}_A$$

Ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομή, βάσει τῆς σχέσεως (6.40), θά εἶναι:

$$\lambda_A = \frac{\bar{u}_A}{z_A} = \frac{\left(\frac{8kT}{\pi m_A}\right)^{1/2}}{\sum_i n_i \pi \sigma_{iA}^2 \left(\frac{8kT}{\pi \mu_{iA}}\right)^{1/2}} = \frac{1}{\sum_i n_i \pi \sigma_{iA}^2 \left(1 + m_A/m_i\right)^{1/2}}$$

'Εάν θεωρήσωμεν ὅτι τό μόριον A ἔχει πολύ μικράν μᾶζαν ἔναντι τῶν ἄλλων μορίων, τότε τό κλάσμα $\frac{m_A}{m_i}$ παραλείπεται ἔναντι τῆς μονάδος καί λαμβάνομεν:

$$\lambda_A = \frac{1}{\sum_i n_i \pi \sigma_{iA}^2} \qquad (6.41)$$

'Εάν ὑποθέσωμεν ὅτι θέλωμεν νά ὑπολογίσωμεν τήν μέσην ἐλευθέραν διαδρομήν τῶν ἠλεκτρονίων τῶν διερχομένων δι'ἀραιῶν ἀερίων πρέπει νά λάβωμεν ὑπ'ὄψιν ὅτι α) αἱ διαστάσεις τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι πολύ μικραί ἐν σχέσει πρός τάς διαστάσεις τῶν μορίων τοῦ ἀερίου. Ἡ διάμετρος τοῦ ἠλεκτρονίου εἶναι τῆς τάξεως μεγέθους 10^{-13} cm ἐνῶ τοῦ μορίου 10^{-8} cm. Ἐπομένως τό ἠλεκτρόνιον, θεωρούμενον ὡς σημεῖον, διά νά συγκρουσθῇ μετά τοῦ μορίου πρέπει νά φθάσῃ εἰς ἀπόστασιν σ/2 ἀπό τοῦ κέντρου τοῦ μορίου, διαμέτρου σ. β) Τά μόρια τοῦ ἀερίου δύνανται νά θεωρηθοῦν ὡς ἀκίνητα ἐν σχέσει πρός τά ἠλεκτρόνια. Τοῦτο ἐδικαιολογήθη εἰς τήν ἀρχήν τοῦ κεφαλαίου.

Κατά συνέπειαν ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομή τῶν ἠλεκτρονίων θά προκύψῃ ἐάν εἰς τήν προηγουμένην σχέσιν ἀντικατασταθῇ ἡ διάμετρος ὑπό τῆς σ/2:

$$\lambda_e = \frac{1}{n\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2} \qquad (6.42)$$

Εἶναι προφανές ὅτι αἱ προηγούμεναι σχέσεις παύουν νά ἰσχύουν καί εἰς ὑψηλάς πιέσεις (π.χ. ἄνω τῶν 100 atm) καί εἰς λίαν χαμηλάς πιέσεις (π.χ. 10^{-2}torr καί κάτω). Εἰς λίαν χαμηλάς πιέσεις ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομή γίνεται τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους μέ τάς διαστάσεις τοῦ δοχείου καί ἐπομένως αἱ συγκρούσεις λαμβάνουν χώραν ἐπί τῶν τοιχωμάτων καί ὄχι μεταξύ τῶν κινουμένων μορίων. Ἄρα ἰδιότητες ἀερίων, αἱ ὁποῖαι ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς μέσης ἐλευθέρας διαδρομῆς (ἤτοι τό ἰξῶδες, ἡ θερμική ἀγωγιμότης καί ἡ διάχυσις), δέν ἀκολουθοῦν εἰς χαμηλάς πιέσεις ἁπλᾶς σχέσεις.

6. 5. Εὐκινησία ἰόντων ἀερίου

Θεωρήσωμεν τά ἰόντα ἑνός ἀερίου ὡς μόρια ἰδανικοῦ ἀερίου καί τάς μεταξύ των κρούσεις ὡς ἐλαστικάς. Ἐφ' ὅσον τά ἰόντα δέν εὑρίσκωνται ὑπό τήν ἐπίδρασιν ἠλεκτρικοῦ πεδίου, κινοῦνται ἀτάκτως πρός ὅλας τάς διευθύνσεις (θερμική κίνησις).

Ὑπό τήν ἐπίδρασιν ἠλεκτρικοῦ πεδίου ἐπιταχύνονται κατά τήν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου μέχρις ὅτου συγκρουσθοῦν μετ' ἄλλων ἰόντων. Ἡ ταχύτης τούτων εἰς τόν χρόνον τ μιᾶς ἐλευθέρας διαδρομῆς, κατά τήν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου, εἶναι:

$$\upsilon = \text{ἐπιτάχυνσις} \cdot \text{χρόνος} = \gamma\tau \qquad (6{:}43)$$

Ἀλλά ἡ ἐπιτάχυνσις

$$\gamma = \frac{\mathcal{E}q}{m}$$

ὅπου $\mathcal{E}$ ἡ ἔντασις τοῦ πεδίου, q τό φορτίον τοῦ ἰόντος καί m ἡ μᾶζα τοῦ ἰόντος. Συνεπῶς:

$$\upsilon = \frac{\mathcal{E}q}{m} \cdot \tau \qquad (6.44)$$

Δοθέντος ὅτι ἡ ταχύτης εἰς τήν ἀρχήν τοῦ χρόνου τ εἶναι μηδέν, ἡ μέση ταχύτης κατά τήν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου εἶναι:

$$\bar{\upsilon} = \frac{0 + \frac{q\mathcal{E}}{m}\tau}{2} = \frac{q\mathcal{E}\tau}{2m} \qquad (6.45)$$

'Αλλ'ὁ χρόνος τ εἶναι ἴσος πρός:

$$\tau = \frac{\lambda}{\bar{c}}$$

ὅπου λ ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομή τοῦ ἰόντος καί $\bar{c}$ ἡ μέση ταχύτης τῆς θερμικῆς κινήσεως.

'Η πραγματική ταχύτης εἶναι ἐπαλληλία τῶν δύο ταχυτήτων, τῆς $\bar{\upsilon}$ καί τῆς $\bar{c}$. 'Αλλά ἡ ταχύτης $\bar{\upsilon}$ λόγῳ ἠλεκτρικοῦ πεδίου εἶναι πολύ μικροτέρα τῆς $\bar{c}$ καί ὡς ἐκ τούτου δέν λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν εἰς τήν σχέσιν ταύτην.

Ἄρα ἡ ἐξίσωσις (6.45) καθίσταται:

$$\bar{\upsilon} = \frac{q\mathcal{E}}{2m} \cdot \frac{\lambda}{\bar{c}} \tag{6.46}$$

'Η εὐκινησία ἑνός ἰόντος 1^+ εἶναι ἡ ταχύτης, τήν ὁποίαν ἀποκτᾶ ἐντός πεδίου ἐντάσεως ἴσης πρός τήν μονάδα, καί παρέχεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$1^+ = \frac{\bar{\upsilon}}{\mathcal{E}} \tag{6.47}$$

'Επομένως, βάσει καί τῆς προηγουμένης σχέσεως, λαμβάνομεν:

$$1^+ = \frac{\bar{\upsilon}}{\mathcal{E}} = \frac{q\mathcal{E}\lambda}{2m\mathcal{E}\bar{c}} = \frac{q}{2m} \cdot \frac{\lambda}{\bar{c}} \tag{6.48}$$

6. 6. Κατανομή τῶν ἐλευθέρων διαδρομῶν

Ἕν πρόβλημα σχετιζόμενον μέ τήν μέσην ἐλευθέραν διαδρομήν προκύπτει ἀπό τό γεγονός ὅτι ἡ διανυομένη ὑπό τινος μορίου ἀπόστασις, μεταξύ τῶν συγκρούσεων, μεταβάλλεται κατά τρόπον τυχαῖον εἰς τάς διαδοχικάς συγκρούσεις. 'Επομένως τίθεται τό πρόβλημα τῆς μορφῆς τῆς συναρτήσεως κατανομῆς τῶν ἐλευθέρων διαδρομῶν.

Θεωρήσωμεν ὅτι ἔχομεν μίαν ὁμάδα ἐκ N_o μορίων καί ὅτι ἑκάστη σύγκρουσις ἀπομακρύνει ἕν μόριον ἐκ τοῦ συνόλου τῶν μορίων. Εἰς διαδρομήν dx εἷς ἀριθμός μορίων θά ὑποστῇ συγκρούσεις καί θά ἀπομακρυνθῇ ἐκ τοῦ συνόλου τῶν μορίων.

Ἡ μεταβολή εἰς τόν ἀριθμόν τῶν μορίων N εἰς ἀπόστασιν dx εἶναι:

$$dN=-P_u N dx \qquad (6.49)$$

ὅπου τό ἀρνητικόν σημεῖον τίθεται διότι ἑκάστη σύγκρουσις ἀπομακρύνει ἕν μόριον ἐκ τῆς ὁμάδος, καί P_u σταθερά ἀναλογίας ὁριζομένη ὡς πιθανότης συγκρούσεως, ἀνεξάρτητος τῶν N καί x: Ἄρα:

$$\frac{dN}{N}=-P_u dx \qquad (6.50)$$

$$\ln N=-P_u x+C$$

Διά x=0, $N=N_o$ καί κατά συνέπειαν:

$$N=N_o e^{-P_u x} \qquad (6.51)$$

ὅπου N ὁ ἀριθμός τῶν μορίων τά ὁποῖα παραμένουν εἰς τήν ὁμάδα. Ὁ ἀριθμός οὗτος ἐλαττοῦται ἐκθετικῶς μετά τοῦ x.
Ἐκ τῆς προηγουμένης σχέσεως λαμβάνομεν:

$$dN=-P_u N_o e^{-P_u x} dx$$

Ἐπομένως ὁ ἀριθμός τῶν μορίων μέ ἐλευθέρας διαδρομάς μήκους μεταξύ x καί x+dx εἶναι $P_u N_o e^{-P_u x} dx$. Ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομή θά εὑρεθῇ ἐκ τῆς σχέσεως:

$$\lambda=\frac{\int_o^\infty x dN}{N_o}=\frac{\int_o^\infty x P_u N_o e^{-P_u x} dx}{N_o}=\int_o^\infty x P_u e^{-P_u x} dx=\frac{1}{P_u} \qquad (6.52)$$

Ἄρα ἡ πιθανότης συγκρούσεως ἰσοῦται πρός τό ἀντίστροφον τῆς μέσης ἐλευθέρας διαδρομῆς.
Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.51) καί τῆς προηγουμένης σχέσεως προκύπτει:

$$N=N_o e^{-x/\lambda}$$

καί:

$$\frac{N}{N_o} = e^{-x/\lambda} \tag{6.53}$$

Ἄρα τό ποσοστόν τῶν μορίων μέ ἐλευθέραν διαδρομήν ἴσην πρός τήν μέσην ἐλευθέραν διαδρομήν εἶναι e^{-1} ἤ 37%.

Αἱ ἀνωτέρω σχέσεις ἐπιτρέπουν τήν μέτρησιν τῆς μέσης ἐλευθέρας διαδρομῆς (π.χ. διά τοποθετήσεως ἐντός συσκευῆς Stern πλακῶν ἀποθέσεως μορίων εἰς διαφόρους ἀποστάσεις καί μετρήσεως τῶν ἀποτιθεμένων μορίων).

Ἐκ ταύτης ὑπολογίζεται ἡ διάμετρος συγκρούσεως τῶν μορίων σ.

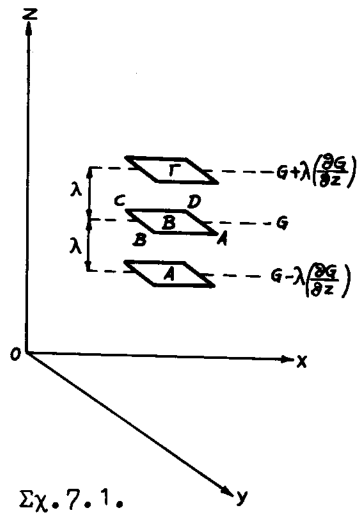
* * *

7. ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Εἰς τά μέχρι τοῦδε ἐξετασθέντα προβλήματα ἐθεωρήσαμεν ἀέρια συστήματα τά ὁποῖα εὑρίσκοντο εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας καί ἐπί τῶν ὁποίων ἠδυνάμεθα νά ἐφαρμόσωμεν τούς νόμους τῆς κλασσικῆς Μηχανικῆς. Εἰς τοιαῦτα συστήματα ὅλαι αἱ ἰδιότητες ἔχουν τήν αὐτήν τιμήν καθ'ὅλην τήν ἔκτασιν αὐτῶν. 'Επί παραδείγματι ἡ θερμοκρασία εἶναι ἡ αὐτή εἰς οἱονδήποτε σημεῖον τοῦ ἀερίου, ἡ πίεσις εἶναι ὁμοιόμορφος καί εἰς περίπτωσιν μίγματος ἀερίων ἡ σύνθεσις τοῦ συστήματος θεωρεῖται ὁμοιόμορφος.

Θά ἐξετάσωμεν τώρα τήν περίπτωσιν καθ'ἥν εἰς τό σύστημα δέν ὑφίσταται κατάστασις ἰσορροπίας καί παρουσιάζεται πτῶσις τῆς ταχύτητος, θερμοκρασίας καί συγκεντρώσεως κατά μίαν διεύθυνσιν. Διά τήν ἁπλουστέραν ἀντιμετώπισιν τοῦ προβλήματος δεχόμεθα ὅτι ἡ διαταραχή τοῦ συστήματος ἐκ τῆς μή ὁμοιομόρφου κατανομῆς μιᾶς ἰδιότητος κατά μίαν διεύθυνσιν δέν εἶναι σημαντική. 'Ομοίως δεχόμεθα ὅτι ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομή εἶναι μικροτέρα τῶν διαστάσεων τοῦ δοχείου ὡς καί ὅτι ἔχομεν ἰδανικήν συμπεριφοράν τοῦ ἀερίου συστήματος. Εἰς τάς ἀναφερθείσας περιπτώσεις μεταβολῆς ἰδιότητος ὡς πρός μίαν κατεύθυνσιν ἔχομεν μεταφοράν ἰδιότητός τινος πρός τήν θεωρηθεῖσαν κατεύθυνσιν. Εἰς τήν περίπτωσιν καθ'ἥν ὑπάρχει πτῶσις τῆς ταχύτητος κατά μίαν διεύθυνσιν ἔχομεν μεταφοράν ὁρμῆς, εἰς τήν περίπτωσιν καθ'ἥν ὑπάρχει πτῶσις θερμοκρασίας ἔχομεν μεταφοράν ἐνεργείας καί εἰς τήν περίπτωσιν καθ'ἥν ὑπάρχει πτῶσις τῆς συγκεντρώσεως καθ'ὡρισμένην κατεύθυνσιν ἔχομεν μεταφοράν ὕλης.

Πρός ἐπίλυσιν τῶν ἀνωτέρω προβλημάτων θεωρήσωμεν τρισορθογώνιον σύστημα ἀξόνων Oxyz (σχ.7.1), ὡς καί τρία ἐπί-



Σχ.7.1.

πεδα Α,Β,Γ παράλληλα πρός τό ἐπίπεδον xy, ἐκ τῶν ὁποίων τό Β λαμβάνεται ὡς ἐπίπεδον ἀναφορᾶς. Ἕκαστον τῶν ἐπιπέδων σχημάτων ἔχει ἐμβαδόν S cm^2. Θεωροῦμεν πρός τούτοις ὅτι ἡ πτῶσις τῆς ἰδιότητος λαμβάνει χώραν κατά τήν διεύθυνσιν τοῦ ἄξονος z καί ὅτι τό σύστημα περιέχει μόνον ἕνα εἶδος μορίων, συγκεντρώσεως n μορίων κατά cm^3.

Ὁ ἀριθμός τῶν μορίων, τά ὁποῖα εἰς ἕν δευτερόλεπτον μεταβαίνουν εἰς τό ἐπίπεδον Β ἐκ τῶν ἄνω, ἰσοῦται πρός τόν ἀριθμόν τῶν μορίων, τά ὁποῖα μεταβαίνουν εἰς τό ἐπίπεδον Β ἐκ τῶν κάτω. Ὁ ἀριθμός οὗτος εἶναι, βάσει τῆς ἐξισώσεως (3.25), $\frac{1}{4}\, n\bar{c}S$. Ἡ θεωρουμένη ἰδιότης G μεταφέρεται ὑπό τῶν μορίων. Ἐάν λοιπόν ἡ θεωρουμένη ἰδιότης G ἑκάστου μορίου ἔχῃ τήν τιμήν G ἐπί τοῦ ἐπιπέδου ἀναφορᾶς Β, τότε εἰς τό ἐπίπεδον Γ, τό ὁποῖον εὑρίσκεται εἰς ἀπόστασιν λ, (μιᾶς μέσης ἐλευθέρας διαδρομῆς) θά ἔχῃ τήν τιμήν $G+\lambda\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)$ ὅπου $\frac{\partial G}{\partial z}$ ἡ βαθμίς τῆς

ἰδιότητος ταύτης κατά τόν ἄξονα τῶν z. Εἰς τό ἐπίπεδον Α, τό ὁποῖον εὑρίσκεται ἐπίσης εἰς ἀπόστασιν λ ἀπό τοῦ ἐπιπέδου ἀναφορᾶς, ἡ τιμή τῆς ἰδιότητος G εἶναι $G-\lambda\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)$.
Δηλαδή μόρια, τά ὁποῖα μεταβαίνουν εἰς ἕν ἐπίπεδον ἐκ τοῦ ἀμέσως ἀνωτέρου ἤ κατωτέρου ἐπιπέδου, διανύουν ἀπόστασιν λ.
Ἐφ'ὅσον ὁ ἀριθμός τῶν μορίων τά ὁποῖα θά προσπέσουν ἐκ τοῦ ἐπιπέδου Γ ἐπί τοῦ ἐπιπέδου Β εἰς ἕν δευτερόλεπτον εἶναι $\frac{1}{4}n\bar{c}S$, ἕπεται ὅτι ἡ ταχύτης μεταφορᾶς Γ τῆς ἰδιότητος G, ἡ ὁποία μεταφέρεται ὑπό τῶν $\frac{1}{4}n\bar{c}S$ μορίων, θά εἶναι:

$$\Gamma_{\downarrow} = \frac{1}{4}n\bar{c}S\left[G+\lambda\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)\right] \qquad (7.1)$$

καί ἡ ταχύτης μεταφορᾶς Γ τῆς ἰδιότητος G, ἡ ὁποία μεταφέρεται ὑπό τῶν $\frac{1}{4}n\bar{c}S$ μορίων ἐκ τοῦ ἐπιπέδου Α εἰς τό ἐπίπεδον Β εἶναι:

$$\Gamma_{\uparrow} = \frac{1}{4}n\bar{c}S\left[G-\lambda\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)\right] \qquad (7.2)$$

Αἱ δύο ὡς ἄνω μεταφοραί ἰδιότητος ἔχουν ἀντίθετον φοράν. Ἑπομένως ἡ ταχύτης μεταφορᾶς τῆς ἰδιότητος G εἰς τό ἐπίπεδον Β κατά τήν διεύθυνσιν τοῦ θετικοῦ ἡμιάξονος Oz εἶναι:

$$\Gamma = \Gamma_{\uparrow} - \Gamma_{\downarrow} = -\frac{1}{4}n\bar{c}S\left[2\lambda\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)\right]$$

εἴτε:

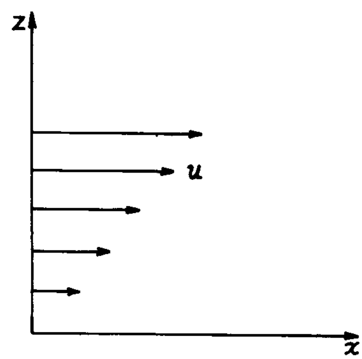
$$\Gamma = -\frac{1}{2}n\bar{c}S\lambda\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right) \qquad (7.3)$$

Ἡ γενική αὕτη σχέσις δύναται νά χρησιμοποιηθῆ εἰς προβλήματα μεταφορᾶς ὁρμῆς, ἐνεργείας καί ὕλης εἰς ἰδανικά ἀέρια συστήματα διά τόν προσδιορισμόν τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους, θερμικῆς ἀγωγιμότητος, διαχύσεως κλπ.

7. 1. Ἐσωτερική τριβή ἀερίων

Ἡ ἐσωτερική τριβή προκύπτει ἐκ μεταφορᾶς ὁρμῆς μεταξύ δύο κινουμένων στρωμάτων. Μόρια ἑνός στρώματος κινουμένου μέ μεγαλυτέραν ταχύτητα μεταβαίνουν εἰς τό κινούμενον μέ μικροτέραν ταχύτητα στρῶμα καί προσδίδουν εἰς τοῦτο ὁρμήν. Τό ἀντίθετον συμβαίνει μέ τά μόρια τοῦ βραδυτέρου στρώματος. Κατά συνέπειαν ἡ ροή τῶν ἀνωτέρων στρωμάτων (τῶν κινουμένων μέ μεγαλυτέραν ταχύτητα) ἐπιβραδύνεται, ἐνῷ τῶν κατωτέρων στρωμάτων ἐπιταχύνεται. Βεβαίως ἡ μέση ταχύτης τῆς θερμικῆς κινήσεως εἶναι ἡ αὐτή εἰς ὅλα τά στρώματα, ἐφ'ὅσον ἡ θερμοκρασία εἶναι ἡ αὐτή καθ'ὅλην τήν μᾶζαν τοῦ ἀερίου.

Θεωρήσωμεν τήν περίπτωσιν ροῆς ρευστοῦ, τοῦ ὁποίου τά διάφορα στρώματα κινοῦνται μέ διάφορον ταχύτητα u, ὅτι δηλαδή ἡ ταχύτης κινήσεως τοῦ ρευστοῦ πρός δεδομένην διεύθυνσιν x εἶναι συνάρτησις τῆς ἀποστάσεως z (σχ.7.2).



Σχ.7.2.

Ἡ μεταφορά ὁρμῆς κατά τήν διεύθυνσιν z,κάθετον πρός τήν ροήν μεταξύ δύο ἐπιφανειῶν,συνοδεύεται ἀπό τήν ἀνάπτυξιν δυνάμεως τριβῆς, ἡ ὁποία ἀντιτίθεται εἰς τήν σχετικήν μεταξύ τῶν ἐπιφανειῶν κίνησιν καί τείνει νά ἐκμηδενίσῃ τήν διαφοράν ταχύτητος μεταξύ τῶν δύο ἀερίων στρωμάτων. Ἡ δύναμις τριβῆς f ἡ ὁποία ἀναπτύσσεται, ὡς ἐκ τῆς διαφόρου ταχύτητος ροῆς, μεταξύ στρωμάτων τά ὁποῖα ἀπέχουν μεταξύ των κατά dz,ἰσοῦται κατά τήν Ὑδροδυναμικήν πρός:

$$f = - \eta S \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) \qquad (7.4)$$

ὅπου η ὁ συντελεστής ἐσωτερικῆς τριβῆς ἤ ἰξῶδες, $\frac{\partial u}{\partial z}$ ἡ βαθμίς ταχύτητος κατά μῆκος τοῦ ἄξονος z καί S ἡ ἐπιφάνεια ἑνός ἐκ τῶν δύο ἐν ἐπαφῇ στρωμάτων.

Ἡ ἰδιότης, ἡ ὁποία μᾶς ἐνδιαφέρει ἐνταῦθα, εἶναι ἡ συνιστῶσα τῆς ὁρμῆς κατά τήν διεύθυνσιν τοῦ ἄξονος x, ἰσουμένη πρός mu, ἤτοι:

$$G = mu \qquad (7.5)$$

καί:

$$\frac{\partial G}{\partial z} = m\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) \qquad (7.6)$$

Ἀλλά ἡ ταχύτης μεταφορᾶς Γ (ἐξίσωσις 7.3) τῆς συνιστώσης τῆς ὁρμῆς τῶν $n\bar{c}S/4$ μορίων, ἰσοῦται πρός τήν δύναμιν τριβῆς f τήν ἀσκουμένην μεταξύ τῶν δύο στρωμάτων, ἤτοι:

$$f = \Gamma = -\frac{1}{2} n\bar{c}S\lambda m\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) \qquad (7.7)$$

Ἄρα, βάσει καί τῆς ἐξισώσεως (7.4), εὑρίσκομεν:

$$\eta = \frac{1}{2} nm\bar{c}\lambda \qquad (7.8)$$

Ἐφ' ὅσον ὅμως:

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

ἕπεται:

$$\eta = \frac{1}{2} nm\lambda\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \qquad (7.9)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως ταύτης ὑπολογίζεται ἡ λ ἀερίου γνωστοῦ ἰξώδους.

Ἡ σχέσις αὕτη δεικνύει ὅτι ὁ συντελεστής η τῶν ἀερίων εἶναι ἀνάλογος τῆς $\sqrt{T}$ ἐν ἀντιθέσει πρός τόν συντελεστήν ἐσωτερικῆς τριβῆς τῶν ὑγρῶν, ὁ ὁποῖος ἐλαττοῦται μέ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας.

Πειραματικῶς εὑρέθη ὅτι ὁ συντελεστής η αὐξάνει πράγματι μετά τῆς θερμοκρασίας, ἡ αὔξησις ὅμως αὕτη εἶναι μεγαλυτέρα τῆς προβλεπομένης ὑπό τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως.

Τοῦτο ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι μετά τῆς θερμοκρασίας αὐξάνεται ἡ $\bar{c}$, ἀλλά ἐλαττοῦται ἡ διάμετρος συγκρούσεως τῶν μορίων, σ, λόγῳ τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων τῶν μορίων,μέ ἀποτέλεσμα τήν αὔξησιν τῆς λ. Δι'αὐξήσεως τῆς $\bar{c}$ αὐξάνει καί ὁ ρυθμός τῆς μεταφορᾶς ὁρμῆς ἐκ τοῦ ἑνός στρώματος εἰς τό ἕτερον. Μολονότι ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.39) προκύπτει ὅτι ἡ λ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς T, ἐν τούτοις ἡ λ αὐξάνεται μετά τῆς T, καθ'ὅσον δέν ἐλήφθη ὑπ'ὄψιν ἡ διαμοριακή ἐνέργεια ἕλξεως τῶν μορίων:

$$V(r) = -\frac{k_a}{r^m}$$

Ἡ σημασία τῶν δυνάμεων ἕλξεως καθίσταται μικροτέρα εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας.

Διάφοροι ἡμιεμπειρικαί σχέσεις ἔχουν προταθῆ διά τήν ἐξάρτησιν τοῦ ἰξῶδους ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Οὕτω διά χρησιμοποιήσεως τῆς προσεγγιστικῆς σχέσεως τοῦ Sutherland:

$$\lambda = \frac{\lambda_\infty}{1 + \frac{C}{T}} \qquad (7.10)$$

ὅπου C σταθερά, σχετιζομένη μέ τάς δυνάμεις ἕλξεως, $C \approx k_a/\sigma^{m-1}$ (σ ἡ μέση μοριακή διάμετρος), καί λ_∞ ποσότης δυναμένη νά ἑρμηνευθῆ ὡς ἡ ὁριακή τιμή τῆς λ διά $T \to \infty$, ἡ ἐξίσωσις:

$$\eta = \frac{1}{2} nm\bar{c}\lambda$$

γράφεται:

$$\eta = \frac{1}{2} \rho\bar{c} \frac{\lambda_\infty}{1 + \frac{C}{T}} = \text{const} \frac{T^{1/2}}{1 + \frac{C}{T}} \qquad (7.11)$$

διότι,ὡς εἴδομεν,τό $\bar{c}$ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς $T^{1/2}$

Τροποποιοῦντες εὑρίσκομεν:

$$C + T = \text{const.} \frac{T^{3/2}}{\eta} \qquad (7.12)$$

θέτοντες εἰς διάγραμμα $T^{3/2}/\eta$ ἔναντι τοῦ T δυνάμεθα νά ὑπολογίσωμεν τήν σταθεράν C τοῦ Sutherland, ἡ ὁποία εἶναι μέτρον τῆς μεγίστης ἕλξεως μεταξύ δύο μορίων.

Ἐάν εἰς τήν σχέσιν (7.8) ἀντικαταστήσωμεν τήν λ διά τῆς εὑρεθείσης εἰς τό προηγούμενον κεφάλαιον τιμῆς της:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi\sigma^2}$$

εὑρίσκομεν:

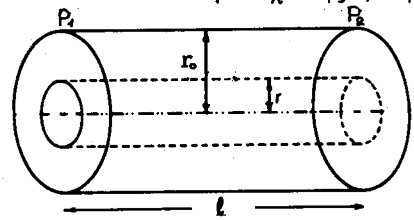
$$\eta = \frac{m\bar{c}}{2\sqrt{2}\pi\sigma^2} \qquad (7.13)$$

Ἐκ τοῦ τύπου τούτου παρατηροῦμεν τό ἐκ πρώτης ὄψεως παράδοξον ὅτι ἡ ἐσωτερική τριβή εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πυκνότητος τοῦ ἀερίου καί συνεπῶς ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως τοῦ ἀερίου. Τοῦτο ἐπαληθεύεται πειραματικῶς ἐφ'ὅσον αἱ πιέσεις δέν εἶναι πολύ μικραί ἤ πολύ μεγάλαι. Εἰς μεγάλας πιέσεις πρέπει νά ληφθοῦν ὑπ'ὄψιν αἱ διαμοριακαί δυνάμεις. Εἰς πολύ μικράς πιέσεις ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομή γίνεται τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους μέ τάς διαστάσεις τοῦ δοχείου, τοῦ περιέχοντος τό ἀέριον, μέ ἀποτέλεσμα αἱ συγκρούσεις νά λαμβάνουν χώραν ἐπί τῶν τοιχωμάτων καί οὐχί μεταξύ τῶν κινουμένων μορίων. Γενικῶς μέ ἐλάττωσιν τῆς πιέσεως ἐλαττοῦται ὁ ἀριθμός τῶν μορίων, τά ὁποῖα μεταφέρουν τήν ὁρμήν, ἀλλά ταυτοχρόνως αὐξάνεται ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομή καί συνεπῶς ἕκαστον μόριον, ὡς προερχόμενον ἐκ στρώματος εὑρισκομένου εἰς μεγαλυτέραν ἀπόστασιν, μεταφέρει μεγαλυτέραν ὁρμήν. Ὁ συντελεστής ἐσωτερικῆς τριβῆς εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς $\sqrt{M}$ (ἐξίσωσις 7.9).

7. 2. Προσδιορισμός ἰξώδους - Ἐξίσωσις Poiseuille

Ἐκ τῶν συνήθων μεθόδων προσδιορισμοῦ τοῦ ἰξώδους τῶν ρευστῶν ἀναφέρεται ἡ μέθοδος ροῆς μέσω τριχοειδοῦς σωλῆνος, ἡ ὁποία βασίζεται ἐπί τῆς ἐξισώσεως Poiseuille διά νευτώνειον ρευστόν.

Θεωρήσωμεν τήν ροήν ὑγροῦ διά μέσου σωλῆνος ὡς τοῦ σχήματος (7.3). Ὑποτίθεται ὅτι ἡ ταχύτης ροῆς εἰς τά τοιχώματα



Σχ. 7.3.

τοῦ σωλῆνος εἶναι μηδενική, αὐξάνεται ἐκ τῶν τοιχωμάτων πρός τό ἐσωτερικόν καί καθίσταται μεγίστη εἰς τόν ἄξονα τοῦ σωλῆνος.

Ἔστω ὅτι ἡ μᾶζα χωρίζεται εἰς ὁμοαξονικά κυλινδρικά στρώματα στοιχειώδους πάχους. Ἡ ροή θεωρεῖται στρωτή. Εἰς τήν μόνιμον ροήν ἡ ἐκ διαφορᾶς πιέσεως δύναμις F_p ἡ ὁποία ἐπιδρᾶ ἐπί ἑκάστου στρώματος εἰς τά δύο ἄκρα τοῦ σωλῆνος, καί ἡ δύναμις ἐσωτερικῆς τριβῆς f_r ἐπί τῆς παραπλεύρου κυλινδρικῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ εἶναι ἴσαι.

Ἡ δύναμις F_p ἐκ διαφορᾶς πιέσεως εἶναι:

$$F_p = (P_1 - P_2)\pi r^2 \qquad (7.14)$$

Ἡ ταχύτης τοῦ ὑγροῦ εἰς ἀπόστασιν r ἐκ τοῦ ἄξονος τοῦ κυλίνδρου ἔστω u. Ἡ δύναμις τριβῆς ἐπί τοῦ κυλινδρικοῦ στρώματος ἀκτῖνος r καί ἐπιφανείας 2πrl (ἐξίσωσις 7.4) εἶναι:

$$f_r = -\eta(2\pi r l)\frac{du}{dr} \qquad (7.15)$$

Ἡ βαθμίς ταχύτητος $\frac{du}{dr}$ εἶναι ἀρνητική, διότι ὅσον ἀπομακρυνόμεθα ἐκ τοῦ ἄξονος τοῦ κυλίνδρου ἡ ταχύτης u ἐλαττοῦται.

Ἄρα:

$$f_r = F_p$$

$$-\eta(2\pi r l)\frac{du}{dr} = (P_1 - P_2)\pi r^2$$

$$du = -\frac{\left(P_1 - P_2\right) r\,dr}{2\eta l} \qquad (7.16)$$

Δι'ὁλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

$$u(r) = C - \left(\frac{\Delta P}{4\eta l}\right) r^2 \qquad (7.17)$$

ὅπου C σταθερά ὁλοκληρώσεως.

Ἡ ὁριακή συνθήκη, ὡς ἐλέχθη ἐν ἀρχῇ, εἶναι $u(r_o)=0$, διά $r=r_o$.

Ἄρα:

$$C = \left(\frac{\Delta P}{4\eta l}\right) r_o^2$$

καί ἐπομένως:

$$u(r) = \left(\frac{\Delta P}{4\eta l}\right) r_o^2 - \frac{\Delta P}{4\eta l} r^2$$

$$= \left(\frac{\Delta P}{4\eta l}\right)\left(r_o^2 - r^2\right) \qquad (7.18)$$

Ἡ κατανομή τῶν ταχυτήτων ἐντός τοῦ σωλῆνος εἶναι παραβολική.

Ἐάν $2\pi r dr$ στοιχειώδης ἐπιφάνεια δακτυλίου εἰς ἀπόστασιν r, ὁ ὄγκος ὁ ἐκρέων διά τῆς διατομῆς πr_o^2 εἰς τήν μονάδα τοῦ χρόνου εἶναι:

$$V = \int_o^{r_o} u(r) 2\pi r\,dr = \int_o^{r_o} \frac{\Delta P}{4\eta l}\left(r_o^2 - r^2\right) 2\pi r\,dr$$

$$= \frac{\pi\Delta P}{2\eta l}\left[\int_o^{r_o} r_o^2 r\,dr - \int_o^{r_o} r^3\,dr\right] = \frac{\pi\Delta P}{2\eta l}\left[\frac{r_o^2 r^2}{2} - \frac{r^4}{4}\right]_o^{r_o}$$

καί ἄρα:

$$V = \frac{\pi\Delta P}{8\eta l}\, r_o^4 \qquad (7.19)$$

Ἡ σχέσις αὕτη ἀποτελεῖ τήν ἐξίσωσιν Poiseuille.

Εἰς τήν περίπτωσιν τῶν ἀερίων ὁ ὄγκος μεταβάλλεται σημαντικῶς μετά τῆς πιέσεως. Διά πολύ μικράς μεταβολάς πιέσεως ἡ προηγουμένη σχέσις γράφεται:

$$dV = \frac{\pi r_o^4}{8\eta l}\, dP \qquad (7.20)$$

'Επειδή $PdV = dnRT$, ὅπου dn ὁ ἀριθμός τῶν γραμμομορίων εἰς τόν ὄγκον dV, ἄρα $dV = dnRT/P$, θά εἶναι καί:

$$dn = \frac{\pi r_o^4}{8\eta l(RT)} PdP$$

εἴτε:

$$n = \frac{\pi r_o^4}{8l(RT)} \int_{P_2}^{P_1} \frac{PdP}{\eta}$$

ἄν θεωρηθῆ T σταθερόν. 'Εάν η σταθερόν, τότε:

$$n = \frac{\pi r_o^4}{8l(RT)\eta} \int_{P_2}^{P_1} PdP = \frac{\pi r_o^4}{8l\eta(RT)} \frac{P_1^2 - P_2^2}{2} = \frac{\pi r_o^4}{8l\eta(RT)} \cdot \frac{P_1 + P_2}{2} (P_1 - P_2)$$

'Εάν τεθῆ: $\frac{P_1 + P_2}{2} = \bar{P}$ = μέση πίεσις, τότε δύναται νά γραφῆ ἡ σχέσις:

$$\frac{n(RT)}{\bar{P}} = V = \frac{\pi r_o^4}{8\eta l}\left(P_1 - P_2\right) \qquad (7.21)$$

ἡ ὁποία δεικνύει ὅτι ἡ ἐξίσωσις Poiseuille ἰσχύει καί διά τά ἀέρια ὑπό τήν προϋπόθεσιν ὅτι V εἶναι πλέον ὁ ὄγκος, ὅστις μετρεῖται ὑπό πίεσιν $\bar{P} = \frac{P_1 + P_2}{2}$.

7. 3. Συντελεστής θερμικῆς ἀγωγιμότητος

Εἴδομεν ὅτι ἐάν ἡ θερμική ἐνέργεια ἑνός μορίου δύναται νά ἐκφρασθῆ ὡς ἄθροισμα ν δευτεροβαθμίων ὅρων, τότε ἡ μέση τιμή $\bar{\varepsilon}$ τῆς ἐνεργείας αὐτοῦ εἶναι:

$$\bar{\varepsilon} = \nu \cdot \frac{kT}{2} = C_V T \qquad (7.22)$$

ὅπου C_V ἡ θερμοχωρητικότης κατά μόριον, ἡ ὁποία θεωρεῖται σταθερά.

Εἰς τήν περίπτωσιν, κατά τήν ὁποίαν ὑπάρχει πτῶσις θερμοκρασίας κατά μίαν διεύθυνσιν π.χ. κατά τόν ἄξονα OZ, ἡ μεταφερομένη ἰδιότης G εἶναι ἡ ἐνέργεια $C_v T$, ὅτε:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right) = C_v\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)$$

Ἄρα, βάσει τῆς ἐξισώσεως (7.3), ἔχομεν:

$$\Gamma = -\frac{1}{2} n\bar{c} S\lambda C_v \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right) \tag{7.23}$$

Ἐξ ὁρισμοῦ ὅμως ἔχομεν ὅτι ἡ εἰς τήν μονάδα τοῦ χρόνου διερχομένη ποσότης θερμότητος διά τῆς ἐπιφανείας S, καθέτου πρός τήν διεύθυνσιν τῆς ροῆς, θά εἶναι:

$$\Gamma = \frac{dQ}{dt} = -k_\theta S\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right) \tag{7.24}$$

ὅπου k_θ ὁ συντελεστής θερμικῆς ἀγωγιμότητος.
Συνεπῶς, βάσει τῶν δύο προηγουμένων ἐξισώσεων λαμβάνομεν:

$$-k_\theta S\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right) = -\frac{1}{2} n\bar{c} S\lambda C_v \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)$$

καί:

$$k_\theta = \frac{1}{2} n\bar{c}\lambda C_v \tag{7.25}$$

Λαμβάνοντες ὑπ'ὄψιν καί τήν ἐξίσωσιν (7.8) τοῦ ἰξώδους εὑρίσκομεν:

$$\frac{mk_\theta}{C_v\eta} = 1 \tag{7.26}$$

εἴτε:

$$\frac{Mk_\theta}{c_v\eta} = 1 \tag{7.27}$$

ὅπου c_v ἡ θερμοχωρητικότης κατά γραμμομόριον.

Καλυτέρα θεωρητική προσέγγισις δίδει:

$$\eta = \frac{5\pi}{32} n\bar{c}\lambda m$$

καί:

$$k_\theta = \frac{25\pi}{64} n\bar{c}\lambda C_v$$

Ἐκ τῶν σχέσεων τούτων εὑρίσκομεν τήν:

$$\frac{mk_\theta}{\eta c_V} = \frac{5}{2} \qquad (7.28)$$

ἡ ὁποία συμφωνεῖ μέ τήν πειραματικῶς εὑρισκομένην τιμήν 2.5 διά τά μονατομικά ἀέρια, τά ὁποῖα κατέχουν μόνον μεταφορικήν ἐνέργειαν. Εἰς τήν περίπτωσιν τῶν πολυατομικῶν μορίων δυνάμεθα νά γράφωμεν:

$$k_\theta = \frac{5}{2}\eta \frac{c_{Vtr}}{M} + \eta \frac{c_{Vr}}{M} \qquad (7.29)$$

ὅπου c_{Vtr} καί c_{Vr} εἶναι ἡ γραμμομοριακή θερμοχωρητικότης διά τήν μεταφορικήν καί περιστροφικήν κίνησιν ἀντιστοίχως.
Δοθέντος ὅτι:

$$c_V = c_{Vtr} + c_{Vr} = \frac{3}{2}R + c_{Vr}$$

ἄρα:

$$c_{Vr} = c_V - \frac{3}{2}R$$

ἡ προηγουμένη σχέσις γράφεται:

$$k_\theta = \frac{\eta}{M}\left[\frac{5}{2}\cdot\frac{3}{2}R + c_V - \frac{3}{2}R\right] = \frac{\eta}{M}\left[c_V + \frac{9}{4}R\right]$$

εἴτε:

$$\frac{k_\theta M}{\eta c_V} = 1 + \frac{9}{4}\frac{R}{c_V} \qquad (7.30)$$

ὅπου c_V ἡ ὁλική γραμμομοριακή θερμοχωρητικότης.
Διά τά μονατομικά ἀέρια $c_V = \frac{3}{2}R$ καί ὁ λόγος ἰσοῦται πρός 5/2. Διά διατομικά ἀέρια $c_V = \frac{5}{2}R$ καί ὁ λόγος ἰσοῦται πρός 1.9, διά δέ τά τριατομικά μή εὐθύγραμμα μόρια 3R καί 1.75 ἀντιστοίχως. Ἀποκλίσεις ἐκ τῶν τιμῶν τούτων (εἰς πολυατομικά μόρια) πρέπει νά ἀποδοθοῦν εἰς συνεισφοράν τῶν δονητικῶν βαθμῶν ἐλευθερίας. Αἱ τιμαί αὗται ἐλαττοῦνται μετά τῆς θερμοκρασίας.

Ὁ μηχανισμός τῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος εἰς τά ἀέρια κατά τήν κινητικήν θεωρίαν εἶναι ὁ ἑξῆς:
Τά μόρια τοῦ ἀερίου τοῦ ἀνωτέρου στρώματος, τοῦ εὑρισκομέ-

νου εἰς ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν, ἔχουν μεγαλυτέραν κινητικήν ἐνέργειαν τῶν μορίων τῶν κατωτέρων στρωμάτων. Κατερχόμενα, λόγῳ τῆς θερμικῆς κινήσεως, αὐξάνουν τήν ἐνέργειαν τῶν κατωτέρων στρωμάτων καί ἑπομένως τήν θερμοκρασίαν. Ἐπίσης μόρια ἐκ τοῦ κατωτέρου στρώματος (μικροτέρας κινητικῆς ἐνεργείας) ἀνερχόμενα εἰς τό ἀνώτερον (θερμότερον) στρῶμα ἐλαττώνουν τήν ἐνέργειαν τούτου καί ἑπομένως τήν θερμοκρασίαν. Διά τῆς μοριακῆς λοιπόν κινήσεως ἐλαττοῦται ἡ θερμοκρασία τῶν θερμοτέρων καί αὐξάνεται ἡ θερμοκρασία τῶν ψυχροτέρων στρωμάτων.

7. 4. Θερμική ἀγωγιμότης μετάλλων

Ἡ θερμική καί ἡ ἠλεκτρική ἀγωγιμότης τῶν μετάλλων συνδέονται μεταξύ των διά τοῦ νόμου Wiedemann-Franz-Lorenz, κατά τόν ὁποῖον ὁ λόγος τοῦ συντελεστοῦ τῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος πρός τήν ειδικήν ἠλεκτρικήν ἀγωγιμότητα εἶναι ἀνάλογος πρός τήν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν καί σταθερός δι' ὅλα τά καθαρά μέταλλα διά δεδομένην θερμοκρασίαν.

Ἡ μεγάλη θερμική ἀγωγιμότης τῶν μετάλλων ὀφείλεται εἰς τήν μεταβίβασιν θερμικῆς ἐνεργείας ὑπό τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων διά τῶν ὁποίων ἄγεται καί τό ἠλεκτρικόν ρεῦμα.

Εἰς τά μέταλλα αἱ θερμικαί ταλαντώσεις τῶν ἀτόμων τοῦ πλέγματος μεταφέρουν ὀλιγώτερον τοῦ 1% τῆς ὁλικῆς θερμότητος καί συνεπῶς ἡ μετρουμένη θερμική ἀγωγιμότης πρέπει νά εἶναι κατά προσέγγισιν ἴση πρός τήν ὑπολογιζομένην διά τά ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια.

Ἐάν δεχθῶμεν ὅτι τά ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια τῶν μετάλλων συμπεριφέρονται ὡς μόρια-ἰδανικοῦ ἀερίου, ἀκολουθοῦντα συνεπῶς τήν κατανομήν Maxwell-Boltzmann, δυνάμεθα νά γράψωμεν διά τόν συντελεστήν θερμικῆς ἀγωγιμότητος τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων, βάσει τῆς ἐξισώσεως (7.25):

$$k_\vartheta = \frac{1}{2} n_e \bar{c} \lambda C_v \tag{7.31}$$

θέτοντες τήν τιμήν $C_v = 3k/2$ λαμβάνομεν:

$$k_\vartheta = \frac{3}{4} n_e \bar{c} \lambda k \tag{7.32}$$

Ἡ ἐξίσωσις (6.46), ἡ ὁποία ἀναφέρεται εἰς τήν μέσην ταχύτητα ἑνός ἰόντος κατά τήν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου, δύναται νά χρησιμοποιηθῆ καί διά τήν μέσην ταχύτητα ἑνός ἠλεκτρονίου. Ἄρα δυνάμεθα νά γράφωμεν:

$$\bar{\upsilon}_e = \frac{\mathcal{E}(-e)}{2m_e} \frac{\lambda}{\bar{c}} \tag{7.33}$$

ὅπου $\bar{c}$ ἡ μέση ταχύτης τῆς θερμικῆς κινήσεως.

Ἡ κίνησις τοῦ ἠλεκτρονίου προκαλεῖ ἠλεκτρικόν ρεῦμα πυκνότητος j, ὅπου:

$$j = n_e(-e)\bar{\upsilon}_e = \frac{n_e(-e)^2 \mathcal{E}.\lambda}{2m_e \bar{c}} \tag{7.34}$$

Ἡ γενικευμένη ἔκφρασις τοῦ νόμου τοῦ Ohm εἶναι:

$$j = \sigma.\mathcal{E}$$

Ἄρα:

$$\sigma_e = \frac{j}{\mathcal{E}} = \frac{n_e(-e)^2 \mathcal{E}.\lambda}{2m_e \bar{c}\, \mathcal{E}} = \frac{n_e(-e)^2 \lambda}{2m_e \bar{c}} \tag{7.35}$$

Ὁ λόγος τῶν συντελεστῶν θερμικῆς καί ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος, βάσει τῶν ἐξισώσεων (7.32) καί (7.35) εἶναι:

$$\frac{k_\vartheta}{\sigma_e} = \frac{3n_e \bar{c} \lambda k \, 2m_e \bar{c}}{4n_e(-e)^2 \lambda}$$

$$= \frac{3}{2} \frac{k m_e (\bar{c})^2}{(-e)^2}$$

Θέτοντες κατά τά γνωστά:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}}$$

λαμβάνομεν:

$$\frac{k_\theta}{\sigma_e} = \left(\frac{12}{\pi}\right)\left(\frac{k}{-e}\right)^2 T \qquad (7.36)$$

Ἡ ὑπό τοῦ Drude ἀναφερομένη ἀνάλογος σχέσις ἔχει ἀριθμητικόν παράγοντα 3 ἀντί 12/π ἤτοι:

$$\frac{k_\theta}{\sigma_e} = 3\left(\frac{k}{-e}\right)^2 T \qquad (7.36\alpha)$$

Ἡ σχέσις αὕτη εἶναι γνωστή ὡς νόμος Wiedermann- Franz--Lorenz καί περιλαμβάνει, ὡς ἐλέχθη ἀρχικῶς, δύο γενικεύσεις, ἤτοι: α) ὁ λόγος τῶν συντελεστῶν θερμικῆς καί ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος τῶν μετάλλων εἶναι ἀνάλογος πρός τήν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν (νόμος Lorenz) καί β) εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν ὁ λόγος οὗτος τῶν συντελεστῶν ὅλων τῶν καθαρῶν μετάλλων εἶναι σταθερός (νόμος Wiedermann-Franz).

Ὁ νόμος οὗτος δέν ἰσχύει εἰς θερμοκρασίας πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενός, εἰς τάς ὁποίας ἡ ἠλεκτρική ἀντίστασις μηδενίζεται.

Ὁ Sommerfeld, δεχθείς ὅτι τό ἀέριον τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων ἔχει ἰδιότητας ἐκφυλισμένου ἀερίου Fermi-Dirac, δίδει τήν σχέσιν:

$$\frac{k_\theta}{\sigma_e} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{-e}\right)^2 T \qquad (7.36\beta)$$

ἡ ὁποία προσεγγίζει καλύτερον τά πειραματικά δεδομένα. Εἰς τό ὑπόδειγμα Sommerfeld ὡς ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια θεωροῦνται τά ἠλεκτρόνια σθένους. Θέτοντες εἰς τήν σχέσιν (7.36β):

$$\Lambda = \frac{k_\theta}{\sigma_e T} \qquad (\text{ἀριθμός Lorenz})$$

εὑρίσκομεν:

$$\Lambda_o = \Lambda\left(\frac{-e}{k}\right)^2 = \frac{\pi^2}{3} = 3.29$$

Πειραματικῶς εὑρέθη ὅτι ὁ ἀριθμός Λ_o δεικνύει ἐξάρτησιν τόσον ἐκ τῆς φύσεως τοῦ μετάλλου ὅσον καί ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Οὕτως εὑρέθη ὅτι εἰς 100°C ὁ Λ_o ἔχει τάς τιμάς:

	Cu	Au	Pb	Pt	W	Bi
Λ_o=	3.15	3.19	3.46	3.51	4.11	3.62 (εἰς 90°K=5.56)

Ὡς κύριος παράγων τῶν παρατηρουμένων ἀποκλίσεων πρέπει νά θεωρηθῇ ἡ παρουσία προσμίξεων ἤ ἀτελειῶν τοῦ πλέγματος.

7. 5. Ἀέριον ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων τῶν μετάλλων

Ἡ στατιστική Fermi-Dirac (ἡ ὁποία ἀποτελεῖ κεφάλαιον τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς) βασίζεται ἐπί τῆς ἀρχῆς τῆς ἀβεβαιότητος καί ἐπί τῆς ἀπαγορευτικῆς ἀρχῆς τοῦ Pauli.

Θεωρήσωμεν ἀέριον ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων εὑρισκόμενον εἰς τήν κατωτέραν δυνατήν κατάστασιν ἤτοι εἰς $T = 0°K$.

Ἔστω "μόριον" τοῦ ἀερίου τούτου καθοριζόμενον ἀπό τάς συντεταγμένας θέσεως x,y,z καί ὁρμῆς p_x, p_y, p_z. Τό ἀντιπροσωπευτικόν σημεῖον τοῦ μορίου,μέ συντεταγμένας μεταξύ x καί x+Δx, y καί y+Δy, z καί z+Δz καί ὁρμήν μεταξύ p_x καί $p_x+\Delta p_x$, p_y καί $p_y+\Delta p_y$, p_z καί $p_z+\Delta p_z$,κεῖται ἐντός στοιχειώδους ὄγκου (κυψελίδος) τοῦ φασικοῦ χώρου ἴσου,κατά τήν ἀρχήν τῆς ἀβεβαιότητος, πρός:

$$\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3 \qquad (7.37)$$

Ἕκαστον μόριον πρέπει νά κεῖται ἐντός τοῦ ὄγκου V:

$$V = \iiint dx\,dy\,dz = \Delta x \Delta y \Delta z \qquad (7.38)$$

Ἄρα αἱ ἀβεβαιότητες τῆς ὁρμῆς:

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{h^3}{V} \qquad (7.39)$$

παριστοῦν στοιχειώδη ὄγκον εἰς τόν χῶρον τῶν ὁρμῶν.

Ἕν σημεῖον μέ συντεταγμένας p_x, p_y, p_z εἰς τόν χῶρον τῶν ὁρμῶν παριστᾶ ἕν ἠλεκτρόνιον μέ ἐνέργειαν ε καθοριζομένην ὑπό τῆς σχέσεως:

$$2m\varepsilon = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \qquad (7.40)$$

Ἐάν:

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = R^2 \qquad (7.41)$$

τότε σφαῖρα ἀκτῖνος $\sqrt{2m\varepsilon}$, ἔχουσα κέντρον τήν ἀρχήν τῶν συντεταγμένων τοῦ χώρου τῶν ὁρμῶν, θά περιλαμβάνῃ ὅλα τά σημεῖα τά ὁποῖα ἀντιπροσωπεύουν ἠλεκτρόνια ἐνεργείας μικροτέρας τῆς ε. Ὁ ὄγκος τῆς σφαίρας ταύτης εἶναι:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi(2m\varepsilon)^{3/2} \qquad (7.42)$$

Ὁ ἀριθμός τῶν ἠλεκτρονίων μέ ἐνέργειαν μικροτέραν τῆς ε ἰσοῦται πρός τόν ἀριθμόν τῶν σημείων ἐντός τῆς σφαίρας, δηλαδή πρός τόν ὄγκον τῆς σφαίρας ἐπί τόν ἀριθμόν τῶν ἀντιπροσωπευτικῶν σημείων ἀνά μονάδα ὄγκου:

$$\frac{4}{3}\pi(2m\varepsilon)^{3/2}\,\frac{V}{h^3} \qquad (7.43)$$

Ὁ ἀριθμός οὗτος ἀντιστοιχεῖ εἰς τόν ἀριθμόν τῶν κυματοσυναρτήσεων αἱ ὁποῖαι περιγράφουν καταστάσεις τῶν ἠλεκτρονίων μέ ἐνέργειαν μικροτέραν τῆς ε.

Ὁ ἀριθμός τῶν κυματοσυναρτήσεων τῶν καταστάσεων μέ ἐνέργειαν μεταξύ ε καί ε+dε εὑρίσκεται διά διαφορίσεως τῆς προηγουμένης σχέσεως:

$$\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon \qquad (7.44)$$

Δοθέντος ὅτι ἕκαστον ἠλεκτρόνιον ἔχει σπίν μέ δύο δυνατάς τιμάς, ὁ ἀριθμός τῶν κυματοσυναρτήσεων τῶν περιλαμβανουσῶν τό σπίν, ἤτοι ὁ ἀριθμός τῶν δυνατῶν καταστάσεων τῶν ἠλεκτρονίων, εἶναι διπλάσιος τοῦ παρεχομένου ὑπό τῆς σχέσεως (7.43). Ἐπομένως, διά T=0, ὁ ἀριθμός N τῶν ἠλεκτρονίων μέ ἐνέργειαν μέχρι μιᾶς μεγίστης τιμῆς ε_{F_0} (ὅτε ὅλαι αἱ δυναταί στάθμαι εἶναι κατειλημμέναι) εἶναι ἴσος πρός τόν ἀριθμόν τῶν δυνατῶν καταστάσεων ἤτοι:

$$N = 2\cdot\frac{4}{3}\pi(2m\varepsilon_{F_0})^{3/2}\frac{V}{h^3} \tag{7.45}$$

καί ἄρα:

$$\varepsilon_{F_0} = \frac{1}{2m}\left(\frac{3Nh^3}{8\pi V}\right)^{2/3} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \tag{7.46}$$

Ἡ μεγίστη αὐτή τιμή, ε_{F_0}, τῶν ἠλεκτρονίων, διά T=0, καλεῖται ἐνέργεια Fermi.

Δυνάμεθα νά ὑπολογίσωμεν τήν τιμήν ε_{F_0}. Ἐπί παραδείγματι ἐάν θεωρήσωμεν ὅτι εἰς τόν ἄργυρον ἔχομεν ἕν ἐλεύθερον ἠλεκτρόνιον κατ'ἄτομον, ὁ ἀριθμός τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων ἀνά m^3, $N/V=5.86\times10^{28}$. Δοθέντος ὅτι $h=6.62\times10^{-34}$ Joule.sec καί $m=9\times10^{-31}$ kgr λαμβάνομεν:

$$\varepsilon_{F_0} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3} = \frac{(6.62\times10^{-34})^2}{8\times9\times10^{-31}}\left(\frac{3\times5.86\times10^{28}}{\pi}\right)^{2/3} = 9.0\times10^{-19}\,\text{Joule} = 5.6\,\text{eV}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (7.45) ἔχομεν γενικῶς:

$$N = \frac{8}{3}\pi\ (2m\varepsilon)^{3/2}\frac{V}{h^3} \tag{7.47}$$

καί ἄρα:

$$dN = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon \tag{7.48}$$

Ἡ συνάρτησις κατανομῆς τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων ἐντός τῆς περιοχῆς ἐνεργείας ε καί ε+dε εἶναι:

$$\frac{dN}{Nd\varepsilon} = \frac{4\pi V}{h^3 N}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2} \tag{7.49}$$

Ἡ συνάρτησις κατανομῆς τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων κατά τήν στατιστικήν Fermi-Dirac εἶναι γενικῶς:

$$\frac{dN}{Nd\varepsilon} = \frac{4\pi V}{h^3 N} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} F(\varepsilon)$$

ὅπου:

$$F(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left[(\varepsilon-\varepsilon_F)/kT\right]+1} \tag{7.50}$$

ἡ συνάρτησις Fermi, ἡ ὁποία παριστᾶ τό ποσοστόν τῶν δυνατῶν καταστάσεων αἱ ὁποῖαι· εἶναι κατειλημμέναι.

Παρατηροῦμεν ὅτι δι'ὅλας τάς ἐνεργειακάς καταστάσεις διά τάς ὁποίας εἶναι $\varepsilon<\varepsilon_{F_0}$, εἰς $T = 0$ $(\varepsilon_F = \varepsilon_{F_0})$, ἔχομεν:

$$e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_{F_0}}{kT}} = e^{-\infty} = 0 \quad \text{καί} \quad F(\varepsilon)=1$$

καί ἄρα ὅλαι αἱ ἀνωτέρω στάθμαι εἶναι πλήρως κατειλημμέναι. Δι'ὅλας τάς στάθμας, διά τάς ὁποίας εἶναι $\varepsilon>\varepsilon_{F_0}$, εἰς $T=0$, ἔχομεν:

$$e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_{F_0}}{kT}} = e^{\infty}$$

καί συνεπῶς:

$$F(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left[(\varepsilon-\varepsilon_{F_0})/kT\right]+1} \to 0$$

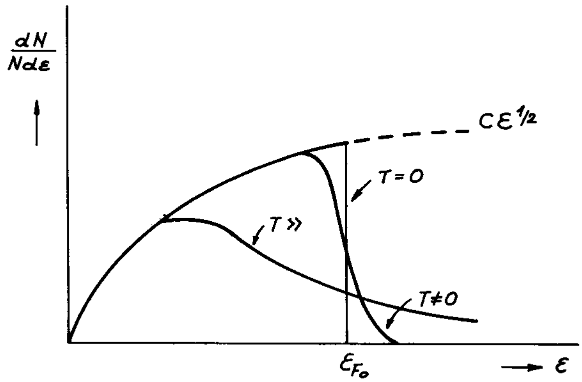
ἤτοι ὅλαι αἱ ἐνεργειακαί στάθμαι ἄνωθεν τῆς ε_{F_0} εἰς $T=0$, εἶναι μή κατειλημμέναι.

Ἐκ τῆς συναρτήσεως Fermi προκύπτει ὅτι διά $\varepsilon=\varepsilon_F$, $F(\varepsilon)=1/2$ ἤτοι ἡ ἐνέργεια ε_F εἶναι ἡ ἐνέργεια εἰς τήν ὁποίαν τό ποσοστόν τῶν κατειλημμένων δυνατῶν καταστάσεων εἶναι 1/2.

Ἡ ἐξίσωσις (7.50) γράφεται:

$$\frac{dN}{Nd\varepsilon} = c\varepsilon^{1/2}F(\varepsilon) \quad \text{ὅπου} \quad c = \frac{4\pi V}{Nh^3}(2m)^{3/2} \tag{7.50α}$$

καί παριστᾷ παραβολήν ὡς ἐμφαίνεται εἰς τό σχῆμα (7.4).



Σχ. 7.4.

'Η μέση κινητική ἐνέργεια $\bar{\varepsilon}_o$ τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων, εἰς T=0, ὑπολογίζεται ἐκ τῶν ἐξισώσεων (7.50α) (F(ε)=1) καί (7.46)

$$\bar{\varepsilon}_o = \bar{\varepsilon} = \int_0^{\varepsilon_{F_0}} \varepsilon \frac{dN}{N} = \int_0^{\varepsilon_{F_0}} c\,\varepsilon^{3/2} d\varepsilon = c\,\frac{2}{5}\varepsilon_{F_0}^{5/2} = \frac{3}{5}\varepsilon_{F_0} \qquad (7.51)$$

'Η τιμή αὐτή εἶναι πολύ μεγαλυτέρα τῆς μέσης κινητικῆς ἐνεργείας μορίων ἀερίου ἀκόμη καί εἰς θερμοκρασίας χιλιάδων βαθμῶν.

'Η ἀντιστοιχοῦσα πίεσις, κατά τήν σχέσιν $PV = \frac{2}{3}\bar{E} = \frac{2}{3}N\bar{\varepsilon}$ εἶναι:

$$P = \frac{2}{3}\frac{N\bar{\varepsilon}}{V} = \frac{2}{5}\frac{N}{V}\varepsilon_{F_0} = \frac{2}{5}\left(10^{23}\right)\left(5.6\times10^{-12}\right)\left(\frac{1}{1.01\times10^{6}}\right) \approx 3.5\times10^{5}\ \text{atm}$$

'Η τεραστία αὐτή πίεσις ἀντισταθμίζεται ἀπό τάς δυνάμεις ἕλξεως μεταξύ ἠλεκτρονίων καί τῶν θετικῶν ἰόντων τοῦ πλέγματος. 'Η ἐνέργεια τῶν N ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων, εἰς T=0, εἶναι συνεπῶς:

$$U_e^o = \bar{E} = \frac{3}{5}N\varepsilon_{F_0} \qquad (7.52)$$

Δι'αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας, ἤτοι διά T>0, μόνον τά ἠλεκτρόνια μέ ἐνέργειαν εἰς τήν γειτονίαν τοῦ ε_{F_0} αὐξάνουν τήν ἐνέργειάν των, ἐνῷ τά ὑπόλοιπα διατηροῦν τήν ἀρχικήν των ἐνέργειαν (σχ.7.4).

Συνεπῶς ἡ ἐνεργειακή κατανομή τῶν ἠλεκτρονίων εἰς συνήθεις θερμοκρασίας δεικνύει μικράν μόνον μεταβολήν, καθ'ὅσον οιά $T=300^{\circ}K$, $kT \approx 0.03eV$, τιμή πολύ μικρά ἔναντι τῆς ε_{F_0}. 'Εάν βεβαίως ἡ θερμοκρασία T ὑψωθῇ σημαντικῶς, οὕτως ὥστε $\varepsilon-\varepsilon_F \gg kT$, τότε δυνάμεθα νά παραμελήσωμεν τόν ὅρον +1, ὁπότε ἡ συνάρτησις κατανομῆς Fermi-Dirac, ὡς ὁριακή περίπτωσις, μεταπίπτει εἰς τήν κλασσικήν κατανομήν Maxwell (σχ.4.6).

7. 6. Θερμοχωρητικότης ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων

'Εάν ὁ ἀριθμός τῶν ἠλεκτρονίων ἦτο ἴσος πρός τόν ἀριθμόν N τῶν ἀτόμων τοῦ κρυστάλλου, θά ἔπρεπε νά εἴχομεν εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν συνεισφοράν εἰς τήν θερμοχωρητικότητα τοῦ μετάλλου ἴσην πρός τό 1/3 τῆς ὁλικῆς θερμοχωρητικότητος τούτου. Δηλαδή, δοθέντος ὅτι τό ἀέριον τῶν ἠλεκτρονίων ἔχει 3 βαθμούς ἐλευθερίας τά δέ ἰόντα τοῦ πλέγματος 6, ἔπεται ὅτι ἡ ὁλική θερμοχωρητικότης τῶν μετάλλων θά ἔπρεπε νά ἦτο 9R/2, ἐνῶ πειραματικῶς εὑρέθη μόνον 6R/2 (νόμος Dulong-Petit). Τοῦτο σημαίνει ὅτι εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν τά ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια δέν συνεισφέρουν πρακτικῶς εἰς τήν θερμοχωρητικότητα τῶν μετάλλων. Εἰς πολύ χαμηλάς θερμοκρασίας ($T<1^{\circ}K$) ἡ θερμοχωρητικότης τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων ἀποτελεῖ πρακτικῶς τήν ὁλικήν θερμοχωρητικότητα, δοθέντος ὅτι εἰς τάς θερμοκρασίας ταύτας ἡ $c_{V\pi}$ τοῦ πλέγματος ὡς ἀνάλογος πρός τήν T^3 ἔχει τιμήν μηδενικήν διά $T \rightarrow 0$. Δέν δυνάμεθα νά ὑποθέσωμεν ὅτι εἰς τήν θερμοκρασίαν ταύτην ἔχομεν ἐπανασύνδεσιν μετά τῶν ἰόντων, καθ'ὅσον τά ἠλεκτρόνια ἄγουν τό ἠλεκτρικόν ρεῦμα καλύτερον ἤ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν.

'Η μέση κινητική ἐνέργεια τῶν ἠλεκτρονίων δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$U_e = N\bar{\varepsilon}_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\varepsilon_{F_0}}\right)^2\right] \tag{7.53}$$

Παρατηροῦμεν ὅτι μέ αὔξησιν τῆς T ἡ U_e αὐξάνει πολύ ὀλίγον. Τοῦτο καταφαίνεται ἐκ τοῦ παράγοντος $(kT/\varepsilon_{F_0})^2$. Διά $\varepsilon_{F_0} \approx 5\,eV$, ὁ παράγων οὗτος εἶναι πέρίπου 2×10^{-5} εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Ἡ σχέσις (7.53) βάσει τῆς ἐξισώσεως (7.52) γράφεται:

$$U_e = U_e^0 + \frac{\pi^2}{4}\,\frac{Nk^2}{\varepsilon_{F_0}}\,T^2 \tag{7.54}$$

Κατά ταῦτα, ἡ γραμμομοριακή θερμοχωρητικότης τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων εἶναι:

$$\left(\frac{\partial U_e}{\partial T}\right)_V = c_{V_e} = \left(\frac{\pi^2}{2}\,\frac{kR}{\varepsilon_{F_0}}\right)T = \gamma T \tag{7.55}$$

Ἡ ὁλική γραμμομοριακή θερμοχωρητικότης τῶν μετάλλων εἰς χαμηλάς θερμοκρασίας εἶναι:

$$c_V = bT^3 + \gamma T \tag{7.56}$$

ὅπου $b=464/\theta^3$ καί θ ἡ χαρακτηριστική θερμοκρασία Debye. Διάγραμμα $c_V/T=f(T^2)$ δίδει εὐθεῖαν μέ κλίσιν $464/\theta^3$ καί τεταγμένην ἐπί τήν ἀρχήν γ.

Δεχόμενοι ὅτι τό ἀέριον τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων ἀκολουθεῖ τήν στατιστικήν Fermi δυνάμεθα νά δικαιολογήσωμεν τήν μικράν συνεισφοράν τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων εἰς τήν θερμοχωρητικότητα τῶν μετάλλων.

Εἰς τό σχῆμα (7.4) παρατηροῦμεν ὅτι εἰς τό ἀπόλυτον μηδέν ἔχομεν πλήρως ἐκφυλισμένην κατάστασιν μέχρι τῆς μεγίστης τιμῆς ε_{F_0}, ἐνῷ ὅλαι αἱ στάθμαι ἄνωθεν τῆς ε_{F_0} εἶναι μή κατειλημμέναι. Ἡ ε_{F_0} εἶναι συνήθως τῆς τάξεως μερικῶν eV. Κατά τήν κατανομήν Maxwell ἡ μέση κινητική ἐνέργεια τῶν μορίων ἑνός ἀερίου εἶναι 3kT/2 καί μηδέν εἰς 0^oK. Ἡ θερμοκρασία εἰς τήν ὁποίαν 3kT/2=5eV (ἐάν θεωρήσωμεν ε_{F_0}= 5eV) εἶναι:

$$T = \frac{10}{3\left(1.38x10^{-16}\right)}\left(1.6x10^{-12}\right)\left(\frac{\text{grad}}{\text{erg}}\ \frac{\text{erg}}{\text{eV}}\ \text{eV}\right) \approx 38000^{\circ}K$$

Τήν ἐξίσωσιν (7.55) δυνάμεθα νά γράφωμεν ὑπό τήν μορφήν:

$$c_{Ve} = \frac{\pi^2}{6}\ \frac{kT}{\varepsilon_{F_0}}\ c_{DP}$$

ὅπου $c_{DP} = 6R/2$ ἡ γραμμομοριακή θερμοχωρητικότης βάσει τοῦ νόμου Dulong-Petit.

Διά τόν χαλκόν, ὅπου $\varepsilon_{F_0} = 7eV = 11.2x10^{-12}$ erg, ἔχομεν:

$$\frac{c_{Ve}}{c_{DP}} \approx \frac{T}{50.000}$$

καί ἐπομένως εἰς $300^{\circ}K$ ὁ λόγος αὐτός ἰσοῦται πρός 1/170. Δηλαδή ἡ συνεισφορά τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων εἰς τήν θερμοχωρητικότητα, εἰς $300^{\circ}K$, εἶναι μικροτέρα τοῦ 1%. Γενικῶς, θέτοντες εἰς τήν σχέσιν (7.55) τάς ἀντιστοίχους ἀριθμητικάς τιμάς εὑρίσκομεν ὅτι ἡ γ εἶναι τῆς τάξεως μεγέθους:

$$10^{-4}\left[\text{cal}/(\text{g.atom})(\text{grad})^2\right].$$

Ἄρα δυνάμεθα νά θεωρήσωμεν τήν συμπεριφοράν τοῦ ἀερίου τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων, εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, ὡς μίαν πολύ μικράν μεταβολήν τῆς συμπεριφορᾶς τούτου ἀπό τῆς ὑπό θερμοκρασίαν T=0, λόγῳ τῆς μεγάλης τιμῆς τῆς ε_{F_0}.

7. 7. Αὐτοδιάχυσις ἰδανικοῦ ἀερίου

Εἰς τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν ὑπάρχει πτῶσις συγκεντρώσεως ὁ ἀριθμός τῶν μορίων τά ὁποῖα προσπίπτουν ἐπί ἐπιφανείας ἐμβαδοῦ S ἐξ ἀντιθέτων διευθύνσεων, κατά μονάδα χρόνου, εἶναι διάφορος καί συνεπῶς ὑπάρχει ροή ὕλης. Ἐπανερχόμενοι εἰς τό σχῆμα (7.1) παρατηροῦμεν ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν μορίων τά ὁποῖα, εἰς ἕν δευτερόλεπτον, προσπίπτουν ἐπί τῆς ἐπιφανείας B ἐκ τῶν κάτω εἶναι $\frac{1}{4}\bar{c}S\left[n-\lambda\left(\frac{\partial n}{\partial z}\right)\right]$.

῾Ο ἀριθμός τῶν μορίων τά ὁποῖα προσπίπτουν ἐπί τῆς ἐπιφανείας B ἐκ τῶν ἄνω εἶναι:

$$\frac{1}{4}\bar{c}S\left[n+\lambda\frac{\partial n}{\partial z}\right]$$

Ἄρα:

$$\Gamma=\frac{dN}{dt}=\Gamma_{\downarrow}-\Gamma_{\uparrow}=-\frac{1}{2}\bar{c}S\lambda\left(\frac{\partial n}{\partial z}\right) \tag{7.57}$$

Ἐκ τοῦ πρώτου νόμου τοῦ Fick ἔχομεν:

$$J_z=\frac{dN}{dt}=-DS\left(\frac{\partial n}{\partial z}\right) \tag{7.58}$$

ὅπου D ὁ συντελεστής διαχύσεως καί $\frac{\partial n}{\partial z}$ ἡ πτῶσις τῆς συγκεντρώσεως κατά τήν διεύθυνσιν τῆς ροῆς.
Κατά συνέπειαν ἐκ τῶν ἐξισώσεων (7.57) καί (7.58) λαμβάνομεν τήν:

$$D=\frac{1}{2}\bar{c}\lambda \tag{7.59}$$

Ἀντικαθιστῶντες εἰς ταύτην τάς τιμάς τῶν $\bar{c}$ καί λ λαμβάνομεν:

$$D=\frac{1}{2}\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}\frac{1}{\sqrt{2}\pi n\sigma^2}=\frac{1}{\pi n\sigma^2}\left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2} \tag{7.60}$$

῾Η σχέσις αὕτη δύναται νά χρησιμοποιηθῇ διά τόν προσδιορισμόν τῆς μοριακῆς διαμέτρου ἐκ τοῦ συντελεστοῦ διαχύσεως.
Δοθέντος ὅτι ἐκ τῶν ἐξισώσεων (7.8) καί (7.59) ἔχομεν:

$$\eta=\frac{1}{2}nm\bar{c}\lambda$$

καί:

$$D=\frac{1}{2}\bar{c}\lambda$$

ἕπεται ὅτι:

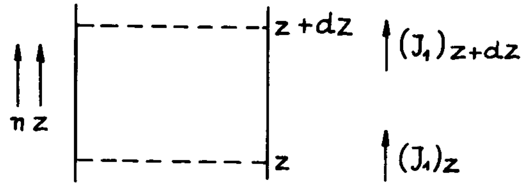
$$\frac{Dnm}{\eta}=\frac{D}{\eta}\rho=1$$

ὅπου ρ ἡ πυκνότης τοῦ ἀερίου. Πειραματικῶς εὑρέθη ὅτι ὁ λόγος οὗτος ἰσοῦται πρός 1.39.

7. 8. Δεύτερος νόμος τοῦ Fick

Ὁ πρῶτος νόμος τοῦ Fick περιγράφει τήν διάχυσιν, ὅταν ἡ πτῶσις τῆς συγκεντρώσεως κατά τήν διάρκειαν τῆς διεργασίας διαχύσεως διατηρεῖται σταθερά, δηλαδή ἔχει ἀποκατασταθῆ στάσιμος κατάστασις καί ἄρα $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$.
Εἰς τήν πραγματικότητα ὅμως αἱ σχέσεις εἶναι πλέον πολύπλοκοι, διότι ὅσον προχωρεῖ ἡ διάχυσις μεταβάλλονται αἱ συγκεντρώσεις καί συνεπῶς ἡ πτῶσις τῆς συγκεντρώσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ χρόνου.

Θεωρήσωμεν τό σχῆμα (7.5)



Σχ.7.5.

Ὁ ρυθμός ροῆς τοῦ συστατικοῦ 1 κατά τήν διεύθυνσιν z διά τοῦ ἐπιπέδου εἰς τό ὕψος z βάσει τοῦ πρώτου νόμου τοῦ Fick εἶναι:

$$\left(J_1\right)_z = -DS\left(\frac{\partial n_1}{\partial z}\right)$$

Ὁ ρυθμός ροῆς τοῦ συστατικοῦ 1 διά τοῦ ἐπιπέδου z+dz εἶναι:

$$\left(J_1\right)_{z+dz} = \left(J_1\right)_z + \left(\frac{\partial J_1}{\partial z}\right)_z dz$$

$$= \left(J_1\right)_z - S\frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial n_1}{\partial z}\right)dz \qquad (7.61)$$

Ἑπομένως ὁ ρυθμός τῆς μεταβολῆς τοῦ συστατικοῦ 1 μεταξύ τῶν δύο ὑφῶν θά εἶναι:

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_1, S, dz) = \left(J_1\right)_z - \left(J_1\right)_{z+dz}$$

$$= S\frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial n_1}{\partial z}\right)dz \qquad (7.62)$$

"Αρα
$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial n_1}{\partial z}\right)$$

εἴτε
$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D\ \frac{\partial c_1}{\partial z}\right) \qquad (7.63)$$

Πρέπει νά σημειωθῆ ὅτι ἡ παράγωγος είς τήν ἀριστεράν πλευράν τῆς ἀνωτέρω ἐξισώσεως ἐλήφθη είς δεδομένην θέσιν τοῦ μίγματος (ἤτοι ὑπό σταθερόν z) ἐνῷ ἡ παράγωγος είς τήν δεξιάν πλευράν τῆς ἐξισώσεως ἐλήφθη ὑπό σταθερόν χρόνον. Δηλαδή ἔχομεν:
$$\left(\frac{\partial c_1}{\partial t}\right)_z = \left[\frac{\partial}{\partial z}\left(D\ \frac{\partial c_1}{\partial z}\right)\right]_t \qquad (7.64)$$

Ὁ συντελεστής διαχύσεως D γενικῶς μεταβάλλεται μετά τῆς συγκεντρώσεως. Ἐάν θεωρήσωμεν τήν μεταβολήν ταύτην ἀμελητέαν, ἤτοι D = σταθ, τότε ἔχομεν:
$$\left(\frac{\partial c_1}{\partial t}\right)_z = D\left(\frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2}\right)_t \qquad (7.65)$$

Ἡ σχέσις αὕτη χαρακτηρίζεται ὡς δεύτερος νόμος τοῦ Fick.

Η ἀνωτέρω ἐξίσωσις ἐπιτρέπει τήν εὕρεσιν τῆς κατανομῆς τῆς συγκεντρώσεως κατά μῆκος δεδομένης στήλης καί είς διαφόρους χρόνους, ἤτοι μᾶς δίδει τήν σχέσιν $c = f(z,t)$.

Εἰς τρεῖς διαστάσεις ἔχομεν:
$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2}\right] \qquad (7.66)$$

Ἔστω διάλυμα μεταξύ δύο πλακῶν είς z=0 καί z=z.

Τότε ἔχομεν:
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right)$$

Εἰς τήν στάσιμον κατάστασιν $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ καί ἄρα:
$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0 \quad , \frac{\partial c}{\partial z} = \text{σταθερόν.}$$
$$c = c_1 z + c_0 \qquad (7.67)$$

ὅπου c_1 καί c_o ἐξαρτῶνται ἀπό τάς ὁριακάς συνθήκας. Εἰς τήν στάσιμον κατάστασιν ἡ συγκέντρωσις μεταβάλλεται εὐθυγράμμως μετά τῆς συντεταγμένης z.

Καθ'ὅμοιον τρόπον καταλήγομεν διά τήν θερμικήν ἀγωγιμότητα εἰς τήν σχέσιν:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{\bar{z}} = \frac{k_\theta}{\rho \hat{c}_V} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \qquad (7.68)$$

ὅπου ὁ παράγων $\rho\hat{c}_V$ τίθεται ὅταν τήν μεταβολήν τῆς ἐνεργείας μετατρέφωμεν εἰς μεταβολήν θερμοκρασίας. $\hat{c}_V$ εἶναι ἡ θερμοχωρητικότης κατά γραμμάριον καί ρ ἡ πυκνότης.

Εἰς τήν μόνιμον κατάστασιν ἔχομεν, ὡς ἐλέχθη ἤδη:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \qquad (7.69)$$

καί ἄρα:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \text{σταθερόν}$$

ἤτοι ἡ θερμοκρασία μεταβάλλεται εὐθυγράμμως μετά τῆς ἀποστάσεως.

Παρά τήν τυπικήν ἀναλογίαν μεταξύ θερμικῆς ἀγωγιμότητος καί τῆς διαχύσεως, ὑπάρχει ἐν τούτοις μία οὐσιώδης διαφορά. Εἰς ἑτερογενῆ συστήματα ἡ ροή θερμότητος λαμβάνει χώραν, ὡς εἰς οἱανδήποτε περίπτωσιν, κατά τήν διεύθυνσιν τῆς μικροτέρας θερμοκρασίας καί ἡ συνθήκη ἰσορροπίας ἀπαιτεῖ ὅπως T σταθερόν δι'ὅλας τάς φάσεις τοῦ συστήματος. Ἀντιθέτως εἶναι σφάλμα νά θεωρῶμεν ὅτι εἰς ἑτερογενῆ συστήματα (π.χ. διφασικά) ἡ διάχυσις λαμβάνει χώραν κατ'ἀνάγκην πρός τήν διεύθυνσιν τῆς μικροτέρας συγκεντρώσεως.

Ὑπάρχουν πολλαί περιπτώσεις κατά τάς ὁποίας ἡ διάχυσις λαμβάνει χώραν κατά τήν διεύθυνσιν τῆς μεγαλυτέρας συγκεντρώσεως. Τοῦτο δικαιολογεῖται θερμοδυναμικῶς ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι, ὑπό P, T σταθερά, ἡ ὕλη ρέει ἐκ περιοχῶν μεγαλυτέρου χημικοῦ δυναμικοῦ πρός τήν περιοχήν μικροτέρου χημικοῦ δυναμικοῦ. Δηλαδή αἱ διαφοραί είς τά χημικά δυναμικά δύνανται νά θεωρηθοῦν ὡς αἰτία τῆς διαχύσεως.

Συνεπῶς εἶναι δυνατόν νά ἔχωμεν ροήν πρός τήν διεύθυνσιν μεγαλυτέρας συγκεντρώσεως (ἀλλά ἐλαττώσεως τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ).

7. 9. Ἀνάλυσις Fourier

Οἱαδήποτε περιοδική συνάρτησις, ἀνεξαρτήτως τοῦ πόσον πολύπλοκος εἶναι αὕτη, δύναται νά ἐκφρασθῆ, μέ ἐπαρκῆ προσέγγισιν, διά μιᾶς σειρᾶς ἀπλῶν ἁρμονικῶν ὅρων, ἡ ὁποία καλεῖται σειρά Fourier. Λέγομεν ὅτι μία συνάρτησις $f(x)$ εἶναι περιοδική συνάρτησις τῆς μεταβλητῆς x, ὅταν ὑπάρχη ὡρισμένος θετικός ἀριθμός L μέ τήν ἰδιότητα νά εἶναι $f(x)=f(x+L)$ διά πᾶσαν τιμήν τῆς μεταβλητῆς x. Ὁ ἀριθμός L λέγεται περίοδος τῆς συναρτήσεως $f(x)$.

Δύναται δηλ. κατά ταῦτα ἡ περιοδική συνάρτησις $f(x)$ νά παρασταθῆ ὑπό τῆς τριγωνομετρικῆς σειρᾶς:

$$f(x) = \alpha_o + A_1\cos x + A_2\cos 2x + \ldots + A_n\cos nx + \ldots$$

$$+ B_1\sin x + B_2\sin 2x + \ldots + B_n\sin nx + \ldots$$

εἴτε: $$f(x)=\alpha_c + \sum_{n=1}^{\infty}(A_n\cos nx + B_n\sin nx) \quad (n=1,2,3\ldots) \qquad (7.70)$$

Δεδομένου ὅτι ἕκαστος ὅρος τῆς (7.70) εἶναι περιοδική συνάρτησις μέ περίοδον 2π, εὐνόητον εἶναι ὅτι προσφορώτερον δύνανται νά παρασταθοῦν διά σειρῶν Fourier συναρτήσεις μέ περίοδον 2π. Θά ἴδωμεν ὅμως ἐν τοῖς ἑπομένοις ὅτι ἡ διά τῶν ἐν λόγῳ σειρῶν παράστασις δύναται νά ἐφαρμοσθῆ καί ἐπί περιοδικῶν συναρτήσεων περιόδου $2c$, ὅπου c οἱαδήποτε θετική σταθερά.

Ἡ ἀνάλυσις Fourier ἔχει μεγάλην ἐφαρμογήν εἰς προβλήματα διαχύσεως, θερμικῆς ἀγωγιμότητος κλπ. Δυνάμεθα νά εἴπωμεν ὅτι ἡ χρησιμοποίησις τῆς σειρᾶς Fourier ἀποτελεῖ ἕνα τεχνητόν τρόπον παραστάσεως τῆς διαδόσεως κάθε φυσικῆς ποσότητος διά μιᾶς σειρᾶς κυμάτων ἤ ταλαντώσεων, καθ'ὅσον περιοδικαί συναρτήσεις τῆς μορφῆς f(x) ἀποτελοῦν λύσιν τῆς διαφορικῆς ἐξισώσεως ταλαντώσεως. Αἱ συναρτήσεις αὗται ὡς καί αἱ παράγωγοι αὐτῶν εἶναι συνεχεῖς συναρτήσεις. Δεχόμενοι ὅτι ἡ σειρά Fourier ἰσχύει διά τιμάς τῆς x μεταξύ τῶν ὁρίων $x=-\pi$ καί $x=+\pi$ προσδιορίζομεν τούς συντελεστάς α_o, A_n καί B_n ὡς ἑξῆς:

Διά τόν προσδιορισμόν τοῦ συντελεστοῦ α_o πολλαπλασιάζομεν τήν ἐξίσωσιν (7.70) ἐπί dx καί ὁλοκληρώνομεν ἕκαστον ὅρον μεταξύ $-\pi$ καί $+\pi$, ὅτε λαμβάνομεν:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} f(x)dx = \int_{-\pi}^{+\pi} \alpha_o dx + \int_{-\pi}^{+\pi}\sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos nx\, dx + \int_{-\pi}^{+\pi}\sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin nx dx \qquad (7.71)$$

Ἀλλά:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx dx = \frac{1}{n}\Big[\sin nx\Big]_{-\pi}^{+\pi} = 0$$

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \sin nx\, dx = -\frac{1}{n}\Big[\cos nx\Big]_{-\pi}^{+\pi} = -\frac{1}{n}\Big[\cos n\pi - \cos(-n\pi)\Big]$$

$$= -\frac{1}{n}[\cos n\pi - \cos n\pi] = 0$$

δεδομένου ὅτι n εἶναι ἀκέραιος, καί ἄρα:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} f(x)dx = \int_{-\pi}^{+\pi} \alpha_o dx \Longrightarrow \alpha_o = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} f(x)dx \qquad (7.72)$$

Ὁ συντελεστής α_o ἐκφράζει τήν μέσην τιμήν τῆς f(x) διά τό διάστημα $(-\pi, +\pi)$.

Διά νά εὕρωμεν τούς συντελεστάς A_n πολλαπλασιάζομεν τήν ἐξίσωσιν (7.70) ἐπί cosnxdx καί δι'ὁλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} f(x)\cos nx\,dx = \int_{-\pi}^{+\pi}\left[\alpha_o + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos nx + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin nx\right]\cos nx\,dx \quad (7.73)$$

Τά ἐπί μέρους ὁλοκληρώματα τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξισώσεως ταύτης εἶναι:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \alpha_o \cos nx\,dx \quad (7.74)$$

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos nx\,dx = A_n \int_{-\pi}^{+\pi} \cos^2 nx\,dx + \sum_{\substack{m=1\\ m\neq n}}^{\infty} A_m \int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx \cos mx\,dx \quad (7.75)$$

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin nx\,dx = B_n \int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx \sin nx\,dx + \sum_{\substack{m=1\\ m\neq n}}^{\infty} B_m \int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx \sin mx\,dx \quad (7.76)$$

'Αλλά τό ὁλοκλήρωμα (7.74), εὑρέθη ἤδη ὅτι ἔχει τιμήν μηδενικήν.

'Εκ τῆς ἐξισώσεως (7.75) ὑπολογίζομεν κατ'ἀρχάς τό ὁλοκλήρωμα:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos^2 nx\; dx$$

Δοθέντος ὅτι $\cos 2nx = 2\cos^2 nx - 1$, τό ὁλοκλήρωμα τοῦτο γράφεται:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos^2 nx\,dx = \frac{1}{2}\int_{-\pi}^{+\pi}(1+\cos 2nx)\,dx = \frac{1}{2}\left[x + \frac{1}{2n}\sin 2nx\right]_{-\pi}^{+\pi} = \pi \quad (7.77)$$

'Επίσης γνωρίζομεν ὅτι:

$$2\cos x \cos y = \cos(x+y) + \cos(x-y)$$

Ἄρα τό τρίτον ὁλοκλήρωμα τῆς ἐξισώσεως (7.75) γράφεται:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx \cos mx\,dx = \frac{1}{2}\int_{-\pi}^{+\pi}\left[\cos(n+m)x + \cos(n-m)x\right]dx$$

$$= \frac{1}{2}\left[\frac{1}{n+m}\sin(n+m)x + \frac{1}{n-m}\sin(n-m)x\right]_{-\pi}^{+\pi} = 0 \quad (7.77\alpha)$$

Τά δύο ἀνωτέρω ὁλοκληρώματα, (7.77) καί (7.77α), συνοψίζονται εἰς:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx \cos mx\,dx = \begin{cases} 0, & \text{ἐάν } n \neq m \\ \pi, & \text{ἐάν } n = m \end{cases} \qquad (7.78)$$

Συνεπῶς ἡ ἐξίσωσις (7.75) βάσει τῆς (7.78) γράφεται:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos nx\,dx = A_n \pi \qquad (7.79)$$

Διά τό δεύτερον ὁλοκλήρωμα τῆς ἐξισώσεως (7.76) ἔχομεν:

$$B_n \int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx \sin nx\,dx = \frac{B_n}{n}\int_{-\pi}^{+\pi} \sin nx\,d(\sin nx) = \frac{B_n}{n}\left[\frac{\sin^2 nx}{2}\right]_{-\pi}^{+\pi} = 0$$

Ὁμοίως τό τρίτον ὁλοκλήρωμα τῆς ἐξισώσεως (7.76) γράφεται:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx \sin mx\,dx = \frac{1}{2}\int_{-\pi}^{+\pi} \left[\sin(m+n)x + \sin(m-n)x\right] dx$$

$$= \frac{1}{2}\left[-\frac{1}{m+n}\cos(m+n)x - \frac{1}{m-n}\cos(m-n)x\right]_{-\pi}^{+\pi} = 0 \qquad (7.80)$$

δοθέντος ὅτι ἰσχύει:

$$2\sin x \cos y = \sin(x+y) + \sin(x-y)$$

Ἄρα ἡ ἐξίσωσις (7.73) γράφεται:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} f(x) \cos nx\,dx = \pi A_n \qquad (7.81)$$

Ἑπομένως:

$$A_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} f(x) \cos nx\,dx \qquad (7.82)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή ἐπιτρέπει τόν προσδιορισμόν τῶν A_1, A_2...

Ἡ τιμή τοῦ συντελεστοῦ α_o δύναται νά ὑπολογισθῆ καί ἐκ τῆς ἐξισώσεως (7.82) διά n=0. Οὕτω διά συγκρίσεως τῶν ἐξισώσεων (7.72) καί (7.82) λαμβάνομεν:

$$\alpha_o = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} f(x)\,dx = \frac{1}{2} A_o \qquad (7.83)$$

Καθ'ὅμοιον τρόπον πολλαπλασιάζοντες τήν ἐξίσωσιν (7.70) ἐπί sin nx dx καί ὁλοκληρώνοντες ἀπό $-\pi$ ἕως $+\pi$ εὑρίσκομεν:

$$B_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} f(x)\sin nx\, dx \qquad (7.84)$$

Πολλάκις ἐμφανίζονται εἰς τήν σειράν Fourier μόνον ἡμιτονοειδεῖς ἤ μόνον συνημιτονοειδεῖς ὅροι. 'Επί παραδείγματι διά $f(x)=f(-x)$ (ἀρτία συνάρτησις) μηδενίζονται οἱ ἡμιτονοειδεῖς ὅροι. Διά $f(-x)=-f(x)$ (περιττή συνάρτησις) μηδενίζονται οἱ συνημιτονοειδεῖς ὅροι ὡς καί ὁ σταθερός ὅρος.

7.10. Ὁλοκλήρωμα Fourier

Μέχρι τοῦδε αἱ τιμαί τῆς μεταβλητῆς τῆς σειρᾶς Fourier ἐξετείνοντο εἰς τήν περιοχήν ἀπό $-\pi$ ἕως $+\pi$. 'Η ἀνάπτυξις ὅμως δύναται νά ἐπεκταθῇ καί μεταξύ ἑτέρων ὁρίων.

Ἔστω $f(x)$ μία συνάρτησις εἰς τήν ὁποίαν ἡ τιμή τῆς x κεῖται μεταξύ τῶν ὁρίων $-c$ καί $+c$. Εἰσάγομεν νέαν μεταβλητήν z τοιαύτην ὥστε $z = \frac{\pi x}{c}$. 'Επομένως:

$$f(x) = f\left(\frac{cz}{\pi}\right) \qquad (7.85)$$

Ὅταν ἡ x μεταβάλλεται ἀπό $-c$ ἕως $+c$, ἡ z μεταβάλλεται ἀπό $-\pi$ ἕως $+\pi$ καί συνεπῶς, δι'ὅλας τάς τιμάς τῆς x μεταξύ $-c$ καί $+c$, ἡ συνάρτησις $f\left(\frac{cz}{\pi}\right)$ δύναται νά ἀναπτυχθῇ ὡς σειρά Fourier (ἐξίσωσις 7.70) εἰς τήν περιοχήν ἀπό $-\pi$ ἕως $+\pi$, ἤτοι:

$$f(x)=f\left(\frac{c}{\pi}z\right) = \frac{1}{2}A_0 + A_1\cos z + A_2\cos 2z + \ldots + B_1\sin z + B_2\sin 2z + \ldots \qquad (7.86)$$

ὅπου:

$$A_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} f\left(\frac{c}{\pi}z\right)\cos nz\,dz, \quad B_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} f\left(\frac{c}{\pi}z\right)\sin nz\,dz \qquad (7.87)$$

'Η ἐξίσωσις (7.86) ἰσχύει διά μεταβολήν τοῦ z εἰς τήν περιοχήν ἀπό $-\pi$ ἕως $+\pi$.

'Εάν εἰς τάς ἐξισώσεις (7.86) καί (7.87) θέσωμεν $z=\frac{\pi}{c}x$ λαμβάνομεν:

$$f(x) = \frac{1}{2} A_o + A_1 \cos \frac{\pi}{c} x + A_2 \cos \frac{2\pi x}{c} + \ldots$$
$$+ B_1 \sin \frac{\pi}{c} x + B_2 \sin \frac{2\pi x}{c} + \ldots \qquad (7.88)$$

ἡ ὁποία ἰσχύει διά x μεταβαλλόμενον είς τήν περιοχήν ἀπό $-c$ ἕως $+c$, καί:

$$A_n = \frac{1}{c} \int_{-c}^{+c} f(x) \cos \frac{n\pi x}{c} dx, \quad B_n = \frac{1}{c} \int_{-c}^{+c} f(x) \sin \frac{n\pi x}{c} dx \qquad (7.89)$$

Ἄρα οἱαδήποτε συνάρτησις $f(x)$ μέ περίοδον $T=2c$ δύναται νά παρασταθῇ ὑπό σειρᾶς τριγωνομετρικῶν συναρτήσεων, μέ περιόδους $T, \frac{1}{2}T, \frac{1}{3}T \ldots$

Αἱ προηγούμεναι ἐξισώσεις (7.88) καί (7.89), ἰσχύουσαι διά πᾶσαν τιμήν τοῦ c, ἄρα καί διά $c \to \infty$, πρέπει νά ἰσχύουν καί δι'οἱανδήποτε τιμήν τῆς x.

Πρός ἀποφυγήν συγχύσεως ἐνδείκνυται νά γράφωμεν λ ἀντί x τήν ὑπό τό σύμβολον τῆς ὁλοκληρώσεως μεταβλητήν είς τά ὡρισμένα ὁλοκληρώματα τῶν σταθερῶν συντελεστῶν (ἐξισώσεις 7.89), διατηροῦντες ὡς x τήν μεταβλητήν τῆς ἐξισώσεως (7.88) τῆς σειρᾶς:

$$A_n = \frac{1}{c} \int_{-c}^{+c} f(\lambda) \cos \frac{n\pi\lambda}{c} d\lambda \quad , \quad B_n = \frac{1}{c} \int_{-c}^{+c} f(\lambda) \sin \frac{n\pi\lambda}{c} d\lambda \qquad (7.90)$$

Θέτοντες τάς τιμάς ταύτας είς τήν ἐξίσωσιν (7.88) λαμβάνομεν:

$$f(x) = \frac{1}{c} \left[\frac{1}{2} \int_{-c}^{+c} f(\lambda) d\lambda + \int_{-c}^{+c} f(\lambda) \cos \frac{\pi\lambda}{c} \cos \frac{\pi x}{c} d\lambda + \ldots \right.$$
$$\left. + \int_{-c}^{+c} f(\lambda) \sin \frac{\pi\lambda}{c} \sin \frac{\pi x}{c} d\lambda + \ldots \right]$$

$$= \frac{1}{c} \int_{-c}^{+c} f(\lambda) d\lambda \left[\frac{1}{2} + \left(\cos \frac{\pi\lambda}{c} \cos \frac{\pi x}{c} + \sin \frac{\pi\lambda}{c} \sin \frac{\pi x}{c} \right) + \ldots \right]$$

$$= \frac{1}{c}\int_{-c}^{+c} f(\lambda)d\lambda \left[\frac{1}{2} + \cos\frac{\pi}{c}(\lambda-x) + \cos\frac{2\pi}{c}(\lambda-x) + \ldots\right]$$

$$= \frac{1}{2c}\int_{-c}^{+c} f(\lambda)d\lambda \left[1 + 2\cos\frac{\pi}{c}(\lambda-x) + 2\cos\frac{2\pi}{c}(\lambda-x) + \ldots\right] \qquad (7.91)$$

καθ'ὅσον $\cos x \cos y + \sin x \sin y = \cos(x-y)$

'Αλλά:

$$\left[1 + 2\cos\frac{\pi}{c}(\lambda-x) + 2\cos\frac{2\pi}{c}(\lambda-x) + \ldots\right] =$$

$$= \left[1 + \cos\frac{\pi}{c}(\lambda-x) + \cos\left(-\frac{\pi}{c}\right)(\lambda-x) + \cos\frac{2\pi}{c}(\lambda-x) + \cos\left(-\frac{2\pi}{c}\right)(\lambda-x) + \ldots\right]$$

$$= \left[\cos\frac{0\pi}{c}(\lambda-x) + \cos\frac{\pi}{c}(\lambda-x) + \cos\frac{2\pi}{c}(\lambda-x) + \ldots\right] +$$

$$+ \left[\cos\left(-\frac{\pi}{c}\right)(\lambda-x) + \cos\left(-\frac{2\pi}{c}\right)(\lambda-x) + \ldots\right]$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \cos\frac{n\pi}{c}(\lambda-x) + \sum_{n=-\infty}^{-1} \cos\frac{n\pi}{c}(\lambda-x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \cos\frac{n\pi}{c}(\lambda-x) \qquad (7.92)$$

Ὅταν τό c αὐξάνῃ ἀπεριορίστως, τό $\frac{n\pi}{c}$ δύναται νά θεωρηθῇ ὡς συνεχής μεταβλητή καί ἡ τιμή τοῦ ἀθροίσματος δίδεται ὑπό τοῦ ὁλοκληρώματος:

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \cos\frac{n\pi}{c}(\lambda-x) = \frac{c}{\pi}\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\pi}{c}\cos\frac{n\pi}{c}(\lambda-x)$$

$$= \frac{c}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \cos\frac{n\pi}{c}(\lambda-x)\, d\left(\frac{n\pi}{c}\right) \qquad (7.93)$$

διότι ἡ διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικων τιμῶν τοῦ n $(n=1,2,3,\ldots)$ εἶναι $\Delta n=1$ καί ἀντιστοίχως ἡ διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικῶν τιμῶν τοῦ μεγέθους $\frac{n\pi}{c}$ θά εἶναι $\Delta\left(\frac{n\pi}{c}\right) = \frac{1\pi}{c} = \frac{\pi}{c}$. Διά $c \to \infty$ θά εἶναι $\Delta\left(\frac{n\pi}{c}\right) \longrightarrow d\left(\frac{n\pi}{c}\right) = \frac{\pi}{c}$

῎Αρα ἡ ἐξίσωσις (7.91) δύναται νά γραφῇ:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} f(\lambda)d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \cos\frac{n\pi}{c}\,(\lambda-x)d\left(\frac{n\pi}{c}\right) \qquad (7.94)$$

᾿Εάν θέσωμεν $\frac{n\pi}{c} = k$ (ὅπου n ἀκέραιος ἀριθμός), ἡ ἐξίσωσις (7.94) λαμβάνει τήν μορφήν:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} f(\lambda)d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \cos k(\lambda-x)dk \qquad (7.95)$$

δι᾿ὅλας τάς τιμάς τοῦ x. ῾Η ἐξίσωσις (7.95), ἡ ὁποία περιέχει τό διπλοῦν ὁλοκλήρωμα, καλεῖται ὁλοκλήρωμα Fourier.

7. 11. Γενική μέθοδος προσδιορισμοῦ τῶν συντελεστῶν διαχύσεως

Εἰς τήν περίπτωσιν διαχύσεως κατά μίαν διάστασιν ὁ δεύτερος νόμος τοῦ Fick γράφεται:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (7.96)$$

῎Εστω:

$$c(x,t) = X(x)T(t) \qquad (7.97)$$

ὅπου X καί T εἶναι, ἀντιστοίχως, συναρτήσεις τῶν μεταβλητῶν x καί t. Θέτοντες τοῦτο εἰς τήν ἐξίσωσιν (7.96) λαμβάνομεν:

$$\frac{D}{X}\,\frac{d^2X}{dx^2} = \frac{1}{T}\,\frac{dT}{dt} \qquad (7.98)$$

Εἰς τήν σχέσιν ταύτην παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ἀριστερά πλευρά ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς μεταβλητῆς x, ἡ δέ δεξιά πλευρά τῆς ἐξισώσεως ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς μεταβλητῆς t. ῾Ως ἐκ τούτου δύνανται νά εἶναι ἴσαι, ἐάν ἑκάστη πλευρά ἰσοῦται πρός μίαν ἀνεξάρτητον τῶν x καί t σταθεράν, τήν ὁποίαν θέτομεν διά πρακτικούς λόγους ἴσην πρός $-D\mu^2$.

Οὕτως ἐκ τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως λαμβάνομεν τάς συνήθεις διαφορικάς ἐξισώσεις:

$$\alpha)\quad \frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} = -\mu^2 \quad , \quad \beta)\ \frac{1}{T}\frac{dT}{dt} = -D\mu^2 \tag{7.99}$$

μέ λύσεις:

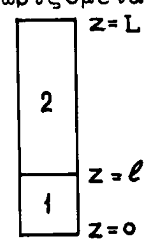
$$\alpha)\quad X = A'\cos\mu x + B'\sin\mu x, \beta)\quad T = T_o e^{-D\mu^2 t} \tag{7.100}$$

Προφανῶς $\mu^2>0$ καί συνεπῶς ἡ λύσις ἔχει πεπερασμένην τιμήν δι'ὅλας τάς τιμάς t.

Ἡ λύσις τῆς διαφορικῆς ἐξισώσεως (7.96) βάσει τῶν (7.97) καί (7.100) εἶναι:

$$c = (A\cos\mu x + B\sin\mu x)e^{-D\mu^2 t} \tag{7.101}$$

Θεωρήσωμεν κυλινδρικόν δοχεῖον ὁλικοῦ ὕψους L καί διατομῆς ἴσης πρός τήν μονάδα, περιέχον δύο ἰδανικά ἀέρια 1 καί 2 χωριζόμενα διά διαφράγματος κατά τό σχῆμα (7.6). Εἰς χρόνον t=0 τό διάφραγμα ἀπομακρύνεται καί τά ἀέρια εἶναι ἐλεύθερα νά διαχυθοῦν.



Σχ. 7.6.

Εἰς περίπτωσιν διαλυμάτων ὁ χῶρος 1 περιέχει τό διάλυμα ἀρχικῆς συγκεντρώσεως c_o καί ὁ χῶρος 2 τόν καθαρόν διαλύτην.

Δοθέντος ὅτι διά τά ἀέρια ἰσχύει:

$$c_1 = \frac{1}{RT}\ P_1 = x_1\frac{P}{RT} = Kx_1$$

ὅπου P_1, P, ἡ μερική καί ἡ ὁλική πίεσις ἀντιστοίχως, x_1 τό γραμμομοριακόν κλάσμα τοῦ συστατικοῦ 1, καί K=P/RT σταθερά, διά σταθεράν θερμοκρασίαν καί πίεσιν, ἡ σχέσις τοῦ Fick:

$$\left(\frac{\partial c_1}{\partial t}\right)_z = D\left(\frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2}\right)_t$$

δύναται νά γραφῇ:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial t}\right)_z = D\left(\frac{\partial^2 x_1}{\partial z^2}\right)_t \tag{7.102}$$

Παρομοία σχέσις ἰσχύει καί διά τό συστατικόν 2. Εἰς ἀμφοτέρας τάς περιπτώσεις θεωροῦμεν ὅτι:

$$D_{12} = D_{21} = D$$

Πρός ἁπλοποίησιν γράφομεν x ἀντί x_1. Ἡ λύσις τῆς ἐξισώσεως (7.102) πρέπει νά ἱκανοποιῇ τάς συνθήκας τοῦ πειράματος, ἤτοι τάς ἑξῆς ὁριακάς συνθήκας:

α) ὅταν $z=0$ $\quad \frac{\partial x}{\partial z} = 0$ δι'ὅλας τάς τιμάς τοῦ t

β) ὅταν $z=L$ $\quad \frac{\partial x}{\partial z} = 0$ δι'ὅλας τάς τιμάς τοῦ t

γ) ὅταν $t=0$ $\quad x=x_o$ δι'ὅλας τάς τιμάς τοῦ z μεταξύ 0 καί 1

δ) ὅταν $t=0$ $\quad x=0$ δι'ὅλας τάς τιμάς z μεταξύ 1 καί L

Αἱ δύο πρῶται συνθῆκαι προκύπτουν ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι δέν ὑπάρχει ροή τοῦ ἀερίου διά τῶν δύο ἄκρων τοῦ δοχείου.

Ἡ διαφορική ἐξίσωσις (7.102) ἔχει ὡς λύσιν, συμφώνως πρός τήν ἐξίσωσιν (7.101):

$$x=(A\cos\mu z+B\sin\mu z)e^{-D\mu^2 t} \qquad (7.103)$$

ὅπου οἱ συντελεσταί A καί B θά προσδιορισθοῦν ἐκ τῶν ὁριακῶν συνθηκῶν.

Παραγωγίζοντες ταύτην ὡς πρός z λαμβάνομεν:

$$\frac{\partial x}{\partial z} = (-\mu A\sin\mu z+\mu B\cos\mu z)e^{-D\mu^2 t} \qquad (7.104)$$

Ὅταν $z=0$, τότε $\frac{\partial x}{\partial z}=0$, καί ἐφ'ὅσον $\sin 0=0$ καί $\cos 0=1$, προκύπτει ὅτι $B=0$.

Διά νά ἱκανοποιῆται ἡ ὁριακή συνθήκη (β), πρέπει, διά $B=0$ καί δι'ὅλας τάς τιμάς t, νά ἰσχύῃ:

$$-A\mu\sin\mu L\, e^{-D\mu^2 t}=0 \qquad (7.105)$$

ἤτοι $\sin\mu L=0$. Ἀλλά καί $\sin n\pi=0$.

῎Αρα $\mu L=n\pi$, ὅπου n=θετικός ἀκέραιος ἀριθμός περιλαμβάνομενου καί τοῦ μηδενός.

Συνεπῶς:

$$\mu = \frac{n\pi}{L} \quad (n=0,1,2,3\ldots) \qquad (7.106)$$

Θέτοντες διαδοχικῶς τάς τιμάς ταύτας είς τήν ἐξίσωσιν (7.103) λαμβάνομεν:

$$x=\alpha_o+A_1 \cos \frac{\pi z}{L} e^{-\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 Dt} + A_2 \cos \frac{2\pi z}{L} e^{-\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 Dt} +\ldots \qquad (7.107)$$

δοθέντος ὅτι ἐάν $x_o, x_1 \ldots$ εἶναι ἀνεξάρτητοι λύσεις τῆς ἐξισώσεως, θά εἶναι λύσις καί ἡ $x_o+x_1+x_2+\ldots$

᾽Εκ τῆς ὁριακῆς συνθήκης (γ), $x=x_o$ διά $t=0$ καί δι᾽ὅλας τάς τιμάς τοῦ z μεταξύ 0 καί l, ἔχομεν:

$$x_o= \alpha_o+ A_1 \cos \frac{\pi z}{L} + A_2 \cos \frac{2\pi z}{L} +\ldots+A_n \cos \frac{n\pi z}{L} \qquad (7.108)$$

Διά νά εὕρωμεν τούς συντελεστάς χρησιμοποιοῦμεν τάς ἐξισώσεις (7.72) καί (7.82) τῶν συντελεστῶν τῆς σειρᾶς Fourier, μέ ὅρια ἀπό 0 ἕως l καί ἀπό l ἕως L.

$$\alpha_o = \frac{1}{L}\int_0^L x\, dz = \frac{1}{L}\left(\int_0^l x_o dz + \int_l^L 0 dz\right) = \frac{x_o l}{L} \qquad (7.109)$$

$$A_n = \frac{2}{L}\int_0^L x \cos \frac{n\pi z}{L}\, dz = \frac{2x_o}{L}\int_0^l \cos \frac{n\pi z}{L}\, dz$$

$$= \frac{2x_o}{n\pi}\int_0^l \cos \frac{n\pi z}{L}\, d\left(\frac{n\pi z}{L}\right) = \frac{2x_o}{n\pi} \sin \frac{n\pi l}{L} \qquad (7.110),$$

῎Αρα ἡ ἐξίσωσις (7.107) γράφεται γενικῶς:

$$x = \frac{x_o l}{L} + \frac{2x_o}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi l}{L} \cos \frac{n\pi z}{L} e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt} \qquad (7.111)$$

᾽Εάν $l = \frac{1}{2}L$, $x_o= 1$ καί $x=x_1$, τότε:

$$x_1 = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n}\sin\frac{n\pi}{2}\cos\frac{n\pi z}{L}\; e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt} \qquad (7.112)$$

ὅπου n θετικός ἀριθμός ἀπό 1 ἕως ∞ .

Εἰς τά πειράματα μετρήσεως τοῦ συντελεστοῦ διαχύσεως D ἡ διάχυσις διακόπτεται μετά χρόνον t καί προσδιορίζεται εἰς τά δύο τμήματα 1 καί 2 τοῦ σχήματος (7.6), διά παρεμβολῆς διαφράγματος, ἡ περιεκτικότης ἑνός τῶν ἀερίων.

Ἐάν $(\bar{x}_1)_u$ εἶναι τό γραμμομοριακόν κλάσμα τοῦ πρώτου ἀερίου εἰς τό ἄνω τμῆμα καί $(\bar{x}_1)_1$ εἰς τό κατώτερον τμῆμα ἔχομεν:

$$(\bar{x}_1)_u = \frac{2}{L}\int_{L/2}^{L} x_1\,dz = \frac{2}{L}\left[\int_{L/2}^{L}\frac{1}{2}\,dz + \frac{2}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\sin\frac{n\pi}{2}\int_{L/2}^{L}\cos\frac{n\pi z}{L}\,dz\, e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt}\right]$$

$$= \frac{2}{L}\left[\frac{L}{4} + \frac{2}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\sin\frac{n\pi}{2}\cdot\frac{L}{n\pi}\left[\sin\frac{n\pi z}{L}\right]_{L/2}^{L} e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt}\right]$$

$$= \frac{1}{2} + \frac{4}{\pi L}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\sin\frac{n\pi}{2}\cdot\frac{L}{n\pi}\left(-\sin\frac{n\pi}{2}\right) e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt}$$

$$= \frac{1}{2} - \frac{4}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\sin^2\frac{n\pi}{2}\; e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt} \qquad (7.113)$$

Ὁμοίως ἔχομεν:

$$(\bar{x}_1)_1 = \frac{2}{L}\int_{0}^{L/2} x_1\,dz = \frac{1}{2} + \frac{4}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\sin^2\frac{n\pi}{2}\; e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt} \qquad (7.114)$$

Ἐφ'ὅσον ὅμως ἰσχύει ὅτι:

$$\sin^2\left(\frac{n\pi}{2}\right) = \begin{cases} 0, & \text{ἐάν n εἶναι ἄρτιος ἀριθμός} \\ 1, & \text{ἐάν n εἶναι περιττός ἀριθμός} \end{cases}$$

προκύπτει ἡ διαφορά συγκεντρώσεων·

$$f=(\bar{x}_1)_l-(\bar{x}_1)_u=\frac{8}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\sin^2\frac{n\pi}{2}\,e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt}$$

$$=\frac{8}{\pi^2}\left(e^{-a}+\frac{1}{9}e^{-9a}+\frac{1}{25}e^{-25a}+\ldots\right)\qquad(7.115)$$

ὅπου:

$$a=\frac{\pi^2 Dt}{L^2}$$

Εἰς $t=0$, τό ἐντός τῆς παρενθέσεως ἄθροισμα ἰσοῦται πρός $\frac{\pi^2}{8}$ καί ἄρα $f=1$. Μέ τήν πάροδον τοῦ χρόνου ὅλοι οἱ ὅροι τῆς παρενθέσεως, ἐκτός τοῦ πρώτου, καθίστανται ἀμελητέοι, καί τό f ἐλαττοῦται ἐκθετικῶς μετά τοῦ χρόνου.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (7.115), παραλείποντες ὅλους τούς ὅρους, ἐκτός τοῦ πρώτου, λαμβάνομεν:

$$f=\frac{8}{\pi^2}e^{-a}=\frac{8}{\pi^2}e^{-\frac{\pi^2 Dt}{L^2}}=ke^{-\frac{\pi^2 Dt}{L^2}}$$

εἴτε:

$$-\frac{\pi^2 Dt}{L^2}=\ln\frac{f}{k}$$

καί:

$$\frac{\partial D}{\partial f}=-\frac{L^2}{\pi^2 t}\,\frac{1}{f}\qquad(7.116)$$

Ἡ τιμή t, διά τήν ὁποίαν ἡ παράγωγος (7.116) καθίσταται ἐλαχίστη, εὑρίσκεται κατά τά γνωστά:

$$0=\frac{\partial^2 D}{\partial t\partial f}=\frac{L^2}{\pi^2}\left(\frac{1}{t}\,\frac{1}{f^2}\,\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{1}{t^2}\,\frac{1}{f}\right)$$

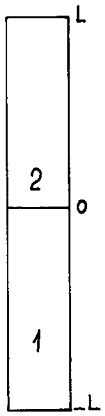
$$=\frac{L^2}{\pi^2 ft}\left(\frac{1}{f}\,\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{1}{t}\right)$$

$$=\frac{L^2}{\pi^2 ft}\left(-\frac{\pi^2 D}{L^2}+\frac{1}{t}\right)$$

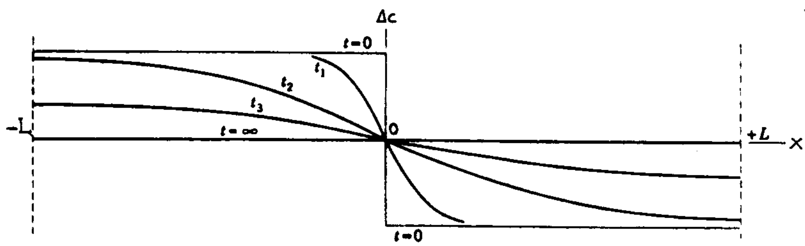
εἴτε:
$$t_{opt} = \frac{L^2}{\pi^2 D} \qquad (7.117)$$

Δηλαδή ὁ χρόνος t_{opt} κατά τόν ὁποῖον πρέπει νά διακόψωμεν τήν διάχυσιν, ὥστε νά ἔχωμεν ἀκριβέστερα ἀποτελέσματα εἰς τόν προσδιορισμόν τοῦ συντελεστοῦ διαχύσεως D, εἶναι ὁ παρεχόμενος ὑπό τῆς ἐξισώσεως (7.117).

Θεωρήσωμεν κυλινδρικόν δοχεῖον, μήκους 2L, ὁμοιομόρφου διατομῆς, περιέχον δύο ἀέρια 1 καί 2, χωριζόμενα διά διαφράγματος κατά τό σχῆμα (7.7α). Ἀμφότερα τά ἀέρια ἔχουν ἀρ-



Σχ.7.7α.



Σχ.7.7β.

χικήν συγκέντρωσιν c_o. Εἰς χρόνον t=0 ἀφαιρεῖται τό διάφραγμα καί ἀκολουθεῖ ἡ διάχυσις τούτων.

Ἐάν λάβωμεν τήν διαφοράν συγκεντρώσεων $c_1 - c_2 = \Delta c$, τότε ἡ σχέσις Fick, θεωρουμένου ὅτι $D_{12} = D_{21} = D$, γράφεται:

$$\left(\frac{\partial \Delta c}{\partial t}\right)_x = D\left(\frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2}\right)_t \qquad (7.118)$$

Λαμβάνοντες ὡς ἀρχήν τό μέσον τοῦ σωλῆνος γράφομεν τάς ὁριακάς συνθήκας:

α) $t = 0,\quad \Delta c = c_o \quad$ διά $\quad -L<x<0$

$\quad\quad\quad\quad \Delta c = -c_o \quad$ διά $\quad 0<x<L$

β) $t = \infty \quad \Delta c = 0 \quad$ διά $\quad -L<x<L$

γ) $t = t \quad \frac{\partial \Delta c}{\partial x} = 0 \quad$ διά $\quad x=\pm L$

Ἡ τελευταία συνθήκη προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι δέν ὑ - πάρχει ροή ἀερίου διά τῶν δύο ἄκρων τοῦ σωλῆνος.

Δοθέντος ὅτι εἰς χρόνον t=0, ἰσχύει ἡ ὁριακή συνθήκη (α), ἡ Δc δύναται ν'ἀναλυθῇ εἰς σειράν Fourier, ὡς τετραγωνικός παλμός πλάτους c_o καί μήκους κύματος 2L, εἰς τήν ὁποίαν ἐλλείπουν οἱ συνημιτονοειδεῖς ὅροι (περιττή συνάρτησις) καί ὁ συντελεστής a_o λόγῳ τῆς ἰσότητος τῶν ἐμβαδῶν ἑκατέρωθεν τοῦ ἄξονος x (σχ.7.7β).

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (7.101) διά t=0 ἔχομεν:

$$f(x)=\Delta c = A\cos\mu x+B\sin\mu x \tag{7.119}$$

Λόγῳ τῆς συνθήκης (γ) ἔχομεν:

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial x} = -\mu A\sin\mu L+\mu B\cos\mu L=0$$

καί:

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial x} = -\mu A\sin(-\mu L)+\mu B\cos(-\mu L)$$

$$= +\mu A\sin\mu L +\mu B\cos\mu L = 0$$

δεδομένου ὅτι $\cos(-x) = \cos x$.

Ἄρα $2\mu B\cos\mu L = 0$. Ἐφ'ὅσον $\cos n\frac{\pi}{2} = 0$

θά ἰσχύῃ $\mu L = n\frac{\pi}{2}$, ὅτε $\mu = \frac{n\pi}{2L}$ $(n=1,3,5..)$

Θέτοντες διαδοχικῶς τάς τιμάς ταύτας εἰς τήν ἐξίσωσιν (7.70) λαμβάνομεν:

$$\Delta c = B_1 \sin\frac{\pi}{2L}x + B_3\sin\frac{3\pi}{2L}x + B_5\sin\frac{5\pi}{2L}x +\ldots$$

Ἄρα ὁ τετραγωνικός παλμός περιέχει μόνον περιττούς ἁρμονικούς ὅρους.Διά νά εὕρωμεν τούς συντελεστάς B_n χρησιμοποιοῦ - μεν τήν ἐξίσωσιν (7.84) τῶν συντελεστῶν τῆς σειρᾶς Fourier μέ ὅρια -L ἕως 0 καί 0 ἕως L.

Ἄρα:

$$B_n = \frac{1}{L}\int_{-L}^{L} \Delta c \sin\frac{n\pi x}{2L} dx =$$

$$= \frac{1}{L}\int_{L}^{o} c_o \sin\frac{n\pi x}{2L} dx - \int_{o}^{L} c_o \sin\frac{n\pi x}{2L} dx$$

$$= -\frac{2c_o}{n\pi}\left[\left[\cos\frac{n\pi x}{2L}\right]_{-L}^{o} - \left[\cos\frac{n\pi x}{2L}\right]_{o}^{L}\right] = -\frac{4c_o}{n\pi} \qquad (7.120)$$

Ἐπομένως εὑρίσκομεν διά t=0:

$$\Delta c = -\frac{4c_o}{\pi}\left(\sin\frac{\pi}{2L}x + \frac{1}{3}\sin\frac{3\pi}{2L}x + \frac{1}{5}\sin\frac{5\pi}{2L}x + \dots\right) \qquad (7.121)$$

καί διά t>0:

$$\Delta c = -\frac{4c_o}{\pi}\cdot\left(\sin\frac{\pi}{2L}x\; e^{-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}} + \frac{1}{3}\sin\frac{3\pi}{2L}x\; e^{-\frac{9\pi^2 Dt}{4L^2}} + \dots\right) \qquad (7.122)$$

Ἡ μεταβολή τῆς Δc μετά τῶν x καί t παρίσταται ποιοτι - κῶς εἰς τό σχῆμα (7.7β).

Ὅταν ἡ συγκέντρωσις c_o ἐκφράζεται διά τοῦ ὁλοκληρώμα - τος Fourier (ἐξίσωσις 7.95):

$$c_o(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} c_o(\lambda)d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \cos k(\lambda - x)dk \qquad (7.123)$$

θά ἔχωμεν:

$$c = c(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} c_o(\lambda)d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \cos k(\lambda - x)e^{-k^2 Dt}\, dk \qquad (7.124)$$

ὅπου λ μεταβλητή τῆς ὁλοκληρώσεως.

Δι'ἀντικαταστάσεως εἰς τήν ἀνωτέρω σχέσιν τῆς ἑκάστοτε μορφῆς τῆς c_o ἐπιτυγχάνομεν εἰδικάς λύσεις ὑπό ὡρισμένας ὁ- ριακάς συνθήκας.

Θεωρήσωμεν ὅτι ἀρχικῶς ἡ διαχεομένη, κατά τήν μίαν διάστασιν, οὐσία εἶναι συγκεντρωμένη εἰς λίαν μικρόν ὄγκον ἐντός σωλῆνος ἀπείρου μήκους καί διατομῆς ἴσης πρός τήν μονάδα. Ἡ οὐσία δύναται νά διαχυθῇ ἐκ τῆς περιοχῆς τῆς μεγαλυτέρας συγκεντρώσεως πρός ἀμφοτέρας τάς κατευθύνσεις τοῦ ἄξονος x (μονοδιάστατος διάχυσις). Ἔστω x ἡ ἀπόστασις οὐσίας ἀπό τήν ἀρχήν τοῦ ἄξονος x εἰς χρόνον t καί λ ἡ τιμή τῆς x εἰς χρόνον μηδέν. Θεωροῦμεν ὅτι ἡ διαχεομένη οὐσία εἶναι ἀρχικῶς συγκεντρωμένη μεταξύ δύο παραλλήλων ἐπιπέδων ἡ μεταξύ τῶν ὁποίων ἀπόστασις εἶναι 2δλ. Εἰς τήν περίπτωσιν ταύτην ἰσχύουν:

$$c_o = 0 \quad , \text{διά } |\lambda| > |\delta\lambda| \tag{7.125}$$

καί:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} c_o d\lambda = \int_{-\delta\lambda}^{+\delta\lambda} c_o d\lambda = S \tag{7.126}$$

ὅπου S ἡ ὁλική ποσότης τῆς οὐσίας.

Δεδομένου ὅτι:

$$\cos(x \mp y) = \cos x \cos y \pm \sin x \sin y \tag{7.127}$$

ἡ ἐξίσωσις (7.124) γράφεται:

$$c = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \cos kx \, e^{-k^2Dt} dk \int_{-\infty}^{+\infty} c_o(\lambda)\cos k\lambda d\lambda +$$

$$+ \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \sin kx \, e^{-k^2Dt} dk \int_{-\infty}^{+\infty} c_o(\lambda)\sin k\lambda d\lambda \tag{7.128}$$

Ἀλλά:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} c_o(\lambda)\sin k\lambda d\lambda = \int_{-\delta\lambda}^{+\delta\lambda} c_o \sin k\lambda d\lambda = \left[-\frac{c_o}{k}\cos k\lambda\right]_{-\delta\lambda}^{+\delta\lambda}$$

$$= -\frac{c_o}{k}\left[\cos k\delta\lambda - \cos(-k\delta\lambda)\right] = 0 \tag{7.129}$$

Ὁμοίως:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} c_o(\lambda)\cos k\lambda d\lambda = \int_{-\delta\lambda}^{+\delta\lambda} c_o \cos k\lambda d\lambda = \frac{c_o}{k}\Big[\sin k\lambda\Big]_{-\delta\lambda}^{+\delta\lambda}$$

$$= \frac{c_o}{k}\Big[\sin k\delta\lambda - \sin(-k\delta\lambda)\Big]$$

$$= c_o\delta\lambda\left[\frac{\sin k\delta\lambda}{k\delta\lambda} + \frac{\sin k\delta\lambda}{k\delta\lambda}\right] = 2c_o\delta\lambda = S \qquad (7.130)$$

δοθέντος ὅτι:

$$\frac{\sin k\delta\lambda}{k\delta\lambda} = 1$$
$$k\delta\lambda \to 0$$

Ἐπομένως:

$$c = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \cos kx\ e^{-k^2Dt}dk \int_{-\infty}^{+\infty} c_o(\lambda)\cos k\lambda d\lambda$$

$$= \frac{S}{\pi}\int_{o}^{\infty} \cos kx\ e^{-k^2Dt}dk \qquad (7.131)$$

καθ'ὅσον:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cos kx dk = 2\int_{o}^{\infty} \cos kx dk \qquad (7.132)$$

Θέτοντες:

$$U = \int_{o}^{\infty} \cos kx\ e^{-k^2Dt}dk \qquad (7.133)$$

διά παραγωγίσεως ὡς πρός x λαμβάνομεν:

$$\frac{dU}{dx} = -\int_{o}^{\infty} k\sin kx\ e^{-k^2Dt}dk \qquad (7.134)$$

Δι'ὁλοκληρώσεως κατά μέρη εὑρίσκομεν:

$$\frac{dU}{dx} = \left[\frac{1}{2Dt}\ e^{-k^2Dt}\sin kx\right]_{o}^{\infty} - \int_{o}^{\infty}\frac{x}{2Dt}\cos kx\ e^{-k^2Dt}dk \qquad (7.135)$$

Ὁ πρῶτος ὅρος μηδενίζεται εἰς ἀμφότερα τά ὅρια καί ἐπομένως, βάσει καί τῆς ἐξισώσεως (7.133), λαμβάνομεν:

$$\frac{dU}{dx} = -\int_0^{\infty} \frac{x}{2Dt} \cos kx \; e^{-k^2Dt} dk = -\frac{x}{2Dt} U \tag{7.136}$$

"Αρα:

$$\frac{dU}{U} = -\frac{x}{2Dt} dx \tag{7.137}$$

καί:

$$\ln U = -\frac{x^2}{4Dt} + \ln B \tag{7.138}$$

ὅπου $\ln B$ ἡ σταθερά τῆς ὁλοκληρώσεως.
'Εντεῦθεν:

$$U = B\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \tag{7.139}$$

Διά νά προσδιορίσωμεν τήν σταθεράν B θέτομεν $x=0$ εἰς τάς ἐξισώσεις (7.133) καί (7.139), ὅτε προκύπτει:

$$B = U_o = \int_0^{\infty} e^{-k^2 Dt} dk \tag{7.140}$$

βάσει δέ τοῦ πίνακος (4.1), λαμβάνομεν:

$$B = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{Dt}} \tag{7.141}$$

'Επομένως ἡ ἐξίσωσις (7.139) γράφεται:

$$U = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{Dt}}\; e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \tag{7.142}$$

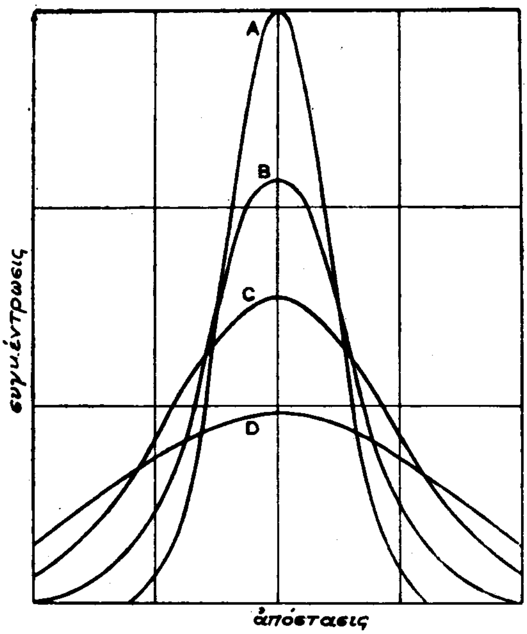
'Αντικαθιστῶντες τήν τιμήν ταύτην εἰς τήν ἐξίσωσιν (7.131) καταλήγομεν:

$$c = \frac{S}{\pi} U = \frac{S}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi}{Dt}}\; e^{-\frac{x^2}{4Dt}} = \frac{S}{2\sqrt{\pi Dt}}\; e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \tag{7.143}$$

'Η ἐξίσωσις (7.143) ἀποτελεῖ τήν λύσιν τοῦ προβλήματος τῆς διαχύσεως εἰς τό ὡς ἄνω παράδειγμα. Γενικῶς εἰς οἱανδήποτε χρονικήν στιγμήν ἡ κατανομή τῆς διαχεομένης οὐσίας εἶναι τῆς μορφῆς :

$$c = Ae^{-\alpha x^2} \tag{7.144}$$

Δηλαδή ἡ διαχεομένη οὐσία ἀκολουθεῖ τήν καμπύλην σφάλματος Gauss, σχ. (7.8). Μέ τήν πάροδον τοῦ χρόνου τό α εἰς τήν ἐξίσωσιν (7.144) ἐλαττοῦται, ἤτοι ὁ κώδων διευρύνεται.



Σχ.7.8.

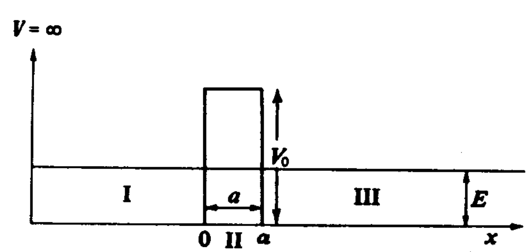
* * *

8. ΦΡΑΓΜΑΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ - ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΑΙ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

8. 1. Διαπερατότης φράγματος δυναμικοῦ (φαινόμενον σήραγγος)

Εἰς τό κεφάλαιον (5.9) εἴδομεν τήν περίπτωσιν σωματίου κινουμένου ἐντός μονοδιαστάτου δοχείου. Τό σωμάτιον δέν ἠδύνατο νά ἐκφύγῃ τοῦ δοχείου τούτου καθ'ὅσον εἰς τά τοιχώματα εἴχομεν $V(x)=\infty$. Θεωρήσωμεν ἤδη ἀνάλογον, ἀλλά λίαν ἐνδιαφέρον πρόβλημα.

Ἔστω ὅτι τό φράγμα τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας εἰς τό ἀριστερόν ἄκρον εἶναι ἄπειρον, καί πεπερασμένον, ἴσον πρός V_0, εἰς τό δεξιόν ἄκρον, σχῆμα (8.1). Θεωροῦμεν ὅτι ἡ δυναμική ἐνέργεια εἶναι μηδενική ἐντός τοῦ δοχείου. Ἐπί πλέον, ἄς δεχθῶμεν ὅτι τό φράγμα τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας μέ πεπερασμένην τιμήν V_0 ἔχει δεδομένον πάχος a ($x=0$ εἰς τό ἀριστερόν ἄκρον αὐτοῦ καί $x=a$ εἰς τό δεξιόν ἄκρον). Μετά τό φράγμα ἡ δυναμική ἐνέργεια καθίσταται πάλιν μηδενική. Διακρίνομεν οὕτω εἰς τό σχῆμα (8.1) τάς περιοχάς I, II, III.



Σχ. 8.1.

Τό σύστημα θεωρεῖται συντηρητικόν καί ἡ ὁλική ἐνέργεια τοῦ σωματίου εἶναι σταθερά ἴση πρός E. Συμφώνως πρός τήν κλασσικήν μηχανικήν, ἐάν $E<V_0$ τό σωμάτιον δέν ἔχει ἐπαρκῆ ἐνέργειαν διά

νά διαφύγη έκ τοῦ δοχείου (περιοχή I) καί ἄρα ἡ πιθανότης νά εὑρεθῆ τοῦτο είς τήν περιοχήν III εἶναι μηδενική.

Κβαντομηχανικῶς ἐφ'ὅσον τό ὕψος τοῦ φράγματος δέν εἶναι ἄπειρον καί τό εὖρος ἀπείρως μεγάλο, ὑπάρχει πάντοτε πεπερασμένη πιθανότης διαπερατότητος τοῦ φράγματος. Τό φαινόμενον τοῦτο καλεῖται φαινόμενον σήραγγος.

'Η ἐξίσωσις Schrödinger εἶναι

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=\frac{2m}{\hbar^2}(V-E)\psi$$

Διά τήν περιοχήν I, ὅπου V=0, ἡ ἐξίσωσις γράφεται

$$\frac{d\psi_I}{dx^2}= -k_1^2\psi_I \qquad \text{(περιοχή I)}$$

μέ

$$k_1^2 =\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{8.1}$$

Διά τήν περιοχήν II, ὅπου $V=V_0$ ἡ ἐξίσωσις Schrödinger γράφεται:

$$\frac{d\psi_{II}^2}{dx^2}= k_2^2\psi_{II} \qquad \text{(περιοχή II)}$$

ὅπου

$$k_2^2 =\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-E) \tag{8.2}$$

Είς τήν περιοχήν III, ἐφ'ὅσον V=0, ἡ ἐξίσωσις Schrödinger εἶναι ὁμοία τῆς τοιαύτης τῆς περιοχῆς I, ἤτοι:

$$\frac{d\,\psi_{III}}{dx^2}= -k_1^2\psi_{III} \qquad \text{(περιοχή III)}$$

'Αποδεκταί λύσεις τῆς ἐξισώσεως Schrödinger δι'ἑκάστην περιοχήν εὑρισκόμεναι εὐκόλως δι'ἀντικαταστάσεως, εἶναι

$$\psi_I = Ae^{ik_1x}+Be^{-ik_1x} \tag{8.3}$$

ὅπου ὁ πρῶτος ὅρος εἶναι ἡ κυματοσυνάρτησις διά τό σωμάτιον κινούμενον κατά τήν διεύθυνσιν +x, ὁ δέ δεύτερος ὅρος εἶναι ἡ κυματοσυνάρτησις διά τό σωμάτιον κινούμενον κατά τήν διεύθυνσιν -x.
'Ομοίως ἔχομεν:

$$\psi_{II} = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x} \qquad 0<x<\alpha \qquad (8.4)$$

$$\psi_{III} = Fe^{ik_1x} \qquad \alpha<x<\infty \qquad (8.5)$$

Εἰς τήν ἐξίσωσιν (8.5) δέν ἔχομεν ἀρνητικόν ἐκθετικόν ὅρον, καθ' ὅσον ἐδέχθημεν ὅτι ἔχομεν κίνησιν τοῦ σωματίου ἀπό τοῦ φράγματος εἰς τό ἄπειρον, ἤτοι δέν ἔχομεν ἀνακλώμενον κῦμα.

Τό πρόβλημα συνίσταται ἤδη εἰς τόν προσδιορισμόν τῶν σταθερῶν A,B,C,D,F βάσει τῶν ὁριακῶν συνθηκῶν. 'Εφ'ὅσον ἡ ψ, καί ἡ $\frac{d\psi}{dx}$, πρέπει νά εἶναι συνεχής διά x=0 καί x=α θά ἔχωμεν:

$$\begin{array}{l} \psi_I = \psi_{II} \\ \dfrac{d\psi_I}{dx} = \dfrac{d\psi_{II}}{dx} \end{array} \quad \text{διά } x=0, \quad \text{καί} \quad \begin{array}{l} \psi_{II} = \psi_{III} \\ \dfrac{d\psi_{II}}{dx} = \dfrac{d\psi_{III}}{dx} \end{array} \quad \text{διά } x=\alpha \qquad (8.6)$$

Διά νά ἐκφράσωμεν τήν πιθανότητα διαπερατότητος τοῦ σωματίου διά τοῦ φράγματος ὁρίζομεν τόν συντελεστήν διαπερατότητος τοῦ φράγματος Γ ὡς:

$$\Gamma = \frac{|Fe^{ik_1\alpha}|^2}{|Ae^{ik_1\alpha}|^2} = \frac{|F|^2}{|A|^2} \qquad (8.7)$$

Διά σύστημα τό ὁποῖον περιέχει πολλά σωμάτια, ὁ συντελεστής διαπερατότητος τοῦ φράγματος ἐκφράζει τό ποσοστόν τῶν σωματίων, τά ὁποῖα διαπεροῦν τό φράγμα καί ἐκφεύγουν εἰς τήν περιοχήν III.

Διά νά δείξωμεν ὅτι εἶναι δυνατή ἡ διαπερατότης τοῦ φράγματος πρέπει νά δείξωμεν ὅτι $\Gamma>0$. 'Εκ τῶν ἐξισώσεων (8.3),(8.4), (8.5) καί (8.6) λαμβάνομεν

$$B = \frac{Fe^{ik_1\alpha}}{2ik_1k_2}(k_2^2+k_1^2)\sinh k_2\alpha \qquad (8.8)$$

$$C = \frac{F(k_2+ik_1)}{2k_2}\, e^{(ik_1-k_2)\alpha} \qquad (8.9)$$

$$D = \frac{F(k_2-ik_1)}{2k_2}\, e^{(ik_1+k_2)\alpha} \qquad (8.10)$$

καί

$$A = \frac{Fe^{ik_1\alpha}}{4ik_1k_2}\left[2ik_1k_2(e^{k_2\alpha}+e^{-k_2\alpha})+(k_1^2-k_2^2)(e^{k_2\alpha}-e^{-k_2\alpha})\right] \qquad (8.11)$$

Πολλαπλασιάζοντες εκάστην πλευράν τῆς ἐξισώσεως (8.11) ἐπί τήν ἀντίστοιχον συζυγῆ μιγαδικήν λαμβάνομεν

$$|A|^2 = |F|^2\left[\frac{(e^{k_2\alpha}+e^{-k_2\alpha})^2}{4} + \frac{(k_1^2-k_2^2)^2}{16k_1^2k_2^2}\left(e^{k_2\alpha}-e^{-k_2\alpha}\right)^2\right] \qquad (8.12)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ὁ συντελεστής διαπερατότητος Γ τείνει πρός τό μηδέν ὅταν $k_2\alpha$ γίνεται ἄπειρον. 'Εάν $k_2\alpha \gg 1$, ἤτοι τό φράγμα ἔχει μικράν διαπερατότητα, τότε $e^{-k_2\alpha}$ εἶναι λίαν μικρόν ἔναντι τοῦ $e^{k_2\alpha}$, καί ὁ πρῶτος ὅρος τοῦ δευτέρου μέρους τῆς ἐξισώσεως (8.12) καθίσταται $e^{2k_2\alpha}/4$. Ἄρα ἐκ τῆς (8.12) λαμβάνομεν:

$$\Gamma = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{16k_1^2k_2^2}{(k_1^2+k_2^2)^2}\,e^{-2k_2\alpha} \qquad (8.13)$$

'Επειδή $\quad k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \qquad k_2^2 = \frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}$

ἕπεται

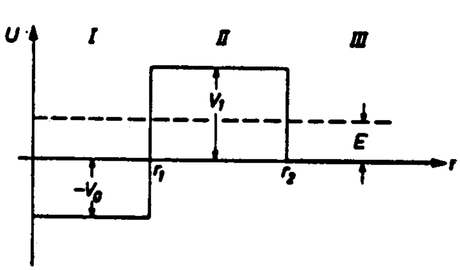
$$\Gamma = 16\frac{E(V_0-E)}{V_0^2}\,e^{-\frac{2\alpha}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}} \qquad (8.14)$$

'Εκ τῆς ἐξ. (8.14)

$$\Gamma = 16\frac{E(V_0-E)}{V_0^2}\,e^{-2k_2\alpha}$$

ὅπου $k_2^2 = \frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}$, προκύπτει ὅτι διά, $\alpha \to \infty$ ἤ $V_0 - E \to \infty$, $\Gamma \to 0$ καί τό φράγμα εἶναι ἀπολύτως ἀδιαπέραστον, ἥτις εἶναι ἡ περίπτωσις σωματίου κινουμένου ἐντός δοχείου.

Εἰς τήν περίπτωσιν φράγματος δυναμικοῦ τοῦ σχήματος (8.2)



Σχ. 8.2.

Έχομεν:

Περιοχή I, $\psi_{I} = Ae^{ik_1r} + Be^{-ik_1r}$, $k_1 = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar}$ (8.15)

Περιοχή II, $\psi_{II} = Ce^{k_2r} + De^{-k_2r}$, $k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_1-E)}}{\hbar}$ (8.16)

Περιοχή III, $\psi_{III} = Fe^{ik_3r}$, $k_3 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ (8.17)

Βάσει τῶν προηγουμένων ἔχομεν:

$$Ae^{ik_1r_1} + Be^{-ik_1r_1} = Ce^{k_2r_1} + De^{-k_2r_1} \tag{8.18}$$

$$\frac{ik_1}{k_2}\left(Ae^{ik_1r_1} - Be^{-ik_1r_1}\right) = Ce^{k_2r_1} - De^{-k_2r_1} \tag{8.19}$$

$$Ce^{k_2r_2} + De^{-k_2r_2} = Fe^{ik_3r_2} \tag{8.20}$$

$$Ce^{k_2r_2} - De^{-k_2r_2} = \frac{ik_3}{k_2} Fe^{ik_3r_2} \tag{8.21}$$

Ἐργαζόμενοι ὡς εἰς τήν προηγουμένην περίπτωσιν, θέτοντες $\Delta = r_2 - r_1$, $a = 1 + \frac{ik_1}{k_2}$, $\gamma = 1 + \frac{ik_3}{k_2}$, καί θεωροῦντες ὅτι $k_2\Delta \gg 1$ λαμβάνομεν:

$$\Gamma = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{16\left[(V_1-E)(V_0+E)\right]}{V_1(V_0+V_1)}\ e^{-2k_2\Delta} \tag{8.22}$$

Θέτοντες $V_0=0$ καταλήγομεν, ὡς ἀναμένεται ἄλλωστε, εἰς τήν ἐξίσωσιν (8.14).

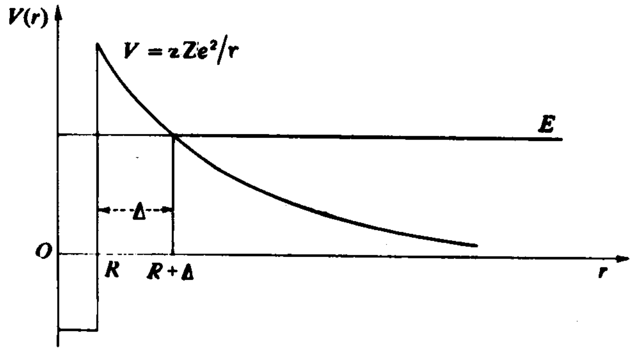
Διά τετραγωνικόν φρέαρ δυναμικοῦ ἀκτῖνος R καί μεταβλητόν δυναμικόν Coulomb $V(r) = \frac{Zze^2}{r}$ $(r > R)$ (Σχ. 8.3) ἔχομεν:

$$\Gamma \simeq \exp\left(-\frac{2\sqrt{2M}}{\hbar}\int_R^{R+\Delta}\sqrt{V(r)-E}\,dr\right) \tag{8.23}$$

Ἐάν

$$I = \int_R^{R+\Delta} \frac{2\sqrt{2M}}{\hbar}\sqrt{\left(\frac{Zze^2}{r} - E\right)}\,dr \tag{8.24}$$

θέτοντες $E = \frac{Zze^2}{R+\Delta}$, καί $\rho = \frac{E}{Zze^2}\,r = \frac{r}{R+\Delta}$ λαμβάνομεν



Σχ. 8.3.

$$I = \frac{2\sqrt{2ME}}{\hbar}\,\frac{Zze^2}{E}\int_{R/R+\Delta}^{1}\sqrt{\left(\frac{1}{\rho}-1\right)}d\rho \qquad 0\leqslant\rho\leqslant 1 \tag{8.25}$$

Δι'ὁλοκληρώσεως προκύπτει:

$$I = \frac{Zze^2}{\hbar}\,2\sqrt{\frac{2M}{E}}\left[\sqrt{\rho(1-\rho)}-\arccos\sqrt{\rho}\right]_{R/R+\Delta}^{1} \tag{8.26}$$

Τό ἄνω ὅριον εἶναι μηδέν καί ἄρα

$$I = \frac{Zze^2}{\hbar}\,2\sqrt{\frac{2M}{E}}\left[-\sqrt{\frac{R}{R+\Delta}\left(1-\frac{R}{R+\Delta}\right)}+\arccos\sqrt{\frac{R}{R+\Delta}}\right] \tag{8.27}$$

Συνεπῶς

$$\Gamma \simeq \exp\left[-\frac{Zze^2}{\hbar}\,2\sqrt{\frac{2M}{E}}\left[-\left(\frac{R}{R+\Delta}\right)^{1/2}\left(1-\frac{R}{R+\Delta}\right)^{1/2}+\arccos\left(\frac{R}{R+\Delta}\right)^{1/2}\right]\right] \tag{8.28}$$

'Επειδή τό δυναμικόν Coulomb διά μικράς ἐνεργείας τῶν σωματίων πίπτει βραδέως, δυνάμεθα νά θέσωμεν $\Delta \gg R$

ὅτε

$$\arccos\sqrt{\frac{R}{R+\Delta}} \simeq \frac{\pi}{2}, \qquad \sqrt{\frac{R}{R+\Delta}\left(1-\frac{R}{R+\Delta}\right)} \ll \frac{\pi}{2}$$

καί ἄρα

$$I \simeq \frac{Zze^2}{\hbar}\,\frac{\pi}{2}\,2\sqrt{\frac{2M}{E}} \simeq Zza\frac{\pi}{2}\,2\sqrt{\frac{2Mc^2}{E}} \tag{8.29}$$

ὅπου $a=\frac{e^2}{\hbar c}=\frac{1}{137}$ (σταθερά λεπτῆς ὑφῆς).

Εἰς τήν μή ρελατιβιστικήν περίπτωσιν ἔχομεν $E=\frac{1}{2}Mv^2$ καί ἄρα διά μικράς ἐνεργείας φορτισμένα σωμάτια θά ἔχωμεν

$$\Gamma \simeq \exp\left(-Zza2\pi\frac{c}{v}\right) \qquad \text{(παράγων Gamow)}$$

ἤτοι ἡ πιθανότης διαπερατότητος τοῦ φράγματος ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς σχετικῆς ταχύτητος τοῦ σωματίου.

Μέ τό φαινόμενον σήραγγος συνδέονται πολλά φαινόμενα. Ἡ ἐκπομπή α-σωματίων ἀπό ραδιενεργούς πυρῆνας ἐξηγεῖται μέ τό φαινόμενον σήραγγος.

Χημικαί κινητικαί διεργασίαι παρίστανται διά ἐνεργειακῶν φραγμάτων μεταξύ ἀντιδρώντων καί προϊόντων.

Ἡ πιθανότης διαβάσεως τοῦ φράγματος αὐξάνει ὅσον ἐλαττοῦται ἡ μᾶζα, ἤ ὅσον τό πάχος καί τό ὕψος τοῦ φράγματος ἐλαττοῦνται. Ὡς ἐκ τούτου ἔχει σημασίαν εἰς φαινόμενα μεταφορᾶς ἠλεκτρονίων. Διά τήν μεταφοράν ἰόντων ἐν διαλύματι τό φαινόμενον τῆς σήραγγος ἔχει μικράν σημασίαν διότι ἡ μᾶζα ἑνός τυπικοῦ ἰόντος εἶναι 10^5 φοράς μεγαλυτέρα τῆς μάζης ἑνός ἠλεκτρονίου.

Ἐπίσης εἰς θερμικάς διασπάσεις αἱ ὁποῖαι περιλαμβάνουν ἄτομα H ἤ D τό φαινόμενον σήραγγος ἔχει σημασίαν. Ἐάν ἀντικατασταθῇ τό H ἀπό D, ὁ λόγος μάζης $\sqrt{2}$ ὑπεισέρχεται εἰς τήν σταθεράν k_2 καί συνεπῶς ἔχομεν ἰσοτοπικήν ἐπίδρασιν. Εἰς κύκλωμα δύο συρμάτων τά ὁποῖα καλύπτονται ἀπό μονωτικήν στιβάδα ὀξειδίου τά ἠλεκτρόνια δύνανται νά διέλθουν τοῦ φράγματος, λόγῳ τοῦ φαινομένου σήραγγος.

8.2. Τό θεώρημα Virial κυματομηχανικῶς

Θεωρήσωμεν κατ'ἀρχήν τήν ἀνεξάρτητον τοῦ χρόνου κυματικήν ἐξίσωσιν Schrödinger διά σύστημα N σωματίων

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial q_i^2}+(U-E)\psi = 0 \qquad (8.30)$$

ὅπου $\psi=\psi(q)$ εἶναι συνάρτησις τῶν συντεταγμένων τοῦ συστήματος.

'Εάν δράση ὁ τελεστής $q_j\psi^*\frac{\partial}{\partial q_j}$ ἐπί τῆς ἐξισώσεως προκύπτει:

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}q_j\psi^*\frac{\partial^3\psi}{\partial q_i^2\partial q_j}+q_j\psi^*\frac{\partial U}{\partial q_j}\psi+q_j\psi^*(U-E)\frac{\partial\psi}{\partial q_j}=0 \quad (8.31)$$

Διά πολλαπλασιασμοῦ, ἐξ ἄλλου, τῆς συζυγοῦς μιγαδικῆς τῆς (8.30) ἐπί $q_j\frac{\partial\psi}{\partial q_j}$ θά ἔχωμεν:

$$q_j\psi^*(U-E)\frac{\partial\psi}{\partial q_j}=\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}q_j\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\,\frac{\partial^2\psi^*}{\partial q_i^2} \quad (8.32)$$

Θέτομεν αὐτήν εἰς τήν ἐξίσωσιν (8.31) καί ἀθροίζοντες δι' ὅλας τάς συντεταγμένας j λαμβάνομεν:

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\sum_j q_j\left(\psi^*\frac{\partial^3\psi}{\partial q_i^2\partial q_j}-\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\,\frac{\partial^2\psi^*}{\partial q_i^2}\right)+\psi^*\left(\sum_j q_j\frac{\partial U}{\partial q_j}\right)\psi=0 \quad (8.33)$$

'Αλλά ἐφ'ὅσον ἰσχύει:

$$\psi^{*2}\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{1}{\psi^*}\sum_j q_j\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\right)=\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial q_i}+\sum_j q_j\left(\psi^*\frac{\partial^2\psi}{\partial q_i\partial q_j}-\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\,\frac{\partial\psi^*}{\partial q_i}\right) \quad (8.34)$$

διά παραγωγίσεως προκύπτει:

$$\sum_j q_j\left(\psi^*\frac{\partial^3\psi}{\partial q_i^2\partial q_j}-\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\,\frac{\partial^2\psi^*}{\partial q_i^2}\right)=$$

$$=-2\psi^*\frac{\partial^2\psi}{\partial q_i^2}+\frac{\partial}{\partial q_i}\left[\psi^{*2}\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{1}{\psi^*}\sum_j q_j\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\right)\right] \quad (8.35)$$

Δι'ὁλοκληρώσεως ἀπό $q_i=-\infty$ ἕως $q_i=+\infty$ προκύπτει:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\sum_j q_j\left(\psi^*\frac{\partial^3\psi}{\partial q_i^2\partial q_j}-\frac{\partial^2\psi^*}{\partial q_i^2}\,\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\right)dq_i=$$

$$=-2\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\frac{\partial^2\psi}{\partial q_i^2}dq_i+\left[\psi^{*2}\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{1}{\psi^*}\sum_j q_j\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\right)\right]_{-\infty}^{+\infty}$$

Εἰς κλειστόν σύστημα ὁ ὅρος εἰς τήν ἀγκύλην μηδενίζεται εἰς τά δύο ὅρια. Θέτομεν τήν προηγουμένην σχέσιν εἰς τήν (8.33) καί δι' ὁλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

$$\int \psi^* \left(\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) \psi dq = \frac{1}{2} \int \psi^* \left(\sum_j q_j \frac{\partial U}{\partial q_j} \right) \psi dq \qquad (8.36)$$

Ἡ ἐξίσωσις (8.36) ἀποτελεῖ τό θεώρημα Virial κυματομηχανικῶς. Ἐφ'ὅσον

$$\hat{E}_k = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \qquad (8.37)$$

εἶναι ὁ τελεστής τῆς E_k, ἡ ἀριστερά πλευρά τῆς ἐξ. (8.36) παριστᾶ τήν μέσην τιμήν τῆς κινητικῆς ἐνεργείας

$$\bar{E}_k = \sum_i \overline{\left(\frac{p_i^2}{2m_i} \right)}$$

Ὁρίζομεν τόν τελεστήν Virial διά τῆς σχέσεως

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_i q_i \frac{\partial U}{\partial q_i} \qquad (8.38)$$

καί ἑπομένως ἡ δεξιά πλευρά τῆς ἐξ. (8.36) παριστᾶ τήν μέσην τιμήν τῆς παραστάσεως Virial $\bar{V} = \frac{1}{2} \sum_i \overline{q_i \frac{\partial U}{\partial q_i}}$, δηλαδή τό ἀποτέλεσμα συμπίπτει μέ τήν ἐξίσωσιν (2.74) εἰς κλασσικόν σύστημα. Ἐφ'ὅσον ἔχομεν

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_i p_i \frac{\partial E}{\partial p_i}$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i q_i \frac{\partial E}{\partial q_i}$$

ἡ φυσική σημασία τῆς παραστάσεως Virial προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ $-\frac{\partial E}{\partial q_i}$ παριστᾶ τήν συνιστῶσαν τῆς γενικευμένης δυνάμεως ὡς ἤδη ἀνεφέρθη εἰς τό κεφάλαιον 2.7 ἐξ. (2.82).

Ἐάν λάβωμεν ὑπ'ὄψιν τήν περιλαμβάνουσαν τόν χρόνον κυματικήν ἐξίσωσιν Schrödinger βάσει τῆς ἐξ. (5.31) θά ἔχωμεν:

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_i^2} + U\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \qquad (8.39)$$

Ἐργαζόμενοι καθ᾽ὅμοιον, ὡς προηγουμένως, τρόπον λαμβάνομεν:

$$\int \psi^* \left(\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial q_i^2}\right)\psi dq - \frac{1}{2}\int \psi^* \left(\sum_j q_j \frac{\partial U}{\partial q_j}\right)\psi dq =$$

$$= -\frac{1}{2} i\hbar \sum_j \int q_j \left(\psi^* \frac{\partial}{\partial q_j}\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial q_j}\frac{\partial \psi^*}{\partial t}\right) dq \qquad (8.40)$$

Ἀλλά γνωρίζομεν ἤδη ὅτι ὁ πρῶτος ὅρος παριστᾶ τήν μέσην τιμήν τῆς κινητικῆς ἐνεργείας $\bar{E}_k$, ὁ δεύτερος τήν μέσην τιμήν τοῦ Virial καί ὁ ὅρος εἰς τήν δεξιάν πλευράν τῆς ἐξισώσεως σχετίζεται μέ τήν μέσην τιμήν $\sum \overline{(q_j p_j)}$ καθ᾽ὅσον,

$$\frac{d}{dt}\sum_j \overline{(q_j p_j)} \equiv \frac{d}{dt}\sum_j \int \psi^* - \left(i\hbar q_j \frac{\partial}{\partial q_j}\right)\psi dq$$

$$= -i\hbar \sum_j \int q_j \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial t}\frac{\partial \psi}{\partial q_j} + \psi^* \frac{\partial}{\partial q_j}\frac{\partial \psi}{\partial t}\right] dq \qquad (8.41)$$

Ἄρα δυνάμεθα νά γράφωμεν τήν ἐξίσωσιν (8.40) συναρτήσει τῶν μέσων τιμῶν

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2}\sum_j \overline{\left(q_j \frac{\partial U}{\partial q_j}\right)} + \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\sum_j \overline{(q_j p_j)} \qquad (8.42)$$

Ὁ τελευταῖος ὅρος τῆς ἐξ. (8.42) εἶναι μηδέν εἰς συστήματα εὑρισκόμενα εἰς στάσιμον κατάστασιν. Τό ἀποτέλεσμα εἶναι ἀνάλογον πρός τήν ἐξ. (2.72) διά κλασσικόν σύστημα.

Ἄς λάβωμεν π.χ. τήν πίεσιν τήν ὑπολογισθεῖσαν διά τοῦ θεωρήματος Virial καί τήν πίεσιν τήν ὑπολογιζομένην ἐκ τῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ ἑνός κανονικοῦ συνόλου

$$Q = \sum_j e^{-E_j/kT}$$

Γνωρίζομεν ἤδη ἐκ τῆς στατιστικῆς ὅτι

$$P = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{Q}\sum_j e^{-E_j/kT}\left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_T \qquad (8.43)$$

Ἐφ᾽ὅσον ἔχομεν ἐξάρτησιν τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν ἐκ τοῦ ὄγκου, πρέπει νά παραγωγήσωμεν τήν ἀνεξάρτητον τοῦ χρόνου ἐξίσωσιν Schrödinger ὡς πρός τόν ὄγκον. Πρός τοῦτο ἐκφράζονται ὅλαι αἱ συντεταγμέναι εἰς μονάδας $V^{1/3}$. Ἔχομεν

$$\frac{\partial\hat{H}}{\partial V}\psi_j+\hat{H}\frac{\partial\psi_j}{\partial V}=\frac{\partial E_j}{\partial V}\psi_j+E_j\frac{\partial\psi_j}{\partial V} \tag{8.44}$$

Διά πολλαπλασιασμοῦ ἐπί ψ_j^* καί ὁλοκληρώσεως ὡς πρός ὅλας τάς συντεταγμένας q εὑρίσκομεν

$$\frac{\partial E_j}{\partial V}=\int\psi_j^*\frac{\partial\hat{H}}{\partial V}\psi_j\partial q+\int\psi_j^*(\hat{H}-E_j)\frac{\partial\psi_j}{\partial V}dq \tag{8.45}$$

Ὁ τελευταῖος ὅρος τῆς ἐξισώσεως (8.45) ἀποδεικνύεται ὅτι εἶναι μηδέν. Ὁ πρῶτος ὅρος τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξισώσεως (8.45) κατά τά γνωστά, μᾶς δίδει

$$\overline{\frac{\partial H}{\partial V}}=\int\psi_j^*\frac{\partial\hat{H}}{\partial V}\psi_j dq=\frac{\partial E_j}{\partial V} \tag{8.46}$$

καθ'ὅσον $E=\bar{E}$.

Ὁρίζομεν ἤδη τάς νέας συντεταγμένας $x_j=\bar{x}_jV^{1/3}$.

Εἰς τό νέον σύστημα συντεταγμένων ὁ Χαμιλτώνειος τελεστής $\hat{H}$ δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$\hat{H}=\hat{E}_k+\hat{U}=-\frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{V^{2/3}}\sum_j\frac{1}{m_j}\frac{\partial^2}{\partial\bar{x}_j^2}+U(\bar{x}_1V^{1/3}\ldots\bar{x}_jV^{1/3}) \tag{8.47}$$

ὅπου U ἀναφέρεται εἰς τάς διαμοριακάς δυνάμεις.

Διά παραγωγήσεως τῆς (8.47) ὡς πρός τόν ὄγκον λαμβάνομεν

$$\frac{\partial\hat{H}}{\partial V}=-\frac{2}{3V}\hat{E}_k+\sum_j\frac{\partial U}{\partial x_j}\frac{\partial x_j}{\partial V} \tag{8.48}$$

εἴτε

$$\frac{\partial\hat{H}}{\partial V}=-\frac{2}{3V}\hat{E}_k+\frac{1}{3V}\sum_j x_j\frac{\partial U}{\partial x_j} \tag{8.49}$$

Λαμβάνοντες ὑπ'ὄψιν τήν ἐξίσωσιν (8.46) θά ἔχωμεν:

$$\frac{\partial E_j}{\partial V}=\overline{\frac{\partial H}{\partial V}}=-\frac{2}{3V}\bar{E}_k+\frac{1}{3V}\sum_j\overline{\left(x_j\frac{\partial U}{\partial x_j}\right)} \tag{8.50}$$

Ἀντικαθιστῶντες τήν σχέσιν αὐτήν εἰς τήν ἐξίσωσιν (8.43) εὑρίσκομεν

$$PV = \frac{1}{Q} \sum_j e^{-E_j/kT} \left[\frac{2}{3} \bar{E}_k - \frac{1}{3} \sum_j \overline{\left(x_j \frac{\partial U}{\partial x_j} \right)} \right] \tag{8.51}$$

εἴτε

$$PV = \frac{2}{3} \bar{E}_k - \frac{1}{3} \sum_j \overline{\left(x_j \frac{\partial U}{\partial x_j} \right)} \tag{8.52}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή εἶναι ὁμοία μέ τήν ἐξίσωσιν (2.83) ἡ ὁποία προέκυψεν ἀπό τό θεώρημα Virial καί ἄρα ἡ πίεσις ἡ εὑρισκομένη κινητικῶς εἶναι ἡ ἰδία μέ τήν εὑρισκόμένην ἐκ τοῦ κανονικοῦ συνόλου. Ἡ σημασία τοῦ θεωρήματος Virial εἰς τήν κυματομηχανικήν ἔγκειται εἰς τήν γενικότητα αὐτοῦ καί συνεπῶς εἰς τήν δυνατότητα χρησιμοποιήσεως του εἰς διάφορα συστήματα ὑπό διαφόρους συνθήκας.

Διά σύστημα πολλῶν σωματίων ἡ παράστασις Virial εἶναι

$$\bar{V} \equiv -\frac{1}{2} \sum_i \overline{(r_i F_i)} = \bar{E}_k$$

Ἐάν τό σύστημα εἶναι συντηρητικόν τό θεώρημα Virial δύναται νά γραφῆ συναρτήσει τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας. Ἐάν τό δυναμικόν εἶναι ὁμοιογενής συνάρτησις τῶν συντεταγμένων βαθμοῦ n, ἡ παράστασις Virial γράφεται

$$-\frac{1}{2} \sum_i \overline{(r_i F_i)} = \frac{1}{2} \sum_i \overline{\left(r_i \frac{\partial U}{\partial r_i} \right)} = \frac{1}{2} n\bar{U}$$

ἤτοι

$$\frac{1}{2} n\bar{U} = \bar{E}_k$$

Ὑπάρχουν δύο παραδείγματα δυναμικοῦ τοῦ τύπου αὐτοῦ.

α) Γραμμικός ἁρμονικός ταλαντωτής:

$$U = \frac{1}{2} kx^2, \quad n = 2 \quad \text{καί} \quad \bar{U} = E_k$$

Εἶναι ἡ περίπτωσις κατά τήν ὁποίαν ἡ ἐνέργεια κατανέμεται ἐξ ἴσου μεταξύ κινητικῆς καί δυναμικῆς ἐνεργείας.

β) Ἀλληλεπίδρασις Coulomb:

$$U_c = \frac{e^2}{r}, \quad n = -1 \quad \text{καί} \quad \frac{1}{2} \bar{U}_c = -\bar{E}_k$$

* * * *