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 ή 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 ή 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 ή 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, ή όποία δύναται νά κυμαίνεται μεταξύ c=0 καί c = ∞, καί έπειδή δέν ὑπάρχουν μόρια μέ ταχύτητα c=0, ἕπεται ὅτι ή τιμή τῆς συναρτήσεως f(c) είς τήν περίπτωσιν αὐτήν εἶναι μηδενική. Ἐπειδή έπίσης ό άριθμός τῶν μορίων μέ ταχύτητα c=∞

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 συνάρτησις κατανομῆς 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:

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

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.

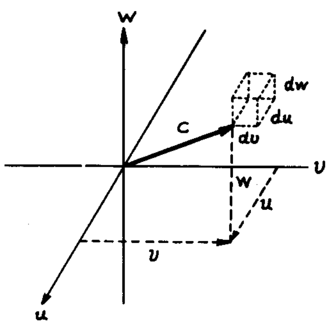
Κατά τόν αὐτόν συλλογισμόν θά ἔχωμεν καί διά τάς συνιστώσας ταχύτητος μεταξύ υ καί $\upsilon+d\upsilon$ καί w καί $w+dw$:

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

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:

$$\begin{aligned}\frac{dN_{u\upsilon w}}{N} &= \frac{dN_u}{N}\,\frac{dN_\upsilon}{N}\,\frac{dN_w}{N} \\ &= f(u)f(\upsilon)f(w)du\,d\upsilon\,dw \end{aligned} \tag{4.5}$$

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:

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

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:

$$c = \sqrt{u^2 + \upsilon^2 + w^2} \tag{4.7}$$

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

Συνεπῶς ἔχομεν:

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

ὅταν:

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

Ἐκ ταύτης προκύπτει:

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

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:

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

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

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

῾Ολοκλήρωσις 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.

῾Επομένως:

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

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

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

῾Η σταθερά ὁλοκληρώσεως A εἶναι προφανῶς ἡ αὐτή εἰς τάς τρεῖς περιπτώσεις. ᾿Εξ ἄλλου ἡ τιμή τοῦ λ πρέπει νά εἶναι θετική. ᾿Εάν 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. ῾Επομένως 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:

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

Κατ'ἀναλογίαν ἔχομεν:

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

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

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

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

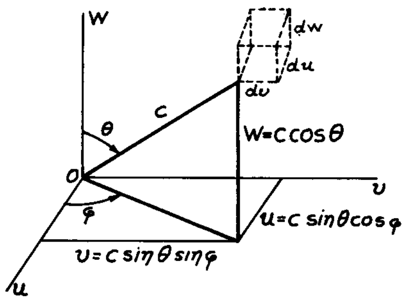
Ἡ σχέσις αὔτη δίδει τό ποσοστόν τῶν μορίων τῶν ὁποίων τό ἄνυσμα τῆς ταχύτητος c καταλήγει εἰς τόν στοιχειώδη ὄγκον dudυdw. Ἡ c ἀποτελεῖ ἀκτινικήν συντεταγμένην.

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

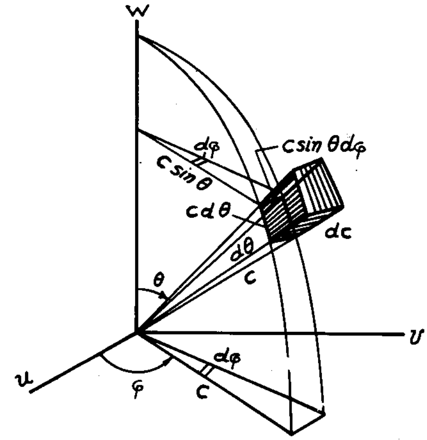
Ὁ μετασχηματισμός μεταξύ τῶν συστημάτων καρτεσιανῶν καί σφαιρικῶν συντεταγμένων εἶναι, (σχ.4.2):

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

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



Σχ.4.2α.



Σχ.4.2β.

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

$$du d\upsilon dw = c^2 \sin\theta d\theta d\varphi dc \tag{4.29}$$

'Επομένως ἡ ἐξίσωσις (4.26) γράφεται:

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

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:

$$\begin{aligned} \frac{dN_c}{N} &= A^3 e^{-\beta^2 c^2} c^2 dc \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\varphi \\ &= A^3 e^{-\beta^2 c^2} 2\pi c^2 dc \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \\ &= 4\pi A^3 e^{-\beta^2 c^2} c^2 dc = f(c) dc \end{aligned} \tag{4.31}$$

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

Ἄρα:

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

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

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

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

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

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:

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

Ἐκ τῆς γνωστῆς σχέσεως:

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

ἔχομεν:

$$\overline{c^2} = \frac{3kT}{m} \tag{4.45}$$

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

$$\beta = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \tag{4.46}$$

καί ἄρα ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4.38) προκύπτει:

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

εἴτε:

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

Κατά συνέπειαν ἡ συνάρτησις κατανομῆς μοριακῶν ταχυτήτων (4.32):

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

γράφεται:

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

Ἑπομένως ἡ ἐξίσωσις (4.39) γράφεται:

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

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:

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

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

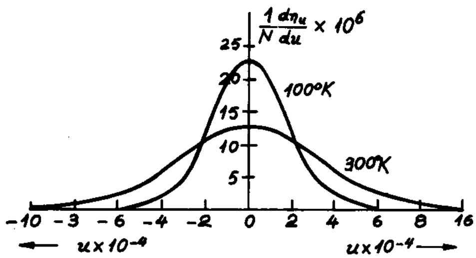
$$\frac{dN_w}{N} = f(w)dw = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mw^2}{2kT}} dw$$

῾Η 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 εἰς 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.

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

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

῾Η 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.

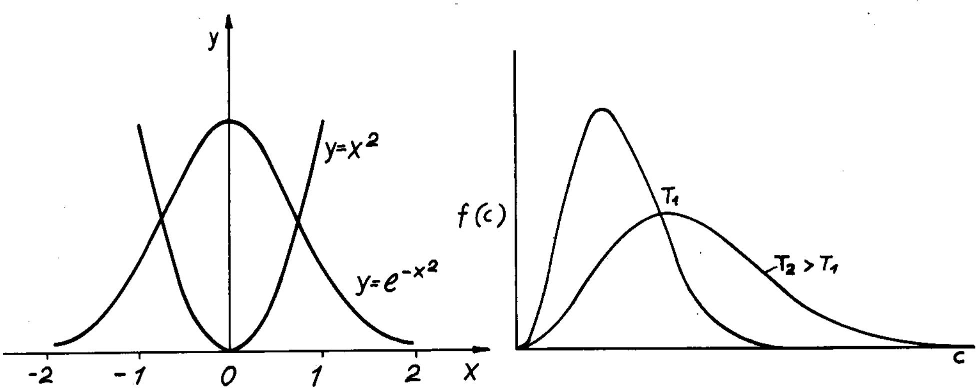
Ἡ συνάρτησις ἀποτελεῖται ἐκ δύο παραγόντων:

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 εἰς 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. Ἑπομένως 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 εἰς τό σχῆμα (4.4α,β).



Σχ.4.4α,β.

Εἰς τήν καμπύλην τοῦ σχήματος παρατηροῦμεν ὅτι διά δεδομένην θερμοκρασίαν, ὁ ἀριθμός τῶν μορίων μέ πολύ μικράς ἤ πολύ μεγάλας ταχύτητας εἶναι πολύ μικρός. Εἰς 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, $c=\infty$ 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:

$$c_\pi = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \qquad (4.58)$$

Δι'αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας αὐξάνει ἡ c_π, ἀλλ'ὁ ἀριθμός τῶν μορίων τά ὁποῖα ἔχουν ταχύτητα τήν πιθανωτέραν ταχύτητα ἐλαττοῦται. Ἡ 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:

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

καί

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

ὁ λόγος αὐτῶν δίδει:

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

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

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

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:

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

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:

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

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):

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

Ἑπομένως:

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

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

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

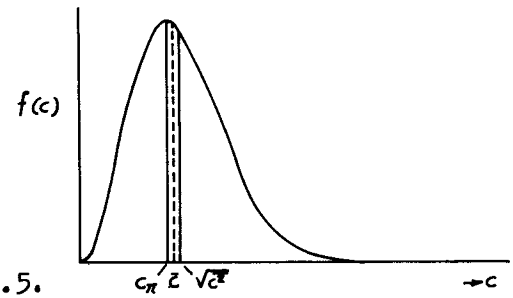
$$\overline{c^2} = \frac{3kT}{m}$$

Ἡ μεταξύ τῶν ταχυτήτων τούτων σχέσις εἶναι:

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

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

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



Σχ. 4.5.

Ἡ 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. Ὁμοίως ἔχομεν $\bar{v}=\bar{w}=0$. Ἑπομένως ἡ μέση τιμή τῆς συνιστώσης τῆς ταχύτητος $\bar{u}$ εἶναι ἡ αὐτή μέ τήν πιθανωτέραν τιμήν, $u_\pi = 0$ (σχ.4.3).

'Εάν ένδιαφερώμεθα 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 ένεργειῶν κατά Maxwell

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

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

῎Αρα: $$c = \left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} \varepsilon^{1/2} \tag{4.74}$$

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

῾Η περιοχή ἐνεργειῶν dε, 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. ῎Αρα ἔχομεν:

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

καί:

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

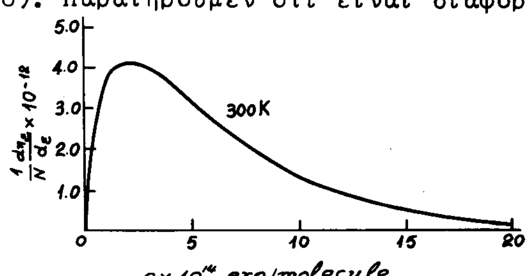
$$= \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\, \frac{2^{1/2}}{m^{3/2}} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon$$

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

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

ὅπου dN_ε/N εἶναι τό ποσοστόν τῶν μορίων τά ὁποῖα ἔχουν κινητικήν ἐνέργειαν μεταξύ ε καί ε+dε.

῾Η μορφή τῆς καμπύλης f(ε) 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 ἡ ἐφαπτομένη εἶναι κάθετος καί ἡ κατανομή ἐνεργειῶν αὐξάνει ταχύτερον ἤ ἡ κατανομή ταχυτήτων, ἡ ὁποία ἄρχεται μέ ὁριζοντίαν ἐφαπτομένην. Μετά τό μέγιστον ἡ κατανομή ἐνεργειῶν ἐλαττοῦται ταχύτερον τῆς κατανομῆς ταχυτήτων. Ἐκτείνεται αὕτη εἰς μεγαλύτερον πλάτος μέ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας καί τοῦτο δηλοῖ ὅτι τό ποσοστόν τῶν μορίων μέ μεγαλυτέρας ἐνεργείας αὐξάνεται. Τό ἐμβαδόν ὅμως τῆς ἐπιφανείας τῆς περικλειομένης ὑπό τῶν καμπυλῶν τούτων παραμένει τό αὐτό.

Διά τόν ὑπολογισμόν τῆς μέσης τιμῆς τῆς κινητικῆς ἐνεργείας χρησιμοποιεῖται ἡ βασική ἐξίσωσις:

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

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

Τό ὁλοκλήρωμα:

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

εἶναι 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 $\Gamma(n)$ εἶναι:

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

Ἐπίσης ἔχομεν:

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

Θέτοντες εἰς τήν ἐξίσωσιν (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:

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

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

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

'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:

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

Ἄρα 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 ἐνεργειαν μεγαλυτέραν δεδομένης τιμῆς ε΄.

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

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

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

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

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

Συνεπῶς:

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

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

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

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

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

Τό ὁλοκλήρωμα δύναται νά γραφῇ:

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

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 $x' \to \infty$ 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:

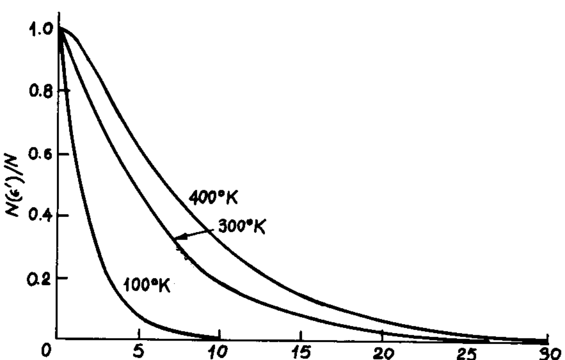
$$\frac{N(\varepsilon')}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\varepsilon'}{kT}\right)^{1/2} e^{-\varepsilon'/kT}\left[1 + \frac{kT}{2\varepsilon'} - \left(\frac{kT}{2\varepsilon'}\right)^2 + \dots\right] \qquad (4.92)$$

'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 αὔτη 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^oC 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^oC, 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^oC 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:

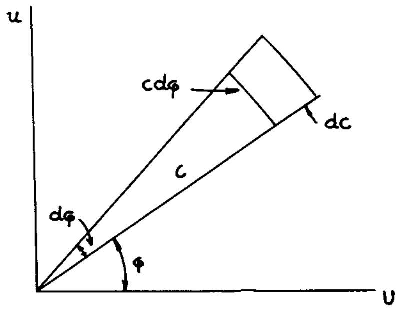
$$\frac{\frac{N(E')}{N}(35^oC)}{\frac{N(E')}{N}(25^oC)}=\frac{1.71x10^{-20}}{3.54x10^{-21}}=4.85$$

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^oC.

'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 $cdcd\varphi$ (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:

$$\frac{N_{c_o}}{N} = \frac{m}{2\pi kT} \int_{c_o}^{\infty} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c\,dc \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{m}{kT} \int_{c_o}^{\infty} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c\,dc \qquad (4.96)$$

Θέτομεν $\varepsilon = \frac{1}{2} mc^2$, ὅτε $d\varepsilon = mc\,dc$, καί λαμβάνομεν:

$$\frac{N_{(\varepsilon')}}{N} = \frac{m}{kT} \int_{\varepsilon'}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{d\varepsilon}{m}$$

$$= -\int_{\varepsilon'}^{\infty} d\left(e^{-\varepsilon/kT}\right) = -\left[e^{-\varepsilon/kT}\right]_{\varepsilon'}^{\infty} = e^{-\varepsilon'/kT} \qquad (4.97)$$

῾Η 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:

$$\frac{N_E}{N} = e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (4.98)$$

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:

$$A_n = \int_0^\infty \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon \qquad (4.99)$$

καί:

$$B_n = \int_0^\infty \upsilon^{2n+1} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon \qquad (4.100)$$

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: $\quad x^2 = \alpha\upsilon^2$

Ἄρα: $\quad x^{2n} = \alpha^n \upsilon^{2n}$ καί $dx = \sqrt{\alpha}\, d\upsilon$

Αἱ ἐξισώσεις (4.99) καί (4.100), κατά ταῦτα, δύνανται νάγραφοῦν:

$$A_n = \int_0^\infty \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = \int_0^\infty \frac{x^{2n}}{\alpha^n} e^{-x^2} \frac{dx}{\alpha^{1/2}} = \frac{1}{\alpha^{n+1/2}} \int_0^\infty x^{2n} e^{-x^2} dx$$

$$= \frac{1}{\alpha^{n+1/2}} \alpha_n \qquad (4.101)$$

ὅπου:

$$\alpha_n = \int_0^\infty x^{2n} e^{-x^2} dx \qquad (4.102)$$

Τό ὁλοκλήρωμα A_n εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογον τοῦ $\alpha^{n+1/2}$.

Ὁμοίως ἔχομεν:

$$B_n = \int_0^\infty \upsilon^{2n+1} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = \int_0^\infty \upsilon\, \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = \int_0^\infty \frac{x}{\alpha^{1/2}} \frac{x^{2n}}{\alpha^n} e^{-x^2} \frac{dx}{\alpha^{1/2}} =$$

$$= \frac{1}{\alpha^{n+1}} \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-x^2} dx$$

$$= \frac{1}{\alpha^{n+1}} \beta_n \qquad (4.103)$$

όπου:

$$\beta_n = \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-x^2} dx \qquad (4.104)$$

Διά n=0, βάσει τῶν ἐξισώσεων (4.102) καί (4.104), ἔχομεν:

$$\alpha_o = \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx \qquad (4.105)$$

$$\beta_o = \int_0^{\infty} xe^{-x^2} dx \qquad (4.106)$$

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:

$$J^2 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dxdy = \int_0^{\infty} e^{-r^2} r\, dr \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi \int_0^{\infty} re^{-r^2} dr \qquad (4.108)$$

$$J^2 = -\pi \int_0^{\infty} d\left(e^{-r^2}\right) = -\pi \left[e^{-r^2}\right]_0^{\infty} = \pi \qquad (4.109)$$

'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:

$$\alpha_o^2=\int_0^\infty\int_0^\infty e^{-(x^2+y^2)}dxdy=\frac{\pi}{4}\ \therefore\ \alpha_o=\frac{\sqrt{\pi}}{2} \qquad (4.110)$$

'Επίσης διά τό ὁλοκλήρωμα (4.106) ἔχομεν:

$$\beta_o=\int_0^\infty xe^{-x^2}dx=-\frac{1}{2}\int_0^\infty e^{-x^2}d(-x^2)=\frac{1}{2} \qquad (4.111)$$

'Επομένως ἰσχύουν, διά n=0, βάσει τῶν ἐξισώσεων (4.102), (4.101) καί (4.110):

$$\alpha_o=\int_0^\infty e^{-x^2}dx=\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\ \therefore\ A_o=\frac{\alpha_o}{\alpha^{1/2}}=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \qquad (4.112)$$

ὁμοίως δέ, βάσει τῶν ἐξισώσεων (4.104), (4.111) καί (4.103):

$$\beta_o=\int_0^\infty xe^{-x^2}dx=\frac{1}{2}\ \therefore\ B_o=\frac{\beta_o}{\alpha}=\frac{1}{2\alpha} \qquad (4.113)$$

Αἱ τιμαί τῶν ὁλοκληρωμάτων ἀνωτέρας τάξεως εὑρίσκονται ἐκ τῶν ὁλοκληρωμάτων μικροτέρας τάξεως διά παραγωγίσεως τῶν A καί B ὡς πρός α.

Ἦτοι:

$$\frac{dA_n}{d\alpha}=\frac{d}{d\alpha}\int_0^\infty \upsilon^{2n}e^{-\alpha\upsilon^2}d\upsilon=-\int_0^\infty \upsilon^{2n+2}e^{-\alpha\upsilon^2}d\upsilon=-A_{(n+1)} \qquad (4.114)$$

$$\frac{dB_n}{d\alpha}=\frac{d}{d\alpha}\int_0^\infty \upsilon^{2n+1}e^{-\alpha\upsilon^2}d\upsilon=-\int_0^\infty \upsilon^{2n+3}e^{-\alpha\upsilon^2}d\upsilon=-B_{(n+1)} \qquad (4.115)$$

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 γενι - κῶς:

$$A_n = \int_0^\infty \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = \sqrt{\pi}\ \frac{1.3\ldots(2n-1)}{2^{n+1}}\ \frac{1}{\alpha^{n+1/2}} \qquad (4.120)$$

$$B_n = \int_0^\infty \upsilon^{2n+1} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = \frac{1}{2}\,(1.2\ldots n)\,\frac{1}{\alpha^{n+1}} = \frac{1}{2}\,(n!)\frac{1}{\alpha^{n+1}} \qquad (4.121)$$

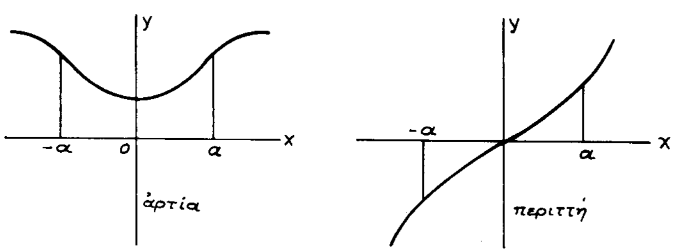
'Εάν ἡ $f(x)$ εἶναι ἀρτία συνάρτησις τοῦ x, τότε $f(x) = f(-x)$ καί

$$\int_{-\alpha}^{+\alpha} f(x)dx = 2\int_0^\alpha f(x)dx \qquad (4.122)$$

'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:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = 2\int_{0}^{\infty} \upsilon^{2n} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon \qquad (4.124)$$

'Ομοίως διά τάς περιττάς συναρτήσεις ἔχομεν:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \upsilon^{2n+1} e^{-\alpha\upsilon^2} d\upsilon = 0 \qquad (4.125)$$

Χρήσιμαι σχέσεις αἱ ὁποῖαι ἀναφέρονται εἰς τό κεφάλαιον (1.1) εἶναι:

1) 'Εάν f εἶναι συνάρτησις τῶν x καί y τότε ἔχομεν:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = Mdx + Ndy, \text{ ὅπου } M = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \text{ καί } N = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \qquad (4.126)$$

'Η συνθήκη διά τό τέλειον διαφορικόν συναρτήσεως (κριτήριον Euler) εἶναι

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \qquad (4.127)$$

2) 'Εάν ἔχωμεν $f=f_1(x,y)$, $f=f_2(x,z)$, $z=f_3(x,y)$, τότε ἐκ τῶν σχέσεων

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x dz \qquad \text{καί}$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \qquad \text{εὑρίσκομεν}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \qquad (4.128)$$

3) 'Εάν ἔχωμεν τήν συνάρτησιν $f(x,y,z)=0$ ἤ ὑπό τήν λελυμένην μορφήν $x=f_1(y,z)$, $y=f_2(x,z)$ προκύπτει κατά τά ἀνωτέρω

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \text{ καί } \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \qquad (4.129)$$