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 ($\approx\sqrt{1840\text{x}29}$) 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 ήλεκτρονίωνκαί άέρος έχομεν:

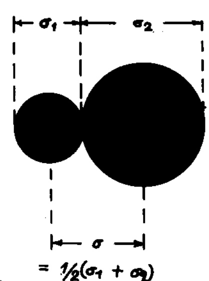
$$\frac{\bar{u}}{\bar{\upsilon}} = \sqrt{1840x29} \approx 230$$

Δυνάμεθα, συνεπώς, κατά προσέγγισιν νά παραμελήσωμεν τήν κίνησιν τών βαρέων μορίων, ήτοι νά θεωρήσωμεν ταύτα ώς άκίνητα.

Τόσον τά άτομα όσον καί τά ήλεκτρόνια καί μόρια θεωρούνται, ένταύθα, ώς μή έλαστικαί σφαίραι ώρισμένης διαμέτρου. Μεταξύ τούτων δέν έξασκούνται έλκτικαί δυνάμεις.

Θά ύπολογίσωμεν τόν άριθμόν τών συγκρούσεων είς τήν μονάδα τού χρόνου μεταξύ τοιούτων μορίων (ένός έλαφρού καί ένός βαρέος μορίου).

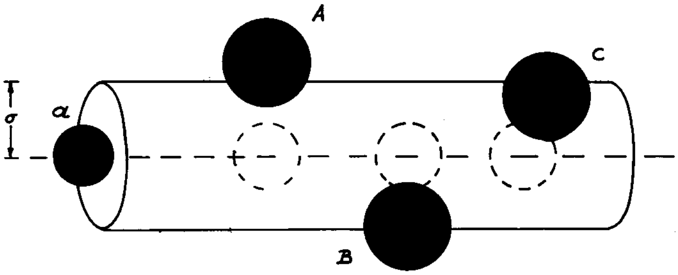
"Εστω $\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$ ή δ ι ά μ ε τ ρ ο ς σ υ γ κ ρ ο ύ σ ε ω ς δηλ. ή άπόστασις μεταξύ τών κέντρων τών δύο μορίων κατά τήν στιγμήν τής συγκρούσεως (σχ.6.1).



Σχ.6.1.

σ_1 = ή διάμετρος τού έλαφροτέρου μορίου καί σ_2 = ή διάμετρος τού βαρυτέρου τοιούτου. Διά νά λάβη χώραν σύγκρουσις πρέπει ή άπόστασις τών δύο κέντρων νά είναι ίση τής σ.

Δυνάμεθα νά θεωρήσωμεν ότι έν έλαφρόν μόριον α κινούμενον μέ ταχύτητα u θά συγκρουσθή, είς τήν μονάδα τού χρόνου, μέ τόσα βαρέα μόρια, όσα έχουν τό κέντρον αύτών έντός κυλίνδρου βάσεως $\pi\sigma^2$ καί ύψους u (σχ.6.2).



Σχ.6.2.

Οὕτω τό μόριον α δέν συγκρούεται μετά τοῦ βαρέος μορίου A, ἀλλά συγκρούεται μετά τῶν βαρέων μορίων B 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:

$$z=\pi\sigma^2 un \qquad (6.1)$$

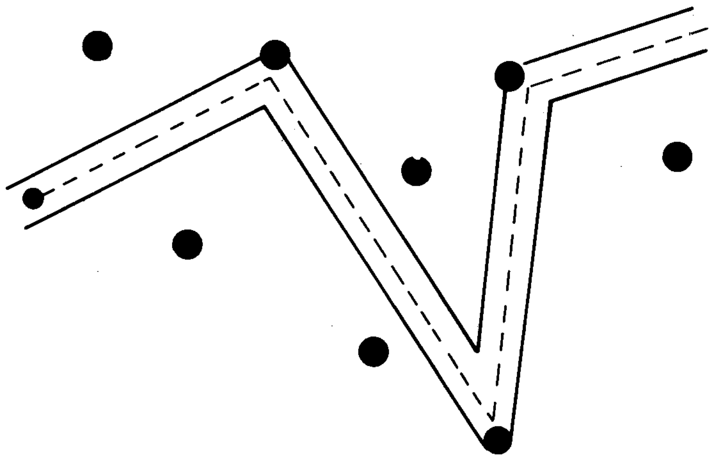
Ἐάν ὑπάρχουν N ἐλαφρά μόρια εἰς τήν μονάδα τοῦ ὄγκου κινούμενα μέ ταχύτητα u, τότε ὁ ὁλικός ἀριθμός τῶν συγκρούσεων μεταξύ ἐλαφρῶν καί βαρέων μορίων, εἰς τήν μονάδα τοῦ χρόνου καί εἰς τήν μονάδα τοῦ ὄγκου, θά εἶναι:

$$Z=N\pi\sigma^2 un \qquad (6.2)$$

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).

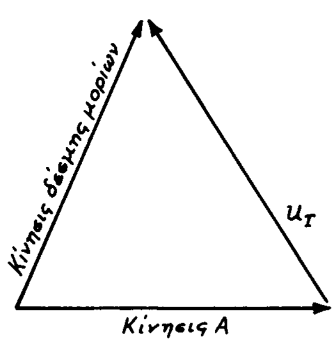
Εἰς τήν ἀνωτέρω σχέσιν ὑποτίθεται ὅτι αἱ μεταβολαί αὐταί εἰς τήν διεύθυνσιν τῆς κινήσεως δύνανται νά παραμεληθοῦν.



Σχ.6.3.

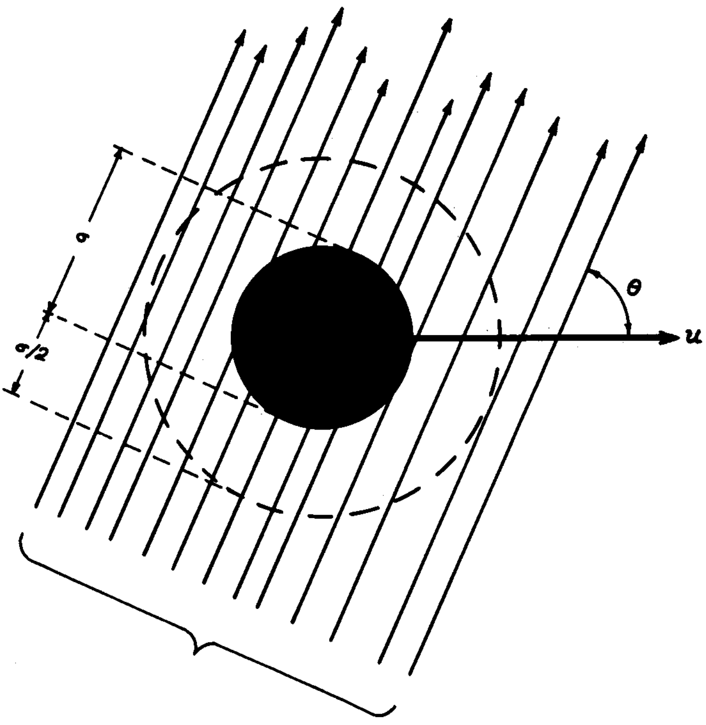
6. 2. Συχνότης συγκρούσεων μεταξύ ὁμοίων μορίων ἀερίου κινουμένων μέ τήν αὐτήν ταχύτητα

Εἰς τήν προηγουμένην περίπτωσιν ὑποτίθεται ὅτι τά βαρέα μόρια εἶναι ἀκίνητα καί συνεπῶς ἡ ταχύτης τῶν ἐλαφρῶν μορίων συμπίπτει μέ τήν σχετικήν ταχύτητα αὐτῶν ὡς πρός τά βαρέα μόρια. Ὡς σχετικήν ταχύτητα αὐτῶν ὁρίζομεν τήν ἀνυσματικήν 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, εἰς 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 εἰς παρατηρητήν κινούμενον μετά τοῦ Α. Ἄρα ὁ ἀριθμός τῶν συγκρούσεων, εἰς τήν μονάδα τοῦ χρόνου, βάσει τῆς ἐξισώσεως (6.1) εἶναι:

$$dz=\pi\sigma^2 u_r dn \tag{6.3}$$

Βάσει τοῦ κανόνος τῶν σύνημιτόνων, ἐάν a,b καί c εἶναι αἱ πλευραί τριγώνου καί θ ἡ γωνία μεταξύ a καί b, ἰσχύει:

$$c=(a^2+b^2-2ab\cos\theta)^{1/2} \tag{6.4}$$

῎Αρα ἔχοντες ὑπ'ὄψιν τό διάγραμμα τῶν ἀνυσμάτων (σχ.6.4) δυνάμεθα νά θέσωμεν εἰς τήν σχέσιν (6.4) a=b=u ὅτε θά ἔχωμεν:

$$u_r = u\left[2(1-\cos\theta)\right]^{1/2} \tag{6.5}$$

ὅπου u_r ἡ σχετική ταχύτης τῶν μορίων τῆς δέσμης ὡς πρός **A**, ἤτοι διά παρατηρητήν κινούμενον μετά τοῦ **A**.
'Επομένως ἡ σχέσις (6.3) δύναται νά γραφῆ:

$$dz=\pi\sigma^2 u_r dn=\pi\sigma^2 u\left[2(1-\cos\theta)\right]^{1/2} dn \tag{6.6}$$

'Εάν $\theta=0^o$, ἤτοι, ἐάν τά μόρια κινοῦνται κατά τήν αὐτήν κατεύθυνσιν, τότε $\cos\theta=1$ καί $dz=0$, ἤτοι δέν ἔχομεν σύγκρουσιν. 'Εάν $\theta=180^o$, ἤτοι ἐάν τά μόρια κινοῦνται πρός ἀντιθέτους κατευθύνσεις, τότε, ἐπειδή $\cos 180^o=-1$, θά ἔχωμεν $u_r = 2u$ καί ἄρα:

$$dz=2\pi\sigma^2 u dn$$

Διά $\theta=90^o$, $\cos 90^o=0$, $u_r=u\sqrt{2}$ 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 A).
῾Η στοιχειώδης ἐπιφάνεια dA τῆς σφαίρας ἀκτῖνος r συμφώνως πρός τό σχῆμα (3.1) εἶναι:

$$dA=(rd\theta)\cdot(r\sin\theta d\varphi)=r^2\sin\theta d\theta d\varphi \qquad (6.7)$$

῾Ο στοιχειώδης ὄγκος, dV, μεταξύ δύο τοιούτων ἐπιφανειῶν, ἡ ἀπόστασις τῶν ὁποίων εἶναι dr, θά εἶναι dA.dr, ἤτοι:

$$dV=r^2\sin\theta d\theta d\varphi dr \qquad (6.8)$$

῾Η ὁλική ἐπιφάνεια τῆς σφαίρας εἶναι $4\pi r^2$. ᾿Εφ'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:

$$dn=n\,\frac{dA}{4\pi r^2}=\frac{n}{4\pi}\sin\theta d\theta d\varphi \qquad (6.9)$$

᾿Εάν θεωρήσωμεν ὅτι τά μόρια τοῦ ἀερίου κινοῦνται μέ τήν αὐτήν ταχύτητα, (τοῦτο βεβαίως δέν εἶναι ἀκριβές;ἀλλά θά τροποποιηθῆ περαιτέρω) εὑρίσκομεν ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν συγκρούσεων, εἰς τήν μονάδα τοῦ χρόνου, μεταξύ δεδομένου μορίου A 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

$$z=\frac{\sqrt{2}\pi\sigma^2 un}{4\pi}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\left(1-\cos\theta\right)^{1/2}\sin\theta d\theta \qquad (6.10)$$

᾿Αλλά:

$$\int\left(1-\cos\theta\right)^{1/2}\sin\theta d\theta = -\int\left(1-\cos\theta\right)^{1/2}d\cos\theta$$

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:

$$z = \frac{\sqrt{2}\pi\sigma^2 un}{4\pi}\, 2\pi\, \frac{4\sqrt{2}}{3} = \frac{4}{3}\pi\sigma^2 un \qquad (6.11)$$

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 συχνότης 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:

$$Z_{AA} = \frac{1}{2}n_A z_A = \frac{1}{2}n_A\frac{4}{3}\pi\sigma^2 un_A = \frac{2}{3}\pi\sigma^2 un_A^2 \qquad (6.12)$$

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 άέριον 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:

$$dn_A = n_A \left(\frac{m_A}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m_A\left(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2\right)}{2kT}\right) du_x du_y du_z \quad (6.13)$$

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:

$$dn_B = n_B \left(\frac{m_B}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m_B\left(u_x'^2 + u_y'^2 + u_z'^2\right)}{2kT}\right) du_x' du_y' du_z' \quad (6.14)$$

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:

$$dz_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2 u_r dn_B \quad (6.15)$$

Ὁ ἀριθμός τῶν συγκρούσεων μεταξύ ὅλων τῶν μορίων A καί ὅλων τῶν μορίων B τῶν αὐτῶν περιοχῶν ταχυτήτων εἶναι:

$$dZ_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2 u_r dn_A dn_B \quad (6.16)$$

ὅπου:

$$u_r = \left[(u_x - u_x')^2 + (u_y - u_y')^2 + (u_z - u_z')^2\right]^{1/2} \quad (6.17)$$

ἡ σχετική ταχύτης τῶν μορίων A καί B.

Διά νά εὕρωμεν συνεπῶς τόν ὁλικόν ἀριθμόν τῶν συγκρούσεων, είς τήν μονάδα χρόνου καί ὄγκου, μεταξύ τῶν μορίων Α καί Β πρέπει νά ἀντικαταστήσωμεν τάς σχέσεις (6.13) καί (6.14) είς 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:

$$Z_{AB} = \frac{1}{8} n_A n_B \pi \sigma_{AB}^2 \frac{(m_A m_B)^{3/2}}{(\pi kT)^3} \int\int\int_{-\infty}^{+\infty}\int\int\int \exp\left(-\frac{m_A(u_x^2+u_y^2+u_z^2)+m_B(u_x'^2+u_y'^2+u_z'^2)}{2kT}\right) u_r\, du_x\, du_y\, du_z\, du_x'\, du_y'\, du_z' \qquad (6.18)$$

Δοθέντος ὅτι αί 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:

$$1)\quad U_x = \frac{m_A u_x + m_B u_x'}{m_A + m_B}$$

$$2)\quad U_y = \frac{m_A u_y + m_B u_y'}{m_A + m_B} \qquad (6.20)$$

$$3)\quad U_z = \frac{m_A u_z + m_B u_z'}{m_A + m_B}$$

Αί νέαι μεταβληταί U_x, U_y, U_z εἶναι αί 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) $u_r^2 = u_{rx}^2 + u_{ry}^2 + u_{rz}^2$

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2, \; u'^2 = u_x'^2 + u_y'^2 + u_z'^2 \qquad (6.21)$$

καί
$$\mu = \frac{m_A \, m_B}{m_A + m_B}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.20.1) ἔχομεν:

$$(m_A + m_B)U_x = m_A u_x + m_B u'_x$$

$$(m_A + m_B)^2 U_x^2 = m_A^2 u_x^2 + m_B^2 u_x'^2 + 2m_A m_B u_x u'_x \qquad (6.22)$$

Ἐκ τῆς (6.20.2), ὁμοίως, ἔχομεν:

$$(m_A + m_B)^2 U_y^2 = m_A^2 u_y^2 + m_B^2 u_y'^2 + 2m_A m_B u_y u'_y \qquad (6.23)$$

Ἐκ τῆς (6.20.3), ἔχομεν:

$$(m_A + m_B)^2 U_z^2 = m_A^2 u_z^2 + m_B^2 u_z'^2 + 2m_A m_B u_z u'_z \qquad (6.24)$$

Διά προσθέσεως τῶν ἐξισώσεων (6.22), (6.23), (6.24) προκύπτει:

$$(m_A + m_B)^2 U^2 = m_A^2 u^2 + m_B^2 u'^2 + m_A m_B (2u_x u'_x + 2u_y u'_y + 2u_z u'_z) \qquad (6.25)$$

Ἀλλά ἐκ τῶν ἐξισώσεων (6.21.1) εὑρίσκομεν:

$$u_{rx}^2 = u_x^2 + u_x'^2 - 2u_x u'_x$$

ἤ

$$2u_x u'_x = u_x^2 + u_x'^2 - u_{rx}^2$$

Ὁμοίως:
$$2u_y u'_y = u_y^2 + u_y'^2 - u_{ry}^2$$

καί $$2u_z u_z' = u_z^2 + u_z'^2 - u_{rz}^2$$

Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (6.25) καθίσταται:

$$(m_A+m_B)^2 U^2 = m_A^2 u^2 + m_B^2 u'^2 + m_A m_B \left[u_x^2+u_y^2+u_z^2+u_x'^2+u_y'^2+u_z'^2-\left(u_{rx}^2+u_{ry}^2+u_{rz}^2\right)\right]$$

$$= m_A^2 u^2 + m_B^2 u'^2 + m_A m_B(u^2 + u'^2 - u_r^2)$$

$$= m_A^2 u^2 + m_A m_B u^2 + m_B^2 u'^2 + m_A m_B u'^2 - m_A m_B u_r^2$$

$$= m_A u^2 (m_A+m_B) + m_B u'^2 (m_A+m_B) - m_A m_B u_r^2 \tag{6.26}$$

ἤ

$$(m_A + m_B)U^2 = m_A u^2 + m_B u'^2 - \mu u_r^2 \tag{6.27}$$

ἤ

$$m_A u^2 + m_B u'^2 = (m_A + m_B)U^2 + \mu u_r^2 \tag{6.28}$$

Ἐπίσης:

$$du_x du_x' = du_{rx} dU_x \tag{6.29}$$

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:

$$du_{rx} dU_x = \frac{\partial(u_{rx}, U_x)}{\partial(u_x, u_x')} du_x du_x' \tag{6.30}$$

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:

$$\frac{m_A}{m_A + m_B} = x_A \quad \text{καί} \quad \frac{m_B}{m_A + m_B} = x_B$$

Ὁμοίως ἔχομεν:

$$du_y du_y' = du_{ry} dU_y \quad \text{καί} \quad du_z du_z' = du_{rz} dU_z$$

Ἐπομένως τό ὁλοκλήρωμα τῆς ἐξισώσεως (6.18) βάσει τῶν σχέσεων (6.21.2)(6.28) καί (6.29) γράφεται:

$$I = \int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left[(m_A+m_B)U^2 + \mu u_r^2\right]/2kT} u_r dU_x dU_y dU_z du_{rx} du_{ry} du_{rz}$$

$$= \int\!\!\int\!\!\int_{-\infty} e^{-(m_A+m_B)U^2/2kT} dU_x dU_y dU_z$$

$$\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu u_r^2/2kT} u_r du_{rx} du_{ry} du_{rz} \qquad (6.31)$$

Λαμβάνοντες εἰς τόν χῶρον τῶν ταχυτήτων τάς σφαιρικάς συντεταγμένας, βάσει τῆς ἐξισώσεως (6.8), ἔχομεν:

$$\begin{aligned} dU_x dU_y dU_z &= U^2 \sin\theta d\theta d\varphi dU \\ du_{rx} du_{ry} du_{rz} &= u_r^2 \sin\theta' d\theta' d\varphi' du_r \end{aligned} \qquad (6.32)$$

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:

$$\begin{aligned} Z_{AB} &= \frac{1}{8} n_A n_B \pi\sigma_{AB}^2 \frac{(m_A m_B)^{3/2}}{(\pi kT)^3} 4\pi^{5/2} \left(\frac{2kT}{m_A+m_B}\right)^{3/2} \frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{\mu}\right)^2 \\ &= n_A n_B \pi\sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \end{aligned} \qquad (6.35)$$

όπου μ ή ανηγμένη μάζα 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. 'Εάν προσδιορισθῆ πειραματικῶς ἡ λ, ὑπό ὡρισμένην πίεσιν, ὑπολογίζεται ἐκ τῆς προηγουμένης σχέσεως ἡ διάμετρος τῶν μορίων.

'Ο 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:

$$\mu_{iA} = \frac{m_A m_i}{m_A + m_i}$$

'Εάν 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 ἐπομένως:

$$z_A \approx \pi \bar{u}_A \sum_i n_i \sigma_{iA}^2$$

'Εάν τό μῖγμα ἀερίων συνίσταται μόνον ἐξ ἐλαφρῶν μορίων Α καί βαρέων Β, ἡ προηγουμένη σχέσις δύναται νά γραφῆ:

$$z_A \approx \pi n_B \sigma_{AB}^2 \bar{u}_A$$

'Η μέση ἐλευθέρα διαδρομή, βάσει τῆς σχέσεως (6.40), θά εἶναι:

$$\lambda_A=\frac{\bar{u}_A}{z_A}=\frac{\left(\frac{8kT}{\pi m_A}\right)^{1/2}}{\sum_i n_i\pi\sigma^2_{iA}\left(\frac{8kT}{\pi\mu_{iA}}\right)^{1/2}}=\frac{1}{\sum_i n_i\pi\sigma^2_{iA}\left(1+m_A/m_i\right)^{1/2}}$$

Ἐάν θεωρήσωμεν ὅτι τό μόριον Α ἔχει πολύ μικράν μᾶζαν ἔναντι τῶν ἄλλων μορίων, τότε τό κλάσμα $\frac{m_A}{m_i}$ παραλείπεται ἔναντι τῆς μονάδος καί λαμβάνομεν:

$$\lambda_A=\frac{1}{\sum_i n_i\pi\sigma^2_{iA}} \qquad (6.41)$$

Ἐάν 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. Ἑπομένως τό ἠλεκτρόνιον, θεωρούμενον ὡς σημεῖον, διά νά συγκρουσθῆ μετά τοῦ μορίου πρέπει νά φθάση 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). Είς λίαν χαμηλάς πιέσεις ή μέση έλευθέρα διαδρομή γίνεται τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους μέ τάς διαστάσεις τοῦ δοχείου καί έπομένως αί συγκρούσεις λαμβάνουν χώραν έπί τῶν τοιχωμάτων καί ὄχι μεταξύ τῶν κινουμένων μορίων. Ἄρα ἰδιότητες άερίων, αἱ ὁποῖαι έξαρτῶνται έκ τῆς μέσης έλευθέρας διαδρομῆς (ἤτοι τό ἰξῶδες, ή θερμική άγωγιμότης καί ή διάχυσις), δέν ἀκολουθοῦν είς χαμηλάς πιέσεις άπλᾶς σχέσεις.

6. 5. Εὐκινησία ἰόντων ἀερίου

Θεωρήσωμεν τά ἰόντα ένός άερίου ὡς μόρια ἰδανικοῦ άερίου καί τάς μεταξύ των κρούσεις ὡς έλαστικάς. Ἐφ'ὅσον τά ἰόντα δέν εὑρίσκωνται ὑπό τήν έπίδρασιν ήλεκτρικοῦ πεδίου, κινοῦνται ἀτάκτως πρός ὅλας τάς διευθύνσεις (θερμική κίνησις).

Ὑπό τήν έπίδρασιν ήλεκτρικοῦ πεδίου έπιταχύνονται κατά τήν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου μέχρις ὅτου συγκρουσθοῦν μετ' ἄλλων ἰόντων. Ἡ ταχύτης τούτων είς τόν χρόνον τ μιᾶς έλευθέρας διαδρομῆς, κατά τήν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου, εἶναι:

$$\upsilon = \text{ἐπιτάχυνσις} \cdot \text{χρόνος} = \gamma\tau \qquad (6{:}43)$$

Ἀλλά ή έπιτάχυνσις

$$\gamma = \frac{\mathcal{E}q}{m}$$

ὅπου $\mathcal{E}$ ή ἔντασις τοῦ πεδίου, q τό φορτίον τοῦ ἰόντος καί m ή μᾶζα τοῦ ἰόντος. Συνεπῶς:

$$\upsilon = \frac{\mathcal{E}q}{m}\cdot\tau \qquad (6.44)$$

Δοθέντος ὅτι ή ταχύτης είς τήν ἀρχήν τοῦ χρόνου τ εἶναι μηδέν, ή 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:

$$dN=-P_u N_o e^{-P_u x} dx$$

Ἑπομένως 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:

$$\lambda=\frac{\int_0^\infty x dN}{N_o}=\frac{\int_0^\infty x P_u N_o e^{-P_u x} dx}{N_o}=\int_0^\infty x P_u e^{-P_u x} dx=\frac{1}{P_u} \qquad (6.52)$$

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:

$$\frac{N}{N_o} = e^{-x/\lambda} \qquad (6.53)$$

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 είς διαφόρους ἀποστάσεις καί μετρήσεως τῶν ἀποτιθεμένων μορίων).
Ἐκ ταύτης ὑπολογίζεται ἡ διάμετρος συγκρούσεως τῶν μορίων σ.

* * *