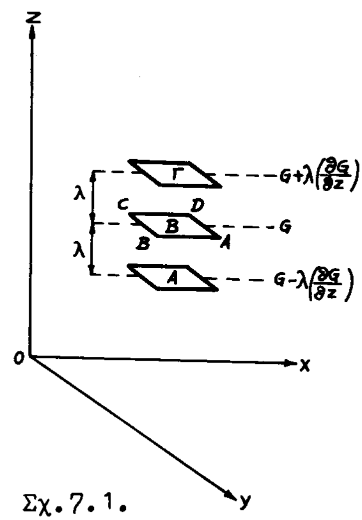
7. ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

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 είς ἕν δευτερόλεπτον μεταβαίνουν είς τό ἐπίπεδον Β ἐκ τῶν ἄνω, ἰσοῦται πρός τόν ἀριθμόν τῶν μορίων, τά ὁποῖα μεταβαίνουν είς 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 είς τό ἐπίπεδον Γ, τό ὁποῖον εὑρίσκεται είς 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:

$$\Gamma_{\downarrow} = \frac{1}{4}n\bar{c}S\left[G+\lambda\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)\right] \tag{7.1}$$

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:

$$\Gamma_{\uparrow} = \frac{1}{4}n\bar{c}S\left[G-\lambda\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)\right] \tag{7.2}$$

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:

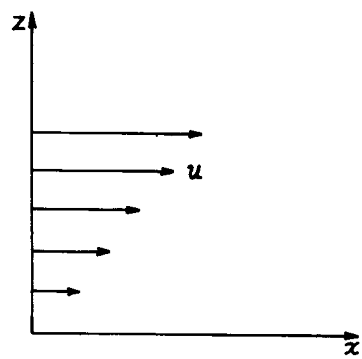
$$\Gamma = -\frac{1}{2}n\bar{c}S\lambda\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right) \tag{7.3}$$

Ἡ γενική αὕτη σχέσις δύναται νά χρησιμοποιηθῇ 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 κινουμέ - νων 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 ἐκμηδενίση τήν διαφοράν ταχύτητος μεταξύ τῶν δύο ἀερίων στρωμάτων. Ἡ δύναμις τριβῆς f ἡ ὁποία ἀναπτύσσεται, ὡς ἐκ τῆς διαφόρου ταχύτη - τος ροῆς, μεταξύ στρωμάτων τά ὁποῖα ἀπέχουν μεταξύ των κατά dz,ἰσοῦται κατά τήν Ὑδροδυναμικήν πρός:

$$f = - \eta S \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) \tag{7.4}$$

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:

$$G = mu \tag{7.5}$$

καί:

$$\frac{\partial G}{\partial z} = m\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) \tag{7.6}$$

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:

$$f = \Gamma = -\frac{1}{2} n\bar{c}S\lambda m\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) \tag{7.7}$$

Ἄρα, βάσει καί τῆς ἐξισώσεως (7.4), εὑρίσκομεν:

$$\eta = \frac{1}{2} nm\bar{c}\lambda \tag{7.8}$$

Ἐφ' ὅσον ὅμως:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

ἕπεται:

$$\eta = \frac{1}{2} nm\lambda\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{7.9}$$

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:

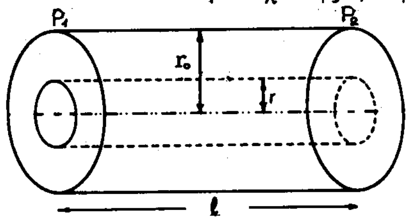
$$\eta = \frac{m\bar{c}}{2\sqrt{2}\pi\sigma^2} \qquad (7.13)$$

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 $2\pi rl$ (ἐξίσωσις 7.4) εἶναι:

$$f_r = -\eta(2\pi rl)\frac{du}{dr} \qquad (7.15)$$

Ἡ βαθμίς ταχύτητος $\frac{du}{dr}$ εἶναι ἀρνητική, διότι ὅσον ἀπομακρυνόμεθα ἐκ τοῦ ἄξονος τοῦ κυλίνδρου ἡ ταχύτης u ἐλαττοῦται.

Ἄρα:

$$f_r = F_p$$

$$-\eta(2\pi rl)\frac{du}{dr} = (P_1 - P_2)\pi r^2$$

$$du = -\frac{\left(P_1 - P_2\right) r\,dr}{2\eta l} \tag{7.16}$$

Δι'ὁλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

$$u(r) = C - \left(\frac{\Delta P}{4\eta l}\right) r^2 \tag{7.17}$$

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:

$$u(r) = \left(\frac{\Delta P}{4\eta l}\right) r_o^2 - \frac{\Delta P}{4\eta l} r^2$$

$$= \left(\frac{\Delta P}{4\eta l}\right)\left(r_o^2 - r^2\right) \tag{7.18}$$

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:

$$V = \frac{\pi \Delta P}{8\eta l} r_o^4 \tag{7.19}$$

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:

$$dV = \frac{\pi r_o^4}{8\eta l} dP \tag{7.20}$$

'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 θερμικής 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_vT, 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:

$$\frac{mk_\theta}{\eta c_V} = \frac{5}{2} \tag{7.28}$$

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:

$$k_\theta = \frac{5}{2}\eta \frac{c_{Vtr}}{M} + \eta \frac{c_{Vr}}{M} \tag{7.29}$$

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:

$$\frac{k_\theta M}{\eta c_V} = 1 + \frac{9}{4}\frac{R}{c_V} \tag{7.30}$$

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 ἐπομένως τήν θερμοκρασίαν. Ἐπίσης μόρια ἐκ τοῦ κατωτέρου στρώματος (μικροτέρας κινητικῆς ἐνεργείας) ἀνερχόμενα εἰς τό ἀνώτερον (θερμότερον) στρῶμα ἐλαττώνουν τήν ἐνέργειαν τούτου καί ἐπομένως 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 ὀλικῆς 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):

$$k_\theta = \frac{1}{2} n_e \bar{c} \lambda C_v \qquad (7.31)$$

θέτοντες τήν τιμήν $C_v = 3k/2$ λαμβάνομεν:

$$k_\theta = \frac{3}{4} n_e \bar{c} \lambda k \qquad (7.32)$$

Ἡ ἐξίσωσις (6.46), ἡ ὁποία ἀναφέρεται εἰς τήν μέσην ταχύτητα ἑνός ἰόντος κατά τήν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου, δύναται νά χρησιμοποιηθῇ καί διά τήν μέσην ταχύτητα ἑνός ἠλεκτρονίου. Ἄρα δυνάμεθα νά γράψωμεν:

$$\bar{\upsilon}_e = \frac{\mathcal{E}(-e)}{2m_e} \frac{\lambda}{\bar{c}} \qquad (7.33)$$

ὅπου $\bar{c}$ ἡ μέση ταχύτης τῆς θερμικῆς κινήσεως.

Ἡ κίνησις τοῦ ἠλεκτρονίου προκαλεῖ ἠλεκτρικόν ρεῦμα πυκνότητος j, ὅπου:

$$j = n_e(-e)\bar{\upsilon}_e = \frac{n_e(-e)^2 \mathcal{E} . \lambda}{2m_e \bar{c}} \qquad (7.34)$$

Ἡ γενικευμένη ἔκφρασις τοῦ νόμου τοῦ Ohm εἶναι:

$$j = \sigma . \mathcal{E}$$

Ἄρα:

$$\sigma_e = \frac{j}{\mathcal{E}} = \frac{n_e(-e)^2 \mathcal{E} . \lambda}{2m_e \bar{c} \mathcal{E}} = \frac{n_e(-e)^2 \lambda}{2m_e \bar{c}} \qquad (7.35)$$

Ὁ λόγος τῶν συντελεστῶν θερμικῆς καί ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος, βάσει τῶν ἐξισώσεων (7.32) καί (7.35) εἶναι:

$$\frac{k_\theta}{\sigma_e} = \frac{3n_e \bar{c} \lambda k \, 2m_e \bar{c}}{4n_e(-e)^2 \lambda}$$

$$= \frac{3}{2} \frac{k m_e (\bar{c})^2}{(-e)^2}$$

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:

$$\frac{k_\theta}{\sigma_e}= 3 \left(\frac{k}{-e}\right)^2 T \qquad (7.36α)$$

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:

$$\frac{k_\theta}{\sigma_e}=\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{-e}\right)^2 T \qquad (7.36β)$$

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
$\Lambda_o=$	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:

$$\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3 \tag{7.37}$$

Ἕκαστον μόριον πρέπει νά κεῖται ἐντός τοῦ ὄγκου V:

$$V = \iiint dxdydz = \Delta x \Delta y \Delta z \tag{7.38}$$

Ἄρα αἱ ἀβεβαιότητες τῆς ὁρμῆς:

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{h^3}{V} \tag{7.39}$$

παριστοῦν στοιχειώδη ὄγκον εἰς τόν χῶρον τῶν ὁρμῶν.

Ἓν σημεῖον μέ συντεταγμένας p_x, p_y, p_z εἰς τόν χῶρον τῶν ὁρμῶν παριστᾶ ἕν ἠλεκτρόνιον μέ ἐνέργειαν ε καθοριζομένην ὑπό τῆς σχέσεως:

$$2m\varepsilon = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \tag{7.40}$$

Ἐάν:

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = R^2 \tag{7.41}$$

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:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi (2m\varepsilon)^{3/2} \tag{7.42}$$

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:

$$\frac{4}{3}\pi (2m\varepsilon)^{3/2} \frac{V}{h^3} \tag{7.43}$$

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:

$$\frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \tag{7.44}$$

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_o} (ὅτε ὅλαι αἱ δυναταί στάθμαι εἶναι κατειλημμέναι) εἶναι ἴσος πρός τόν ἀριθμόν τῶν δυνατῶν καταστάσεων ἤτοι:

$$N = 2\cdot\frac{4}{3}\pi(2m\,\varepsilon_{F_o})^{3/2}\,\frac{V}{h^3} \tag{7.45}$$

καί ἄρα:

$$\varepsilon_{F_o} = \frac{1}{2m}\left(\frac{3Nh^3}{8\pi V}\right)^{2/3} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \tag{7.46}$$

Ἡ μεγίστη αὐτή τιμή, ε_{F_o}, τῶν ἠλεκτρονίων, διά T=0, καλεῖται ἐνέργεια Fermi.

Δυνάμεθα νά ὑπολογίσωμεν τήν τιμήν ε_{F_o}. 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:

$$\varepsilon_{F_o} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3} = \frac{(6.62\times10^{-34})^2}{8\times9\times10^{-31}}\left(\frac{3\times5.86\times10^{28}}{\pi}\right)^{2/3} = 9.0\times10^{-19}\,\text{Joule} = 5.6\,\text{eV}$$

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:

$$\frac{dN}{N d\varepsilon} = \frac{4\pi V}{h^3 N}\,(2m)^{3/2}\,\varepsilon^{1/2} \tag{7.49}$$

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:

$$F(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left[(\varepsilon-\varepsilon_F)/kT\right]+1} \qquad (7.50)$$

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:

$$F(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left[(\varepsilon-\varepsilon_{F_0})/kT\right]+1} \to 0$$

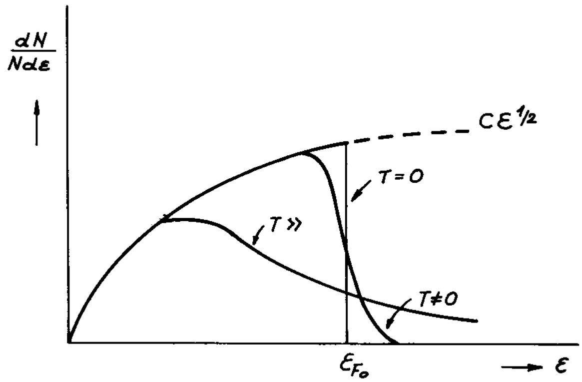
ἤτοι ὅλαι αἱ ἐνεργειακαί στάθμαι ἄνωθεν τῆς ε_{F_0} εἰς $T=0$, εἶναι μή κατειλημμέναι.

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:

$$\frac{dN}{Nd\varepsilon} = c\varepsilon^{1/2}F(\varepsilon) \quad \text{ὅπου} \quad c = \frac{4\pi V}{Nh^3}(2m)^{3/2} \qquad (7.50\alpha)$$

καί παριστᾷ παραβολήν ὡς ἐμφαίνεται εἰς τό σχῆμα (7.4).



Σχ. 7.4.

Ἡ μέση κινητική ἐνέργεια $\bar{\varepsilon}_o$ τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων, εἰς T=0, ὑπολογίζεται ἐκ τῶν ἐξισώσεων (7.50α) (F(ε)=1) καί (7.46)

$$\bar{\varepsilon}_o = \bar{\varepsilon} = \int_0^{\varepsilon_{F_0}} \varepsilon \frac{dN}{N} = \int_0^{\varepsilon_{F_0}} c\,\varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon = c\,\frac{2}{5}\,\varepsilon_{F_0}^{5/2} = \frac{3}{5}\,\varepsilon_{F_0} \qquad (7.51)$$

Ἡ τιμή αὐτή εἶναι πολύ μεγαλυτέρα τῆς μέσης κινητικῆς ἐνεργείας μορίων ἀερίου ἀκόμη καί εἰς θερμοκρασίας χιλιάδων βαθμῶν.

Ἡ ἀντιστοιχοῦσα πίεσις, κατά τήν σχέσιν $PV = \frac{2}{3}\bar{E} = \frac{2}{3}N\bar{\varepsilon}$ εἶναι:

$$P = \frac{2}{3}\,\frac{N\bar{\varepsilon}}{V} = \frac{2}{5}\,\frac{N}{V}\,\varepsilon_{F_0} = \frac{2}{5}\left(10^{23}\right)\left(5.6\times10^{-12}\right)\left(\frac{1}{1.01\times10^{6}}\right) \approx 3.5\times10^{5}\ \text{atm}$$

Ἡ τεραστία αὐτή πίεσις ἀντισταθμίζεται ἀπό τάς δυνάμεις ἕλξεως μεταξύ ἠλεκτρονίων καί τῶν θετικῶν ἰόντων τοῦ πλέγματος. Ἡ 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 $T=300^{o}K$, $kT\approx 0.03eV$, τιμή πολύ μικρά ἔναντι τῆς ε_{F_o}. Ἐάν βεβαίως ἡ θερμοκρασία T ὑψωθῆ 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

Ἐάν 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, ἕπεται 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 ($T<1^{o}K$) 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.

Ἡ μέση κινητική ἐνέργεια τῶν ἠλεκτρονίων δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$U_e = N\bar{\varepsilon}_o \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\varepsilon_{F_o}}\right)^2\right] \tag{7.53}$$

Παρατηροῦμεν ὅτι μέ αὔξησιν τῆς T ἡ U_e αὐξάνει πολύ ὀλίγον. Τοῦτο καταφαίνεται ἐκ τοῦ παράγοντος $(kT/\varepsilon_{F_o})^2$. Διά $\varepsilon_{F_o} \approx 5\,eV$, ὁ παράγων οὗτος εἶναι περίπου $2x10^{-5}$ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Ἡ σχέσις (7.53) βάσει τῆς ἐξισώσεως (7.52) γράφεται:

$$U_e = U_e^o + \frac{\pi^2}{4}\frac{Nk^2}{\varepsilon_{F_o}} T^2 \tag{7.54}$$

Κατά ταῦτα, ἡ γραμμομοριακή θερμοχωρητικότης τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων εἶναι:

$$\left(\frac{\partial U_e}{\partial T}\right)_V = c_{V_e} = \left(\frac{\pi^2}{2}\frac{kR}{\varepsilon_{F_o}}\right) T = \gamma T \tag{7.55}$$

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_o}, ἐνῷ ὅλαι αἱ στάθμαι ἄνωθεν τῆς ε_{F_o} εἶναι μή κατειλημμέναι. Ἡ ε_{F_o} 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_o}= 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 γράψωμεν 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 $\frac{1}{4}\bar{c}S\left[n-\lambda\left(\frac{\partial n}{\partial z}\right)\right]$.

Ὁ 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:

$$D=\frac{1}{2}\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}\frac{1}{\sqrt{2}\pi n\sigma^2}=\frac{1}{\pi n\sigma^2}\left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2} \tag{7.60}$$

Ἡ 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:

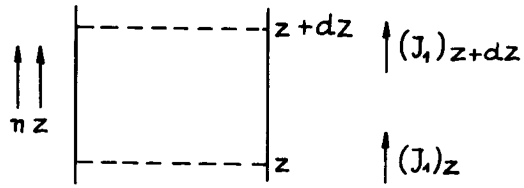
$$\frac{Dnm}{\eta}=\frac{D}{\eta}\rho=1$$

ὅπου ρ ἡ πυκνότης τοῦ ἀερίου. Πειραματικῶς εὑρέθη ὅτι ὁ λόγος οὗτος ἰσοῦται πρός 1.39.

7. 8. Δεύτερος νόμος τοῦ Fick

῾Ο 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.

῾Ο ρυθμός ροῆς τοῦ συστατικοῦ 1 κατά τήν διεύθυνσιν z διά τοῦ ἐπιπέδου εἰς τό ὕψος z βάσει τοῦ πρώτου νόμου τοῦ Fick εἶναι:

$$\left(J_1\right)_z = - DS\left(\frac{\partial n_1}{\partial z}\right)$$

῾Ο ρυθμός ροῆς τοῦ συστατικοῦ 1 διά τοῦ ἐπιπέδου z+dz εἶναι:

$$\left(J_1\right)_{z+dz} = \left(J_1\right)_z + \left(\frac{\partial J_1}{\partial z}\right)_z dz$$

$$= \left(J_1\right)_z - S\frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial n_1}{\partial z}\right)dz \qquad (7.61)$$

῾Επομένως ὁ ρυθμός τῆς μεταβολῆς τοῦ συστατικοῦ 1 μεταξύ τῶν δύο ὑψῶν 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 εἰς τήν ἀριστεράν πλευράν τῆς ἀνωτέρω ἐξισώσεως ἐλήφθη εἰς δεδομένην θέσιν τοῦ μίγματος (ἤτοι ὑπό σταθερόν z) ἐνῷ ἡ παράγωγος εἰς 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 εἰς 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 εἰς 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_0 ἐξαρτῶνται ἀπό τάς όριακάς συνθήκας. Εἰς τήν στάσιμον κατάστασιν ή συγκέντρωσις μεταβάλλεται εὐθυγράμμως μετά τῆς συντεταγμένης z.

Καθ'ὅμοιον τρόπον καταλήγομεν διά τήν θερμικήν ἀγωγιμότητα εἰς τήν σχέσιν:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{\bar{z}} = \frac{k_\theta}{\rho \hat{c}_V} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \tag{7.68}$$

ὅπου ὁ παράγων $\rho\hat{c}_V$ τίθεται ὅταν τήν μεταβολήν τῆς ἐνεργείας μετατρέψωμεν εἰς μεταβολήν θερμοκρασίας. $\hat{c}_V$ εἶναι ή θερμοχωρητικότης κατά γραμμάριον καί ρ ή πυκνότης.

Εἰς τήν μόνιμον κατάστασιν ἔχομεν, ὡς ἐλέχθη ἤδη:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \tag{7.69}$$

καί ἄρα:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \text{σταθερόν}$$

ἤτοι ή 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 ή ροή θερμότητος λαμβάνει χώραν, ὡς εἰς οἱανδήποτε περίπτωσιν, κατά τήν διεύθυνσιν τῆς μικροτέρας θερμοκρασίας καί ή συνθήκη ἰσορροπίας ἀπαιτεῖ ὅπως T σταθερόν δι'ὅλας τάς φάσεις τοῦ συστήματος. Ἀντιθέτως εἶναι σφάλμα νά θεωρῶμεν ὅτι εἰς ἑτερογενῆ συστήματα (π.χ. διφασικά) ή διάχυσις λαμβάνει χώραν κατ'ἀνάγκην πρός τήν διεύθυνσιν τῆς μικροτέρας συγκεντρώσεως.

Ὑπάρχουν πολλαί περιπτώσεις κατά τάς ὁποίας ή διάχυσις λαμβάνει χώραν κατά τήν διεύθυνσιν τῆς μεγαλυτέρας συγκεντρώσεως. Τοῦτο δικαιολογεῖται θερμοδυναμικῶς ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι, ὑπό P, T σταθερά, ή ὕλη ρέει ἐκ περιοχῶν μεγαλυτέρου χημικοῦ δυναμικοῦ πρός τήν περιοχήν μικροτέρου χημικοῦ δυναμικοῦ. Δηλαδή αἱ διαφοραί εἰς 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 ἐκφρασθῇ, μέ ἐπαρκῆ προσέγγισιν, διά μιᾶς σειρᾶς ἁπλῶν ἁρμονικῶν ὅρων, ἡ ὁποία καλεῖται σειρά Fourier. Λέγομεν ὅτι μία συνάρτησις $f(x)$ εἶναι περιοδική συνάρτησις τῆς μεταβλητῆς x, ὅταν ὑπάρχῃ 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 παρασταθῇ 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 ἐφαρμοσθῇ καί ἐπί περιοδικῶν συναρτήσεων περιόδου $2c$, ὅπου c οἱαδήποτε θετική σταθερά.

῾Η 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:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} f(x)dx = \int_{-\pi}^{+\pi} \alpha_o dx + \int_{-\pi}^{+\pi} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos nx\, dx + \int_{-\pi}^{+\pi} \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin nx dx \qquad (7.71)$$

᾿Αλλά:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx dx = \frac{1}{n}\Big[\sin nx\Big]_{-\pi}^{+\pi} = 0$$

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \sin nx\, dx = -\frac{1}{n}\Big[\cos nx\Big]_{-\pi}^{+\pi} = -\frac{1}{n}\Big[\cos n\pi - \cos(-n\pi)\Big]$$

$$= -\frac{1}{n}[\cos n\pi - \cos n\pi] = 0$$

δεδομένου ὅτι n εἶναι ἀκέραιος, καί ἄρα:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} f(x)dx = \int_{-\pi}^{+\pi} \alpha_o dx \Longrightarrow \alpha_o = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} f(x)dx \qquad (7.72)$$

῾Ο 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 $\cos nx dx$ 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:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx \cos mx dx = \begin{cases} 0, & \text{ἐάν } n \neq m \\ \pi, & \text{ἐάν } n = m \end{cases} \tag{7.78}$$

Συνεπῶς ἡ ἐξίσωσις (7.75) βάσει τῆς (7.78) γράφεται:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos nx dx = A_n \pi \tag{7.79}$$

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:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos nx \sin mx dx = \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\sin(m+n)x + \sin(m-n)x \right] dx$$

$$= \frac{1}{2} \left[-\frac{1}{m+n} \cos(m+n)x - \frac{1}{m-n} \cos(m-n)x \right]_{-\pi}^{+\pi} = 0 \tag{7.80}$$

δοθέντος ὅτι ἰσχύει:

$$2\sin x \cos y = \sin(x+y) + \sin(x-y)$$

Ἄρα ἡ ἐξίσωσις (7.73) γράφεται:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} f(x) \cos nx \, dx = \pi A_n \tag{7.81}$$

Ἐπομένως:

$$A_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} f(x) \cos nx \, dx \tag{7.82}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή ἐπιτρέπει τόν προσδιορισμόν τῶν A_1, A_2...

Ἡ τιμή τοῦ συντελεστοῦ α_o δύναται νά ὑπολογισθῇ καί ἐκ τῆς ἐξισώσεως (7.82) διά n=0. Οὕτω διά συγκρίσεως τῶν ἐξισώσεων (7.72) καί (7.82) λαμβάνομεν:

$$\alpha_o = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} f(x) dx = \frac{1}{2} A_o \tag{7.83}$$

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. Ἐπί 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 $+\pi$. Ἡ 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 $z = \frac{\pi x}{c}$. Ἑπομένως:

$$f(x) = f\left(\frac{cz}{\pi}\right) \qquad (7.85)$$

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:

$$f(x)=f\left(\frac{c}{\pi}z\right) = \frac{1}{2}A_0 + A_1\cos z + A_2\cos 2z + \dots + B_1\sin z + B_2\sin 2z + \dots \qquad (7.86)$$

ὅπου:

$$A_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} f\left(\frac{c}{\pi}z\right)\cos nz\,dz, \quad B_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} f\left(\frac{c}{\pi}z\right)\sin nz\,dz \qquad (7.87)$$

Ἡ ἐξίσωσις (7.86) ἰσχύει διά μεταβολήν τοῦ z εἰς τήν περιοχήν ἀπό $-\pi$ ἕως $+\pi$.

Ἐάν εἰς τάς ἐξισώσεις (7.86) καί (7.87) θέσωμεν $z=\frac{\pi}{c}x$ λαμβάνομεν:

$$f(x) = \frac{1}{2} A_o + A_1 \cos\frac{\pi}{c} x + A_2 \cos\frac{2\pi x}{c} + \dots$$

$$+ B_1 \sin\frac{\pi}{c} x + B_2 \sin\frac{2\pi x}{c} + \dots \qquad (7.88)$$

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...

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 εἰς 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:

$$f(x) = \frac{1}{c}\left[\frac{1}{2}\int_{c}^{+c} f(\lambda)\,d\lambda + \int_{-c}^{+c} f(\lambda)\cos\frac{\pi\lambda}{c}\cos\frac{\pi x}{c}\,d\lambda + \dots\right.$$

$$\left. + \int_{-c}^{+c} f(\lambda)\sin\frac{\pi\lambda}{c}\sin\frac{\pi x}{c}\,d\lambda + \dots\right]$$

$$= \frac{1}{c}\int_{-c}^{+c} f(\lambda)\,d\lambda\left[\frac{1}{2} + \left(\cos\frac{\pi\lambda}{c}\cos\frac{\pi x}{c} + \sin\frac{\pi\lambda}{c}\sin\frac{\pi x}{c}\right) + \dots\right]$$

$$= \frac{1}{c}\int_{-c}^{+c} f(\lambda)d\lambda \left[\frac{1}{2} + \cos\frac{\pi}{c}(\lambda-x) + \cos\frac{2\pi}{c}(\lambda-x)+\dots\right]$$

$$= \frac{1}{2c}\int_{-c}^{+c} f(\lambda)d\lambda \left[1+2\cos\frac{\pi}{c}(\lambda-x) + 2\cos\frac{2\pi}{c}(\lambda-x)+\dots\right] \quad (7.91)$$

καθ'ὅσον $\cos x\cos y+\sin x\sin y = \cos(x-y)$

'Αλλά:

$$\left[1+2\cos\frac{\pi}{c}(\lambda-x) + 2\cos\frac{2\pi}{c}(\lambda-x)+\dots\right] =$$

$$= \left[1+\cos\frac{\pi}{c}(\lambda-x) + \cos\left(-\frac{\pi}{c}\right)(\lambda-x) + \cos\frac{2\pi}{c}(\lambda-x) + \cos\left(-\frac{2\pi}{c}\right)(\lambda-x)+\dots\right]$$

$$= \left[\cos\frac{0\pi}{c}(\lambda-x) + \cos\frac{\pi}{c}(\lambda-x) + \cos\frac{2\pi}{c}(\lambda-x)+\dots\right] +$$

$$+ \left[\cos\left(-\frac{\pi}{c}\right)(\lambda-x) + \cos\left(-\frac{2\pi}{c}\right)(\lambda-x)+\dots\right]$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty}\cos\frac{n\pi}{c}(\lambda-x) + \sum_{n=-\infty}^{-1}\cos\frac{n\pi}{c}(\lambda-x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty}\cos\frac{n\pi}{c}(\lambda-x) \quad (7.92)$$

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:

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\cos\frac{n\pi}{c}(\lambda-x) = \frac{c}{\pi}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{\pi}{c}\cos\frac{n\pi}{c}(\lambda-x)$$

$$= \frac{c}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\cos\frac{n\pi}{c}(\lambda-x)\,d\left(\frac{n\pi}{c}\right) \quad (7.93)$$

διότι ἡ διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικων τιμῶν τοῦ n $(n=1,2,3,\dots)$ 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 γραφῆ:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} f(\lambda)d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \cos\frac{n\pi}{c}(\lambda-x)d\left(\frac{n\pi}{c}\right) \qquad (7.94)$$

᾽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:

$$\alpha)\quad \frac{1}{X}\,\frac{d^2X}{dx^2} = -\mu^2 \quad , \quad \beta)\quad \frac{1}{T}\,\frac{dT}{dt} = -D\mu^2 \tag{7.99}$$

μέ λύσεις:

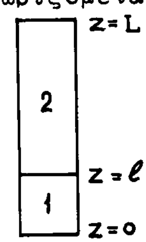
$$\alpha)\quad X = A'\cos\mu x + B'\sin\mu x, \quad \beta)\quad T = T_o e^{-D\mu^2 t} \tag{7.100}$$

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 άέρια 1 καί 2 χωριζόμενα διά διαφράγματος κατά τό σχῆμα (7.6). Είς χρόνον t=0 τό διάφραγμα ἀπομακρύνεται καί τά άέρια εἶναι ἐλεύθερα νά διαχυθοῦν.



Σχ.7.6.

Είς περίπτωσιν διαλυμάτων ὁ χῶρος 1 περιέχει τό διάλυμα ἀρχικῆς συγκεντρώσεως c_o καί ὁ χῶρος 2 τόν καθαρόν διαλύτην.

Δοθέντος ὅτι διά τά άέρια 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 γραφῆ:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial t}\right)_z = D\left(\frac{\partial^2 x_1}{\partial z^2}\right)_t \tag{7.102}$$

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 $z=0$ $\frac{\partial x}{\partial z} = 0$ δι'ὅλας τάς τιμάς τοῦ t

β) ὅταν $z=L$ $\frac{\partial x}{\partial z} = 0$ δι'ὅλας τάς τιμάς τοῦ t

γ) ὅταν $t=0$ $x=x_0$ δι'ὅλας τάς τιμάς τοῦ z μεταξύ 0 καί 1

δ) ὅταν $t=0$ $x=0$ 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):

$$x=(A\cos\mu z+B\sin\mu z)e^{-D\mu^2 t} \tag{7.103}$$

ὅπου οἱ συντελεσταί A καί B θά προσδιορισθοῦν ἐκ τῶν ὁριακῶν συνθηκῶν.

Παραγωγίζοντες ταύτην ὡς πρός z λαμβάνομεν:

$$\frac{\partial x}{\partial z} =(-\mu A\sin\mu z+\mu B\cos\mu z)e^{-D\mu^2 t} \tag{7.104}$$

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:

$$-A\mu\sin\mu L\, e^{-D\mu^2 t}=0 \tag{7.105}$$

ἤτοι $\sin\mu L=0$. Ἀλλά καί $\sin n\pi=0$.

Ἄρα $\mu L=n\pi$, 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 εἰς τήν ἐξίσωσιν (7.103) λαμβάνομεν:

$$x=\alpha_0+A_1\cos\frac{\pi z}{L}\,e^{-\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 Dt}+A_2\cos\frac{2\pi z}{L}\,e^{-\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 Dt}+\ldots \qquad (7.107)$$

δοθέντος ὅτι ἐάν $x_0, x_1 \ldots$ εἶναι ἀνεξάρτητοι λύσεις τῆς ἐξισώσεως, θά εἶναι λύσις καί ἡ $x_0+x_1+x_2+\ldots$

Ἐκ τῆς ὁριακῆς συνθήκης (γ), $x=x_0$ διά $t=0$ καί δι'ὅλας τάς τιμάς τοῦ z μεταξύ 0 καί l, ἔχομεν:

$$x_0=\alpha_0+A_1\cos\frac{\pi z}{L}+A_2\cos\frac{2\pi z}{L}+\ldots+A_n\cos\frac{n\pi z}{L} \qquad (7.108)$$

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.

$$\alpha_0=\frac{1}{L}\int_0^L x\,dz=\frac{1}{L}\left(\int_0^l x_0\,dz+\int_l^L 0\,dz\right)=\frac{x_0 l}{L} \qquad (7.109)$$

$$A_n=\frac{2}{L}\int_0^L x\cos\frac{n\pi z}{L}\,dz=\frac{2x_0}{L}\int_0^l\cos\frac{n\pi z}{L}\,dz$$

$$=\frac{2x_0}{n\pi}\int_0^l\cos\frac{n\pi z}{L}\,d\left(\frac{n\pi z}{L}\right)=\frac{2x_0}{n\pi}\sin\frac{n\pi l}{L} \qquad (7.110),$$

Ἄρα ἡ ἐξίσωσις (7.107) γράφεται γενικῶς:

$$x=\frac{x_0 l}{L}+\frac{2x_0}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\sin\frac{n\pi l}{L}\cos\frac{n\pi z}{L}\,e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt} \qquad (7.111)$$

Ἐάν $l=\frac{1}{2}L$, $x_0=1$ 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.

'Εάν $(\bar{x}_1)_u$ εἶναι τό γραμμομοριακόν κλάσμα τοῦ πρώτου ἀερίου εἰς τό ἄνω τμῆμα καί $(\bar{x}_1)_1$ εἰς τό κατώτερον τμῆμα ἔχομεν:

$$(\bar{x}_1)_u = \frac{2}{L}\int_{L/2}^{L} x_1\, dz = \frac{2}{L}\left[\int_{L/2}^{L} \frac{1}{2}\, dz + \frac{2}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\sin\frac{n\pi}{2}\int_{L/2}^{L}\cos\frac{n\pi z}{L}\, dz\, e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt}\right]$$

$$= \frac{2}{L}\left[\frac{L}{4} + \frac{2}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\sin\frac{n\pi}{2} \cdot \frac{L}{n\pi}\left[\sin\frac{n\pi z}{L}\right]_{L/2}^{L} e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt}\right]$$

$$= \frac{1}{2} + \frac{4}{\pi L}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\sin\frac{n\pi}{2} \cdot \frac{L}{n\pi}\left(-\sin\frac{n\pi}{2}\right) e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt}$$

$$= \frac{1}{2} - \frac{4}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\sin^2\frac{n\pi}{2}\; e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt} \qquad (7.113)$$

'Ομοίως ἔχομεν:

$$(\bar{x}_1)_1 = \frac{2}{L}\int_{0}^{L/2} x_1\, dz = \frac{1}{2} + \frac{4}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\sin^2\frac{n\pi}{2}\; e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt} \qquad (7.114)$$

'Εφ'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:

$$0=\frac{\partial^2 D}{\partial t\partial f}=\frac{L^2}{\pi^2}\left(\frac{1}{t}\,\frac{1}{f^2}\,\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{1}{t^2}\,\frac{1}{f}\right)$$

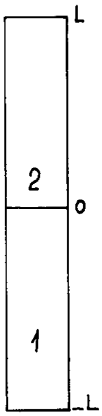
$$=\frac{L^2}{\pi^2 ft}\left(\frac{1}{f}\,\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{1}{t}\right)$$

$$=\frac{L^2}{\pi^2 ft}\left(-\frac{\pi^2 D}{L^2}+\frac{1}{t}\right)$$

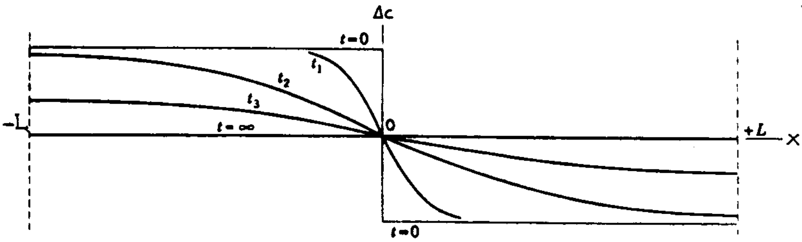
εἴτε:
$$t_{opt} = \frac{L^2}{\pi^2 D} \tag{7.117}$$

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:

$$\left(\frac{\partial \Delta c}{\partial t}\right)_x = D\left(\frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2}\right)_t \tag{7.118}$$

Λαμβάνοντες ὡς ἀρχήν τό μέσον τοῦ σωλῆνος γράφομεν τάς ὁριακάς συνθήκας:

α) $t=0,\quad \Delta c = c_o \quad$ διά $\quad -L<x<0$
$\qquad\qquad \Delta c = -c_o \quad$ διά $\quad 0<x<L$

β) $t=\infty \quad \Delta c = 0 \quad$ διά $\quad -L<x<L$

γ) $t=t \quad \dfrac{\partial \Delta c}{\partial x} = 0 \quad$ διά $\quad x=\pm L$

῾Η τελευταία συνθήκη προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι δέν ὑπάρχει ροή ἀερίου διά τῶν δύο ἄκρων τοῦ σωλῆνος.

Δοθέντος ὅτι εἰς χρόνον t=0, ἰσχύει ἡ ὁριακή συνθήκη (α), ἡ Δc δύναται ν'ἀναλυθῆ 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 α_o λόγῳ τῆς ἰσότητος τῶν ἐμβαδῶν ἑκατέρωθεν τοῦ ἄξονος x (σχ.7.7β).

᾿Εκ τῆς ἐξισώσεως (7.101) διά t=0 ἔχομεν:

$$f(x)=\Delta c = A\cos\mu x + B\sin\mu x \qquad (7.119)$$

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.

῎Αρα $2\mu B\cos\mu L = 0$. ᾿Εφ'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:

$$\Delta c = B_1\sin\frac{\pi}{2L}x + B_3\sin\frac{3\pi}{2L}x + B_5\sin\frac{5\pi}{2L}x + \ldots$$

῎Αρα ὁ τετραγωνικός παλμός περιέχει μόνον περιττούς ἁρμονικούς όρους.Διά νά εύρωμεν τούς συντελεστάς B_n χρησιμοποιοῦ - μεν τήν έξίσωσιν (7.84) τῶν συντελεστῶν τῆς σειρᾶς Fourier μέ όρια -L έως 0 καί 0 έως L.

Άρα:

$$B_n = \frac{1}{L}\int_{-L}^{L} \Delta c \sin\frac{n\pi x}{2L}dx =$$

$$= \frac{1}{L}\int_{L}^{o} c_o \sin\frac{n\pi x}{2L}dx - \int_{o}^{L} c_o \sin\frac{n\pi x}{2L}dx$$

$$= -\frac{2c_o}{n\pi}\left[\left[\cos\frac{n\pi x}{2L}\right]_{L}^{o} - \left[\cos\frac{n\pi x}{2L}\right]_{o}^{L}\right] = -\frac{4c_o}{n\pi} \qquad (7.120)$$

Έπομένως εύρίσκομεν 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:

$$\Delta c = -\frac{4c_o}{\pi}\cdot\left(\sin\frac{\pi}{2L}x\; e^{-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}} + \frac{1}{3}\sin\frac{3\pi}{2L}x\; e^{-\frac{9\pi^2 Dt}{4L^2}} + \dots\right)$$

$$(7.122)$$

Ή μεταβολή τῆς Δc μετά τῶν x καί t παρίσταται ποιοτι - κῶς είς τό σχῆμα (7.7β).

Όταν ή συγκέντρωσις c_o έκφράζεται διά τοῦ όλοκληρώμα - τος Fourier (έξίσωσις 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 έχωμεν:

$$c = c(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} c_o(\lambda)d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty}\cos k(\lambda - x)e^{-k^2 Dt}\,dk \qquad (7.124)$$

όπου λ μεταβλητή τῆς όλοκληρώσεως.

Δι'άντικαταστάσεως είς τήν άνωτέρω σχέσιν τῆς έκάστοτε μορφῆς τῆς c_o έπιτυγχάνομεν είδικάς λύσεις ὑπό ώρισμένας ό- 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:

$$c_o = 0 \quad , \text{ διά } |\lambda| > |\delta\lambda| \qquad (7.125)$$

καί:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} c_o d\lambda = \int_{-\delta\lambda}^{+\delta\lambda} c_o d\lambda = S \qquad (7.126)$$

ὅπου S ἡ ὁλική ποσότης τῆς οὐσίας.

Δεδομένου ὅτι:

$$\cos(x \mp y) = \cos x \cos y \pm \sin x \sin y \qquad (7.127)$$

ἡ ἐξίσωσις (7.124) γράφεται:

$$c = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \cos kx \, e^{-k^2 Dt} dk \int_{-\infty}^{+\infty} c_o(\lambda)\cos k\lambda d\lambda +$$

$$+\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \sin kx \, e^{-k^2 Dt} dk \int_{-\infty}^{+\infty} c_o(\lambda)\sin k\lambda d\lambda \qquad (7.128)$$

Ἀλλά:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} c_o(\lambda)\sin k\lambda d\lambda = \int_{-\delta\lambda}^{+\delta\lambda} c_o \sin k\lambda d\lambda = \left[-\frac{c_o}{k}\cos k\lambda\right]_{-\delta\lambda}^{+\delta\lambda}$$

$$= -\frac{c_o}{k}\left[\cos k\delta\lambda - \cos(-k\delta\lambda)\right] = 0 \qquad (7.129)$$

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:

$$c = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \cos kx\ e^{-k^2 Dt} dk \int_{-\infty}^{+\infty} c_o(\lambda)\cos k\lambda d\lambda$$

$$= \frac{S}{\pi}\int_{o}^{\infty} \cos kx\ e^{-k^2 Dt} dk \qquad (7.131)$$

καθ'ὅσον:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cos kx dk = 2\int_{o}^{\infty} \cos kx dk \qquad (7.132)$$

Θέτοντες:

$$U = \int_{o}^{\infty} \cos kx\ e^{-k^2 Dt} dk \qquad (7.133)$$

διά παραγωγίσεως ὡς πρός x λαμβάνομεν:

$$\frac{dU}{dx} = -\int_{o}^{\infty} k\sin kx\ e^{-k^2 Dt} dk \qquad (7.134)$$

Δι'ὁλοκληρώσεως κατά μέρη εὑρίσκομεν:

$$\frac{dU}{dx} = \left[\frac{1}{2Dt}\ \ e^{-k^2 Dt}\sin kx\right]_{o}^{\infty} - \int_{o}^{\infty}\frac{x}{2Dt}\cos kx\ e^{-k^2 Dt} dk \qquad (7.135)$$

Ὁ πρῶτος ὅρος μηδενίζεται εἰς ἀμφότερα τά ὅρια καί ἐπομένως, βάσει καί τῆς ἐξισώσεως (7.133), λαμβάνομεν:

$$\frac{dU}{dx} = -\int_0^\infty \frac{x}{2Dt} \cos kx \, e^{-k^2Dt} dk = -\frac{x}{2Dt} U \qquad (7.136)$$

Ἄρα:

$$\frac{dU}{U} = -\frac{x}{2Dt} dx \qquad (7.137)$$

καί:

$$\ln U = -\frac{x^2}{4Dt} + \ln B \qquad (7.138)$$

ὅπου lnB ἡ σταθερά τῆς ὁλοκληρώσεως.
Ἐντεῦθεν:

$$U = B\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \qquad (7.139)$$

Διά νά προσδιορίσωμεν τήν σταθεράν B θέτομεν x=0 εἰς τάς ἐξισώσεις (7.133) καί (7.139), ὅτε προκύπτει:

$$B = U_o = \int_0^\infty e^{-k^2Dt} dk \qquad (7.140)$$

βάσει δέ τοῦ πίνακος (4.1), λαμβάνομεν:

$$B = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{Dt}} \qquad (7.141)$$

Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (7.139) γράφεται:

$$U = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{Dt}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \qquad (7.142)$$

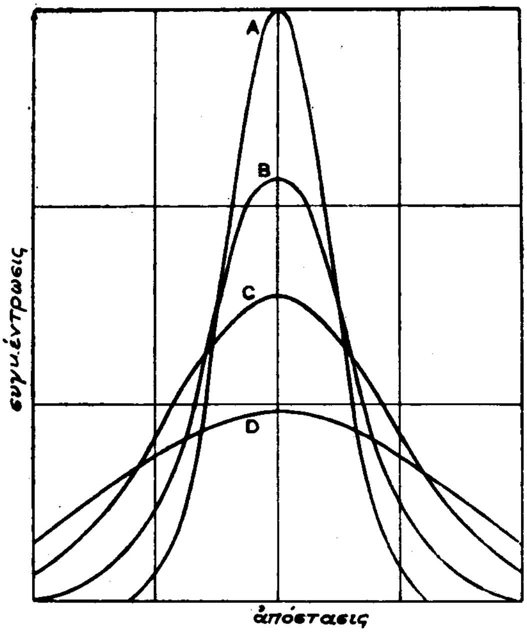
Ἀντικαθιστῶντες τήν τιμήν ταύτην εἰς τήν ἐξίσωσιν (7.131) καταλήγομεν:

$$c = \frac{S}{\pi} U = \frac{S}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi}{Dt}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}} = \frac{S}{2\sqrt{\pi Dt}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \qquad (7.143)$$

Ἡ 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 :

$$c = Ae^{-\alpha x^2} \qquad (7.144)$$

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.

* * *