ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Από τη θεωρία των τελείων αερίων γνωρίζουμε ότι όταν ένα αέριο, το οποίο βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία, τότε το ποσοστό των σωματιδίων που έχουν ταχύτητες κατά τη διεύθυνση καθενός από τους τρεις άξονες ενός καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων δίδεται από τη **συνάρτηση κατανομής Gauss**[1]**.** Έτσι πχ η πιθανότητα $dp(v_x)$ να έχει ένα σωματίδιο ταχύτητα κατά τον άξονα x μεταξύ των τιμών v_x και $v_x + dv_x$ είναι:

$$dp(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k\mathrm{T}}} e^{-\frac{m.v_x^2}{2kT}} dv_x = f_x(v_x) dv_x \quad ^{2} \qquad (1)$$

Αν τώρα παραστήσουμε με n την αριθμητική πυκνότητα των σωματιδίων του αερίου, τότε η πιθανότητα $dp(v_x)$ θα ισούται με το ποσοστό $\frac{dn(v_x)}{n}$ των σωματιδίων που έχουν ταχύτητες κατά τον άξονα των x στο διάστημα μεταξύ v_x και $v_x + dv_x$ άρα:

$$dp(v_x) = \frac{dn(v_x)}{n} \Rightarrow dn(v_x) = n.dp(v_x)$$

ή ισοδύναμα:

$$dn(v_x) = n\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m.v_x^2}{2kT}} dv_x = nf_x(v_x) dv_x$$

Ομοίως οι αντίστοιχες σχέσεις που δίδουν την πιθανότητα και την αριθμητική πυκνότητα των σωματιδίων με ταχύτητα κατά τη διεύθυνση y, μεταξύ των τιμών v_y και $v_y + dv_y$ είναι:

$$dp(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m.v_y^2}{2kT}} dv_y = f_y(v_y) dv_y$$

και

$$dn(v_y) = ndp(v_y) = n\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m.v_y^2}{2kT}} dv_y = nf_y(v_y) dv_y$$

Τέλος οι σχέσεις για σωματίδια με ταχύτητες μεταξύ των τιμών v_z και $v_z + dv_z$ είναι:

$$dp(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m.v_z^2}{2kT}} dv_z = f_z(v_z) dv_z$$

και

$$dn(v_z) = ndp(v_z) = n\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m.v_z^2}{2kT}} dv_z = nf_z(v_z) dv_z$$

---

[1] *Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας της κατανομής Gauss δίδεται από τη σχέση* $f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\sigma^2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$, *όπου* $\sigma > 0$ *είναι η τυπική απόκλιση και* μ *η μέση τιμή της μεταβλητής με* $-\infty < \mu < +\infty$

[2] *Η συνάρτηση* $f_x(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m.v_x^2}{2kT}}$ *είναι η συνάρτηση κατανομής Gauss που περιγράφουμε στην παραπάνω υποσημείωση και τα σύμβολα m, k, T έχουν τη συνηθισμένη σημασία της μάζας του σωματιδίου, της σταθεράς Boltzmann και της απολύτου θερμοκρασίας.*

Όμως, πρακτικά, δεν ενδιαφερόμαστε για τον αριθμό των σωματιδίων με ορισμένη ταχύτητα ως προς κάποια συγκεκριμένη διεύθυνση στο χώρο, αλλά μας ενδιαφέρει η πιθανότητα $dp(v)$ ή το ποσοστό των σωματιδίων $\frac{dn(v)}{n}$ με συνολική ταχύτητα μεταξύ των τιμών v και $v+dv$. Η συνολική αυτή ταχύτητα δίδεται από τη σχέση:

$$v^2 = v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2$$

Η πιθανότητα αυτή υπολογίζεται σύμφωνα με την **αρχή του μοριακού χάους** σύμφωνα με την οποία, οι ταχύτητες (άρα και οι κατανομές) κατά τις διευθύνσεις x, y και z είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους. Επομένως σύμφωνα με βασικά συμπεράσματα της θεωρίας των πιθανοτήτων[3], η κοινή συνάρτηση κατανομής f_{xyz}, που δίνει την πιθανότητα $dp(v_x, v_y, v_z)$ να έχει ένα σωματίδιο ταχύτητες μεταξύ v_x και $(v_x + dv_x)$, v_y και $(v_y + dv_y)$ και v_z και $(v_z + dv_z)$ ισούται με

$$f_{xyz} = f_x . f_y . f_z$$

και η πιθανότητα $dp(v_x, v_y, v_z)$ δίδεται από τη σχέση:

$$dp(v_x, v_y, v_z) = (\sqrt{\frac{m}{2nkT}} e^{-\frac{m.v_x{}^2}{2kT}} dv_x).(\sqrt{\frac{m}{2nkT}} e^{-\frac{m.v_y{}^2}{2kT}} dv_y).(\sqrt{\frac{m}{2nkT}} e^{-\frac{m.v_z{}^2}{2kT}} dv_z)$$

κάνοντας τις πράξεις παίρνουμε:

$$dp(v_x, v_y, v_z) = \sqrt{\frac{m^3}{(2nkT)^3}} e^{-\frac{m.(v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

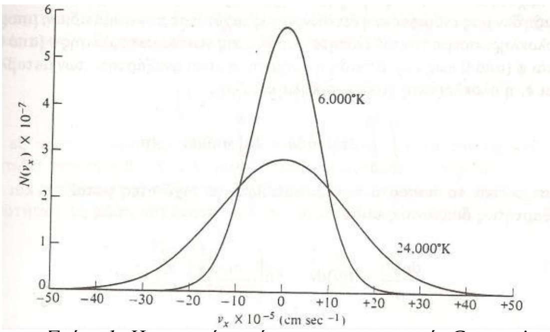
και επειδή όπως έχουμε πει είναι $v^2 = v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2$ η παραπάνω σχέση παίρνει τη μορφή:

$$dp(v_x, v_y, v_z) = \sqrt{\frac{m^3}{(2nkT)^3}} e^{-\frac{m.v^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z = f_{xyz}(v) dv_x dv_y dv_z$$ [4]

Έτσι η πιθανότητα $dp(v_x, v_y, v_z)$ δηλαδή το ποσοστό $\frac{dn(v_x, v_y, v_z)}{n}$ των σωματιδίων με ταχύτητες μεταξύ v και $v+dv$ ανεξαρτήτως διευθύνσεως προκύπτει από το ολοκλήρωμα:

$$\int dp(v_x, v_y, v_z) = \int \frac{dn(v_x, v_y, v_z)}{n} = \int f_{xyz}(v) dv_x dv_y dv_z$$

Αν τώρα αντί για καρτεσιανές συντεταγμένες χρησιμοποιήσουμε σύστημα σφαιρικών συνταγμένων, ο στοιχειώδης όγκος στον χώρο



Σχήμα 1: Η γραφική παράσταση της κατανομής Gauss σ' ένα σύστημα μονάδων όπου m/kT = 1. Το εμβαδό της επιφανείας μεταξύ της καμπύλης και του άξονα x΄x δίνει τη ζητούμενη πιθανότητα.

---

[3] *Βλέπε Πιθανότητες και Στατιστική του M. Spiegel, 1977*

[4] *Όπου* $f_{xyz}(v) = \sqrt{\frac{m^3}{(2nkT)^3}} e^{-\frac{m.v^2}{2kT}}$ *είναι η συνάρτηση της πιθανότητας να έχει ένα σωματίδιο ταχύτητα μεταξύ* v *και* $v + dv$

των ταχυτήτων $dV = dv_x dv_y dv_z$ θα μετασχηματιστεί ισοδύναμα σε

$$dV = v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi$$

Το τελευταίο ολοκλήρωμα λοιπόν μετασχηματίζεται αντίστοιχα στο:

$$\int f_{xyz}(v) dv_x dv_y dv_z = \int\int\int f_{xyz}(v) v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv$$

Χωρίζοντας τις μεταβλητές του τριπλού ολοκληρώματος παίρνουμε το ισοδύναμο:

$$\int f_{xyz}(v) dv_x dv_y dv_z = \int (\int\int \sin\theta d\theta d\varphi) f_{xyz}(v) v^2 dv$$

Τα όρια ολοκληρώσεως του διπλού τριγωνομετρικού ολοκληρώματος θα είναι, **από** *0* **έως** π, **για το όρισμα** θ (αφού το ολοκλήρωμα εκφράζει όγκο επομένως θα πρέπει να έχει θετικό πρόσημο και $\int \sin\theta . d\theta > 0$ όταν $0 > \theta > \pi$) και **από** *0* **έως** 2π, **για το όρισμα** φ (αφού δε μας ενδιαφέρει η διεύθυνση της ταχύτητας των σωματιδίων έτσι $0 > \varphi > 2\pi$**)**

Έτσι είναι:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta d\varphi = \int_0^{2\pi} (\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta) d\varphi = \int_0^{2\pi} 2 d\varphi = 2\int_0^{2\pi} d\varphi = 2 \cdot 2\pi = 4\pi$$

διότι: $\int_0^{\pi} \sin\theta . d\theta = -(\cos\pi - \cos 0) = 2$

επομένως το ζητούμενο ολοκλήρωμα θα είναι:

$$\int f_{xyz}(v) dv_x dv_y dv_z = 4\pi \int f_{xyz}(v) v^2 dv = 4\pi \int (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m.v^2}{2kT}} v^2 dv \qquad (2)$$

Η σχέση

$$\frac{dn(v)}{n} = f(v) dv = 4\pi (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m.v^2}{2kT}} v^2 dv \qquad (3)$$

είναι γνωστή ως **συνάρτηση κατανομής Maxwell-Boltzmann** και περιέχει όλες τις πληροφορίες για τις στατιστικές ιδιότητες ενός τελείου αερίου.
Όμως η παραπάνω σχέση δεν είναι εύχρηστη, επειδή το ολοκλήρωμα (1) είναι δύσκολο να υπολογιστεί αναλυτικά.
Για να υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα (2) χρησιμοποιούμε τις **στατιστικές ροπές** της συναρτήσεως κατανομής Maxwell-Boltzmann, οι οποίες προκύπτουν πολλαπλασιάζοντας τη συνάρτηση $f(v) = 4\pi \sqrt{\frac{m^3}{(2nkT)^3}} e^{-\frac{m.v^2}{2kT}}$ επί τις διάφορες δυνάμεις της ταχύτητας v και ολοκληρώνοντας ως προς v.

Έτσι η ροπή **μηδενικής τάξεως** της (3) είναι:

$$\int_0^{\infty} f(v) v^0 dv = \int_0^{\infty} f(v) dv = 1$$ [5]

[5] *Το ολοκλήρωμα αυτό εκφράζει την πιθανότητα να έχει ένα σωματίδιο ταχύτητα από 0 έως* ∞ *γεγονός που είναι* ***βέβαιον***.

Η ροπή **πρώτης τάξεως** της (3) δίδεται από τη σχέση:

$$\int_0^\infty f(v)v dv = \prec v \succ = 2(\frac{2kT}{\pi.m})^{\frac{1}{2}}$$

και μας δίνει, σύμφωνα με τη θεωρία των πιθανοτήτων, τη **μέση ταχύτητα** $\prec v \succ$ των σωματιδίων του αερίου.
Τέλος η ροπή **δευτέρας τάξεως** της (3) δίδεται από τη σχέση:

$$\int_0^\infty f(v)v^2 dv = \prec v^2 \succ = \frac{3kT}{m}$$

και μας δίνει τη **μέση τετραγωνική ταχύτητα** των σωματιδίων. Αυτή είναι πολύ σημαντική «ποσότητα», αφού μπορούμε από αυτή να υπολογίσουμε τη μέση κινητική ενέργεια των σωματιδίων.
Πράγματι από την $\prec v^2 \succ = \frac{3kT}{m}$ και πολλαπλασιάζοντας αμφότερα τα μέλη με τον παράγοντα $(1/2)m$ παίρνουμε τη σχέση:

$$\frac{1}{2}m \prec v^2 \succ = \frac{3kT}{2} \qquad (4)$$

που συνδέει τη **μέση κινητική ενέργεια** των σωματιδίων (πρώτο σκέλος της εξισώσεως), με τη θερμοκρασία του.

Καταστατική εξίσωση των αερίων

Θα αποδείξουμε τώρα την καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων και θα τη συνδέσουμε με την παραπάνω σχέση που δίνει τη μέση κινητική του ενέργεια.

Η πίεση που ένα αέριο εξασκεί σε κάποια επιφάνεια ισούται με τον ρυθμό μεταφοράς ορμής ανά μονάδα επιφανείας κατά την κάθετη προς την επιφάνεια κατεύθυνση, δηλαδή:

$$P = \frac{dp/dt}{A}$$

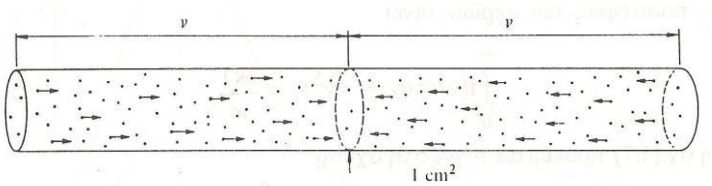
όπου dp/dt είναι ο ρυθμός μεταφοράς της ορμής και *A* η επιφάνεια δια της οποίας μεταφέρεται κάθετα αυτή η ορμή.
Για απλοποίηση των πράξεων και χωρίς βλάβη της γενικότητος[6], θα επιλέξουμε ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων, στο οποίο ο άξονας των x θα είναι κάθετος στη μοναδιαία επιφάνεια στην οποία θέλουμε να υπολογίσουμε την πίεση. Κατασκευάζουμε δύο κυλίνδρους με κοινή βάση τη μοναδιαία επιφάνεια και ύψος ℓ_x, την απόσταση[7] που διανύουν τα σωματίδια σε χρόνο $t = 1\sec$. (Σχήμα 2)

---

[6] *Η υπόθεση αυτή ισχύει μόνον όταν δεν υπάρχει προτιμητέα διεύθυνση στο χώρο από τη φυσική και τη γεωμετρία του προβλήματος, όταν δηλαδή το πεδίο των ταχυτήτων του αερίου είναι **ισοτροπικό.** Σε αντίθετη περίπτωση διαφορετική επιλογή κατευθύνσεως της στοιχειώδους επιφανείας, στην οποία θα υπολογίζονταν η πίεση, θα έδινε διαφορετικό αποτέλεσμα και η πίεση ως **τανυστικό μέγεθος** θα χρειαζόταν εννέα διαφορετικές συνιστώσες για τον υπολογισμό της!*

[7] *Η απόσταση αυτή αριθμητικά ισούται με* $\ell_x = v_x.t = v_x.1 = v_x$ *και αντίστοιχα* $\ell_x = -v_x.t = -v_x$ *για σωματίδια με αρνητική ταχύτητα (αντίθετη της* v_x *).*

Ο αριθμός των σωματιδίων $dN(v_x)$ με ταχύτητα μεταξύ των τιμών v_x και $v_x + dv_x$, που διασχίζουν στη μονάδα του χρόνου αυτή τη μοναδιαία επιφάνεια από την καθεμία από τις δύο πλευρές της, θα ισούται με τον αριθμό των σωματιδίων με τις παραπάνω ταχύτητες που βρίσκονται μέσα σ' αυτούς τους δύο κυλίνδρους.



Σχήμα 2: Ο αριθμός $dN(v_x)$ των σωματιδίων που διασχίζουν τη μοναδιαία επιφάνεια και από τις δύο της πλευρές, είναι το σύνολο των σωματιδίων που περιέχονται μέσα στους δύο κυλίνδρους

Αν τώρα $dn(v_x)$ είναι η αριθμητική πυκνότητα των σωματιδίων με ταχύτητες κατά τον άξονα των x μεταξύ των τιμών v_x και $v_x + dv_x$ τότε θα είναι:

$$dN(v_x) = dn(v_x)\ell_x$$

και αφού $\ell_x = 1.v_x$ θα είναι:

$$dN(v_x) = dn(v_x)\cdot 1 \cdot v_x = dn(v_x)v_x$$

Η ορμή όμως που μεταφέρει το κάθε σωματίδιο είναι, ως γνωστόν mv_x επομένως **η συνολική ορμή** που μεταφέρεται στη μοναδιαία επιφάνεια (της βάσεως του κυλίνδρου) από τα σωματίδια ταχύτητας v_x θα είναι:

$$dp(v_x) = dN(v_x)\cdot(mv_x) = dn(v_x)v_x(mv_x) = m{v_x}^2 dn(v_x) \qquad (5)$$

Όταν τώρα το αέριο βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία, η αριθμητική πυκνότητα $dn(v_x)$δίδεται όπως έχουμε δει παραπάνω από την κατανομή Gauss [σχέση (1)]

$$dn(v_x) = n\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}e^{-\frac{m.{v_x}^2}{2kT}}dv_x$$

οπότε η (5) γίνεται:

$$dp(v_x) = m{v_x}^2 n\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}e^{-\frac{m.{v_x}^2}{2kT}}dv_x$$

ή ισοδύναμα:

$$dp(v_x) = n.\sqrt{\frac{m^3}{2\pi kT}}.e^{-\frac{m.{v_x}^2}{2kT}}.{v_x}^2.dv_x$$

και ολοκληρώνοντας[8] την τελευταία σχέση παίρνουμε την ζητούμενη πίεση

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} dp(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} n\sqrt{\frac{m^3}{2\pi kT}}e^{-\frac{m.{v_x}^2}{2kT}}{v_x}^2 dv_x \qquad (6)$$

[8] *Αν ολοκληρώναμε από 0 έως $+\infty$ θα παίρναμε τη συνεισφορά των σωματιδίων που διασχίζουν την επιφάνεια Α κατά τη μία κατεύθυνση (από τα αριστερά προς τα δεξιά). Αφού όμως υπάρχουν και τα σωματίδια που κινούνται κατά την αντίθετη κατεύθυνση, που έχουν αντίθετη (αρνητική σε πρόσημο) ταχύτητα, θα μεταφέρουν και αντίθετη (ως προς την κατεύθυνση) ορμή. Άρα θα πρέπει να πάρουμε το ολοκλήρωμα και στα όρια από $-\infty$ έως 0. Επομένως τα όρια ολοκληρώσεως θα είναι συνολικά από $-\infty$ έως $+\infty$.*

Το ολοκλήρωμα αυτό υπολογίζεται εύκολα αν με αλλαγή μεταβλητής θέσουμε $t^2 = \frac{m{v_x}^2}{2kT}$ οπότε παίρνουμε ${v_x}^2 = \frac{2kT}{m}t^2$ και $dv_x = \sqrt{\frac{2kT}{m}}dt$ και η σχέση (6) γίνεται:

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} n.\sqrt{\frac{m^3}{2\pi kT}} e^{-t^2} (\frac{2kT}{m} t^2) d(\sqrt{\frac{2kT}{m}} t) = \int_{-\infty}^{+\infty} n\sqrt{\frac{m^3}{2\pi kT}} e^{-t^2} \frac{2kT}{m} t^2 \sqrt{\frac{2kT}{m}} dt$$

Κάνοντας τις πράξεις και βγάζοντας εκτός ολοκληρώματος τους σταθερούς όρους παίρνουμε ισοδύναμα:

$$P = n\sqrt{\frac{m^3}{2\pi kT}} (\frac{2kT}{m})^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} t^2 dt = 2\frac{nkT}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} t^2 dt$$

Υπολογίζοντας τέλος το ολοκλήρωμα $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} t^2 dt$ βρίσκουμε κατά προσέγγιση ότι είναι[9]:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} t^2 dt \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Έτσι έχουμε:

$$P = 2\frac{nkT}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

και τελικά κάνοντας τις απλοποιήσεις παίρνουμε:

$$P = n \cdot k \cdot T \qquad (7)$$

Η εξίσωση αυτή αποτελεί τον **νόμο των τελείων αερίων[10]** και είναι μια απλή συνέπεια της στατιστικής κατανομής Gauss την οποία ακολουθούν οι ταχύτητες των σωματιδίων ενός τελείου αερίου που βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία.

Σχέση καταστατικής εξισώσεως και μέσης τετραγωνικής ταχύτητας

Αν λύσουμε ως προς *kT* τη σχέση (4) παίρνουμε ισοδύναμα:

$$kT = \frac{1}{3} m \prec v^2 \succ \qquad (8)$$

---

[9] *Ο πλήρης υπολογισμός του ολοκληρώματος είναι δύσκολος και το αποτέλεσμα που παίρνουμε μετά από μη αναλυτικές μεθόδους είναι:* $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} t^2 dt = \frac{\sqrt{\pi} \cdot Erf(t\sqrt{\log(e)})}{4\log(e)^{\frac{3}{2}}} - \frac{e^{-t^2} t}{2\log(e)} \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ *όπου Erf είναι η Error Function.*

[10] ***Ο νόμος των τελείων αερίων P=nkT*** *ανακαλύφθηκε πειραματικά από τους Boyle-Mariott (1660), τον Charles (1787) και Gay-Lussac (1802) και είναι ισοδύναμος με την* ***P.V=n.R.T*** *δηλαδή την* ***καταστατική εξίσωση των αερίων***.

Αντικαθιστώντας τώρα στην καταστατική εξίσωση $P = n \cdot k \cdot T$ το ισοδύναμο του kT από την (8) παίρνουμε την

$$P = \frac{1}{3} nm \prec v^2 \succ = \frac{2}{3} n(\frac{1}{2} m \prec v^2 \succ)$$

η οποία δείχνει τη σχέση της πιέσεως του αερίου με την κινητική ενέργεια των σωματιδίων από τα οποία αποτελείται. Έτσι γίνεται σαφές ότι η πίεση δεν παριστάνει μόνο τη δύναμη, που εξασκούν τα σωματίδια του αερίου, ανά μονάδα επιφανείας. Είναι επίσης ανάλογη της κινητικής ενέργειας που έχουν τα σωματίδια του αερίου που περιέχονται στη μονάδα του όγκου. Αυτό το μέγεθος ονομάζεται **πυκνότητα ενέργειας του αερίου.**
Ο συντελεστής αναλογίας πιέσεως και μέσης κινητικής ενέργειας (είναι 2/3) είναι καθαρός αδιάστατος αριθμός και το γεγονός αυτό φανερώνει ότι η πίεση και η πυκνότητα ενέργειας μετριούνται με τις ίδιες μονάδες και είναι μεγέθη ισοδύναμα.

Ιωάννης Χρ. Αγαπάκης