

ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΦΑΒΡΙΚΑΝΟΥ
ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΑΕΡΙΩΝ
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ



ΑΘΗΝΑ 1983

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

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

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

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

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

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

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

ἐξαρτώμεναι ιδιότητες.

Ἰδιαίτεροι εὐχαριστίαι ἐκφράζονται εἰς τὴν ἐπιμελήτριαν τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας Δρα κ. Σοφίαν Βασιλειάδου-Ἀθανασίου διὰ τὴν κριτικὴν ἀνάγνωσιν καὶ ὑποδειχθείσας κατὰ τὴν ἔκδοσιν τοῦ παρόντος βελτιώσεις.

Α. ΦΑΒΡΙΚΑΝΟΣ

Δεκέμβριος 1974

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΝΕΑΣ ΕΚΔΟΣΕΩΣ

Εἰς τὴν νέαν ἔκδοσιν προσετέθησαν: ὡς δεῦτερον μέρος, ἡ Στατιστικὴ Μηχανικὴ (ἢ ὅποια ἐδιδάσκετο μέχρι τοῦδε ἀπὸ ἰδιοχειρῶν σημειώσεις) καὶ τὰ κεφάλαια (8.1) καὶ (8.2) εἰς τὰ ὅποια ἀναπτύσσονται τὸ φαινόμενον σήραγγος καὶ τὸ θεώρημα Virial κυματομηχανικῶς.

Α. ΦΑΒΡΙΚΑΝΟΣ

Ἰούλιος 1979

Ἀνατύπωση 1983

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γνωστόν ότι ή κλασσική θερμοδυναμική αναφέρεται είς τās μακροσκοπικές ιδιότητας τής ύλης (ώς π.χ. τήν πίεσιν, θερμοκρασίαν κλπ). Ή θερμοδυναμική δέν ενδιαφέρεται διά τήν δομήν τής ύλης, τόν χρόνον καί τούς μηχανισμούς κατά τούς όποίους λαμβάνει χώραν μία μεταβολή. Αί βασικάί αύτης άρχαί διατυποϋνται κατά φαινομενολογικόν τρόπον καί ή αξία τής θερμοδυναμικής έγκείται είς τήν γενικότητα τών άρχών αύτων. Τοϋτο από μιās πλευράς αποτελεί πλεονέκτημα, διότι μολονότι αί αντιλήψεις μας ως προς τήν δομήν τής ύλης μεταβάλλονται, έν τούτοις διά τήν θερμοδυναμικήν δέν παρίσταται ανάγκη μεταβολής, έφ' όσον αύτη δέν σχετίζεται μέ τήν δομήν τής ύλης. Ή πίεσις ή ή θερμοκρασία θά εξακολουθοϋν νά έχουν τήν αύτήν έννοιαν έφ' όσον αί αίσθήσεις μας παραμένουν αί αύται. Άλλά τό πλεονέκτημα τοϋτο συνοδεύεται από έν μειονέκτημα, τό όποϊον προκύπτει από τήν αύτήν βάσιν, δηλαδή από τήν μη δυνατότητα συνδέσεως τών άτομικών μετά τών μακροσκοπικών παραμέτρων. Έκ τής μελέτης τής κλασσικής θερμοδυναμικής ούδεμίαν πληροφορίαν δυνάμεθα νά έχωμεν επί άτομικής κλίμακος. Άλλ' έφ' όσον δέν άμφισβητείται ό άτομικός χαρακτήρ τής ύλης, πρέπει αί μακροσκοπικάί ιδιότητες νά προκύπτουν εκ τών άτομικών παραμέτρων, όταν αύται αναφέρονται είς ένα μεγάλον άριθμόν μορίων.

Διά νά έχωμεν πληροφορίας επί άτομικής κλίμακος, πρέπει νά είσέλθωμεν είς τόν μικρόκοσμον καί νά προσπαθήσωμεν νά έξηγήσωμεν κατά ποϊον τρόπον αί μακροσκοπικάί ιδιότητες προκύπτουν εκ τής ίδιας συμπεριφοράς τών άτόμων. Ή πρώτη τοι-

αύτη αντίληψις ἐμφανίζεται εἰς τὴν θεωρίαν τοῦ Bernoulli τὸ 1738, ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τὴν πρώτην διατύπωσιν τῆς μετέπειτα ἀναπτυχθείσης κινητικῆς θεωρίας τῶν ἀερίων. Ἡ κινητικὴ θεωρία καὶ ἡ στατιστικὴ θερμοδυναμικὴ ἀποτελοῦν τὸν σύνδεσμον τῆς ἀτομικῆς φύσεως τῆς ὕλης καὶ τῶν ἐμφανιζομένων μακροσκοπικῶν ἰδιοτήτων αὐτῆς. Μὲ ἄλλους λόγους δίδουν μίαν μικροσκοπικὴν ἐξήγησιν τῶν μακροσκοπικῶν ἰδιοτήτων.

Ἡ μελέτη ὅθεν ἑνὸς συστήματος δύναται νὰ γίνῃ εἴτε κατὰ τὴν μακροσκοπικὴν (θερμοδυναμικὴν) ἀποψιν εἴτε κατὰ τὴν μικροσκοπικὴν τοιαύτην (κινητικὴν θεωρίαν, στατιστικὴν θερμοδυναμικὴν) ἐφαρμοζομένην ἐπὶ ἑνὸς μεγάλου ἀριθμοῦ μορίων. Αἱ χρησιμοποιοῦμεναι εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν μέθοδοι εἶναι, κατ'ἀνάγκην, στατιστικοῦ χαρακτῆρος.

Γενικῶς, ἡ μακροσκοπικὴ περιγραφή τοῦ συστήματος προκύπτει ἐκ τῆς μικροσκοπικῆς τοιαύτης, διότι μία μακροσκοπικὴ ἰδιότης εἶναι ἡ μέση τιμὴ ἑνὸς μεγάλου ἀριθμοῦ μικροσκοπικῶν ἰδιοτήτων. Ἐπὶ παραδείγματι ἡ πίεσις, ἡ ὁποία διεπιστώθη καὶ ἐμετρήθη πρὶν ἢ διατυπωθῆ ἡ θεωρία τῆς μοριακῆς κινήσεως, εἶναι ἡ μέση τιμὴ τῆς ταχύτητος μεταβολῆς τῆς ὀρμῆς εἰς τὴν μονάδα ἐπιφανείας λόγῳ συγκρούσεων τῶν μορίων μετὰ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου.

Εἰς τὴν κινητικὴν θεωρίαν τῶν ἀερίων ἡ μικροσκοπικὴ ἀποψις βασίζεται ἐπὶ μιᾶς λίαν ἀπλῆς μοριακῆς εἰκόνας:

- α) Ἐν ἀέριον ἀποτελεῖται ἀπὸ μόρια, ἀλλ'ὁ ὄγκος τούτων εἶναι ἀμελητέος ἔναντι τοῦ ὀλικοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου.
- β) Τὰ μόρια, κινούμενα συνεχῶς, συμπεριφέρονται ὡς ἐλαστικαὶ σφαιραὶ, ἀλλὰ δὲν ἀσκοῦνται δυνάμεις ἕλξεως ἢ ἀπώσεως μετὰ τῶν.
- γ) Ἡ μόνη ἐνέργεια τὴν ὁποίαν ἔχουν τὰ μόρια εἶναι ἡ κινητικὴ ἐνέργεια.

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

Ἡ στατιστική θερμοδυναμική δέχεται τήν ἐνεργειακὴν ἀποφιν τῶν μορίων. θεωρεῖ δηλαδή ὅτι ἡ ὕλη ἀποτελεῖται ἀπό μόρια τά ὁποῖα κατανέμονται μεταξύ τῶν διαφόρων ἐνεργειακῶν σταθμῶν. Ἡ στατιστικὴ μελέτη βασίζεται ἐπὶ μιᾶς βασικῆς ἀρχῆς: Εἰς ἓν σύστημα μορίων ἡ πλέον πιθανὴ κατανομὴ λαμβάνεται ὡς κατανομὴ ἰσορροπίας. Συνεπῶς διὰ σύστημα ἀποτελούμενον ἀπὸ ἓνα μέγαλον ἀριθμὸν μορίων (ἢ ἀτόμων) ἀποκλίσεις ἀπὸ τήν πλέον πιθανὴν κατανομήν παριστοῦν καταστάσεις μὴ ἰσορροπίας. Ἡ πιθανότης δέ τῆς κατανομῆς ἀποτελεῖ τὸν συνδετικὸν κρίκον μεταξύ τῶν ἀτομικῶν χαρακτηριστικῶν καί τῆς θερμοδυναμικῆς, καθ' ὅσον εἰς δεδομένην κατάστασιν ἀντιστοιχεῖ εἷς μέγαλος ἀριθμὸς μικροκαταστάσεων, αἱ ὁποῖαι μακροσκοπικῶς δέν δύνανται νά διακριθοῦν. Μολονότι γίνεται παραδεκτὴ, γενικῶς, ἡ ἰσχὺς τῆς κλασσικῆς θεωρίας, ἐν τούτοις αἱ ἀναφαινόμενα ἀσυμφωνία εἷς τινα συμπεράσματα τῆς κλασσικῆς θεωρίας πρὸς τά πειραματικὰ δεδομένα αἴρονται διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῆς κυματομηχανικῆς.

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟΝ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΑΕΡΙΩΝ

1. ΑΕΡΙΟΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΙΣ

1. 1. Άνεξάρτητοι μεταβληταί

Ἡ μακροσκοπικὴ κατάσταση ἑνὸς αἰρίου καθορίζεται ἀπὸ ὠρισμένες ἰδιότητες αἱ ὁποῖαι καλοῦνται καταστατικαὶ ἰδιότητες, ὡς εἶναι ὁ ὄγκος V , ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια U , ἡ ἐνθαλπία $H=U+PV$, ἡ ἐλευθέρη ἐνέργεια $F=U-TS$, ἡ ἐλευθέρη ἐνθαλπία $G=H-TS$ κλπ. Αἱ μεταβολαὶ αὐτῶν εἶναι ἀνεξάρτητοι τοῦ δρόμου. Τὰ διαφορικὰ τῶν καταστατικῶν αὐτῶν ἰδιοτήτων εἶναι τέλεια διαφορικά, ἡ εὐρεσις δὲ σχέσεων μεταξὺ τῶν μερικῶν παραγῶγων αὐτῶν ἔχει ἰδιαιτέραν σημασίαν διότι δίδει σχέσεις μεταξὺ μετρούμενων ἰδιοτήτων καὶ ἐκείνων αἱ ὁποῖαι δέν δύνανται νὰ μετρηθοῦν ἢ μετρῶνται δυσκόλως. Ὁ τρόπος ἀλλαγῆς τῶν μεταβλητῶν καὶ ἡ συσχέτισις μεταξὺ τῶν μερικῶν παραγῶγων δίδεται εἰς τὸ τέλος τοῦ κεφαλαίου 4.

Διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς καταστάσεως ἑνὸς αἰρίου δέν ἀπαιτεῖται ὁ καθορισμὸς τῶν τιμῶν ὅλων τῶν μεταβλητῶν τοῦ συστήματος ἀλλὰ ὁ καθορισμὸς τοῦ ἐλαχίστου ἀριθμοῦ τῶν μεταβλητῶν τοῦ συστήματος, καλουμένων ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, ἐκ τῶν ὁποίων καθορίζονται αἱ τιμαὶ τῶν ὑπολοίπων, αἱ ὁποῖαι καλοῦνται ἐξηρητημέναι μεταβληταί.

Συνήθως διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς μακροσκοπικῆς καταστάσεως ἑνὸς αἰρίου χρησιμοποιοῦνται τέσσαρες μεταβληταί: ὁ ὄγκος, ἡ πίεσις, ἡ θερμοκρασία καὶ ἡ μᾶζα (V, P, T, m) , ἐφ' ὅσον θεωροῦμεν ὅτι δέν ὑπάρχουν μαγνητικὰ καὶ ἠλεκτρικὰ πεδία καὶ ὅτι τὸ πεδίου βαρύτητος τὸ δρῶν ἐπὶ τοῦ συστήματος εἶναι ἀμελητέον. Αἱ μεταβληταὶ αὐταὶ δέν εἶναι αἱ ἀνεξάρτητοι με-

ταβληταί καί ἐκάστη ἐξ αὐτῶν δύναται νά ἐκφρασθῆ ὡς συνάρτησις τῶν ἄλλων π.χ. $P=f(V,T,m)$ κλπ. Ἐάν π.χ. ἔχωμεν 32gr καθαροῦ ἀερίου ὀξυγόνου, ἀποτελουμένου δηλαδή ἐκ τοῦ αὐτοῦ εἴδους μορίων, ἐντός δοχείου ὄγκου 100cm^3 εἰς 30°C , ἡ πίεσις τούτου καθορίζεται ἀφ' ἐαυτῆς ἐκ τῆς ἐξισώσεως τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \times 0.082 \times 303}{0.1} \approx 248 \text{ atm}$$

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

Εἰς ἀέριον καθαράν οὐσίαν, ὠρισμένης μάζης, αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταί εἶναι δύο. Ἦτοι ἐκ τῶν τριῶν μεταβλητῶν P,V,T , μόνον αἱ δύο εἶναι ἀνεξάρτητοι μεταβληταί. Συνεπῶς διά νά προσδιορισθῆ ἡ κατάσταση ἐνός καθαροῦ ἀερίου, ἀπαιτεῖται ἐκτός τῆς τιμῆς τῆς μάζης του, καί ἡ γινῶσις τῶν τιμῶν τῶν μεταβλητῶν P,V ἢ P,T , ἢ V,T . Ὅταν λοιπόν γράφωμεν $V=f(P,T)$ ἐννοοῦμεν ὅτι ἔχομεν ὠρισμένον ἀριθμόν γραμμομορίων ἢ ὅτι ὁ ὄγκος εἶναι ὁ γραμμομοριακός ὄγκος.

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

Τοῦτο προϋποθέτει τήν ὕπαρξιν τριῶν διαφόρων τύπων ἰσορροπιῶν, αἱ ὁποῖαι πρέπει νά ἰσχύουν ταυτοχρόνως. Πρῶτον, πρέπει

νά υπάρχει θερμική ισορροπία, ήτοι ή θερμοκρασία νά είναι ή αύτή καθ'όλην τήν έκτασιν τοῦ συστήματος. Δεύτερον, νά υπάρ-
χη ταυτοχρόνως καί χημική ισορροπία, ὥστε ή σύνθεσις νά μή μεταβάλλεται μετά τοῦ χρόνου, καί τρίτον, τό σύστημα νά εὐ-
ρίσκεται ἐν μηχανικῇ ισορροπίᾳ, ήτοι δέν πρέπει νά υπάρχει μακροσκοπική κίνησις ἐντός τοῦ συστήματος.

1. 2. Ἐντατικά καί ἐκτατικά ἰδιότητες

Αἱ μακροσκοπικά ἰδιότητες ἐνός συστήματος δύνανται νά διαιρεθοῦν εἰς δύο κατηγορίας, εἰς τὰς ἐκτατικάς καί τὰς ἐν-
τατικάς ἰδιοτήτας. Αἱ ἐκτατικά ἰδιότητες ἐξαρτῶνται ἀπό τήν μᾶζαν καί συνεπῶς ἔχουν προσθετικόν χαρακτήρα. Αἱ ἐντατικά ἰδιότητες δέν ἐξαρτῶνται ἀπό τήν μᾶζαν. Ἔστω ὅτι ἔχομεν 100gr ὕδατος 20°C καί ὅτι μετροῦμεν μερικάς ἰδιοτήτας αὐτοῦ ὡς π.χ τόν ὄγκον V , τήν πυκνότητα d , τήν τάσιν τῶν ἀτμῶν P , τήν θερ-
μοκρασίαν πήξεως T_f , τό ποσόν τῆς θερμότητος, ὑπό σταθεράν πί-
εσιν, ΔH_f , τό ὁποῖον ἐκλύεται κατά τήν πήξιν αὐτοῦ, τήν με-
ταβολήν τοῦ ὄγκου, ΔV , ὅταν ή θερμοκρασία ἀνέλθῃ ἀπό 20°
εἰς 21°C. Ὑποθέτομεν τώρα ὅτι ἐκτελοῦμεν τούς αὐτούς προσ-
διορισμούς μέ 200 gr ὕδατος ὑπό τὰς αὐτάς συνθήκας. Παρατη-
ροῦμεν ὅτι αἱ ἀριθμητικά τιμαί ὠρισμένων ἰδιοτήτων εἶναι αἱ αὐταί ὡς π.χ. τῶν d, P, T_f , ἐνῶ αἱ ἀριθμητικά τιμαί τῶν $V, m, \Delta H_f, \Delta V$ εἶναι διπλάσιαι. Ἰδιότητες ὡς αἱ d, P, T εἶναι ἐντα-
τικά ἰδιότητες. Αἱ ἄλλαι εἶναι ἐκτατικά ἰδιότητες. Ἐπο-
μένως ἐκ τῶν τεσσάρων μεταβλητῶν, ή πίεσις καί ή θερμοκρασία εἶναι ἐντατικά ἰδιότητες, ἐνῶ ή μᾶζα καί ὁ ὄγκος εἶναι ἐκ-
τατικά ἰδιότητες. Ὁ λόγος δύο ἐκτατικῶν ἰδιοτήτων εἶναι πάντοτε ἐντατική ἰδιότης, π.χ. $d=m/V$. Ἡ θερμοχωρητικότης ὑπό σταθεράν πίεσιν ἢ ὄγκον (C_p ἢ C_v) εἶναι ἐκτατική ἰδιό-
της, ἐνῶ αἱ γραμμομοριακά θερμοχωρητικότητες (ήτοι αἱ θερ-
μοχωρητικότητες κατά γραμμομόριον) c_p καί c_v εἶναι ἐντατι-

καί μεταβληταί. Αἱ δύο αὐταί μεταβληταί συνδέονται εἰς τὰ ἰδανικά ἀέρια διὰ τῆς ἀπλῆς σχέσεως $c_p - c_v = R$, ἡ ὁποία ἐξάγεται εὐκόλως ἐφ' ὅσον καθορίσωμεν σαφῶς τί ἐννοοῦμεν λέγοντες ἰδανικόν ἀέριον.

1. 3. Ἴδανικόν ἀέριον. Καταστατικὴ ἐξίσωσις

Ὡς ἰδανικόν ἀέριον ὀρίζομεν σύστημα ὑπακοῦν εἰς τὰς ἐξῆς ἐξισώσεις:

$$\alpha) \quad PV = nRT \quad (1.1)$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν αὐτοῦ,

$$\text{καί } \beta) \quad U = f(T) \quad (1.2)$$

ἡ ὁποία ἐκφράζει ὅτι ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια U αὐτοῦ (συμπίπτουσα ἐνταῦθα μέ τὴν κινητικὴν του ἐνέργειαν) εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας. Αἱ δύο αὐταί ἐξισώσεις εἶναι ἀναγκαῖαι καί ἰκαναί διὰ τὸν πλήρη χαρακτηρισμὸν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου.

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ καταστατικὴ ἐξίσωσις (1.1), ἡ ὁποία ἐκφράζει μίαν ἰδιαιτέραν σχέσιν μεταξύ τῶν μεταβλητῶν P, V, T , δέν καθορίζει πλήρως τὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος. Διὰ τὸν πλήρη χαρακτηρισμὸν τῆς μακροσκοπικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις τῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως, ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει ἡ καταστατικὴ ἐξίσωσις διὰ μερικῆς παραγωγίσεως. Ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς διὰ συνδυασμοῦ τοῦ πρώτου καί δευτέρου νόμου, δι' οἷανδήποτε διεργασίαν, ἀντιστρεπτὴν ἢ μή, ἔχομεν:

$$dU = Tds - PdV \quad (1.3)$$

ὅπου S ἡ ἐντροπία.

Δι' ὀλοκληρώσεως αὐτῆς ἔχομεν ὡς λύσιν τὴν ἐξίσωσιν:

$$U = f(S, V) \quad (1.4)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη καλεῖται θεμελιώδης ἐξίσωσις εἰς ἐνέργειαν καὶ ἀπεικόνισιν, καθ' ὅσον ἡ ἐνέργεια εἶναι ἡ ἐξηρητημένη μεταβλητὴ. Αἱ ἀνεξάρτητοὶ μεταβληταί S, V εἶναι ἐκτατικά ἰδιότητες καί ἡ V γεωμετρικοῦ (παραμορφωτικοῦ) χαρακτῆρος.

Ἡ U εἶναι ὁμοιογενῆς συνάρτησις πρώτου βαθμοῦ ὡς πρὸς ὅλας τὰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς, ἥτοι ἰσχύει:

$$\lambda U = f(\lambda S, \lambda V) \quad (1.5)$$

Διὰ μερικῆς παραγωγίσεως τῆς ἐξισώσεως (1.4) λαμβάνομεν τὰς δύο καταστατικὰς ἐξισώσεις:

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

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

Ἐάν λύσωμεν τὴν $T=f_1(S, V)$ ὡς πρὸς S καὶ θέσωμεν αὐτὴν εἰς τὴν $P=f_2(S, V)$ λαμβάνομεν τὴν P ὡς συνάρτησιν τῶν T, V , εἰς περίπτωσηί δέ ἰδανικοῦ ἀερίου τὴν συνήθη καταστατικὴν ἐξίσωσιν $P=nRT/V$.

Ἡ γνῶσις μιᾶς καταστατικῆς ἐξισώσεως δέν ἐπαρκεῖ διὰ τὸν πλήρη χαρακτηρισμὸν τοῦ συστήματος, καθ' ὅσον ἡ καταστατικὴ δέν εἶναι ἰσοδύναμος πρὸς τὴν θεμελιώδη ἐξίσωσιν. Τὸ σύνολον τῶν καταστατικῶν ἐξισώσεων τοῦ συστήματος εἶναι ἰσοδύναμον πρὸς τὴν θεμελιώδη ἐξίσωσιν. Τὸ γεγονός ὅτι ἡ θεμελιώδης ἐξίσωσις εἶναι ὁμοιογενῆς συνάρτησις πρώτου βαθμοῦ ἔχει ὡς συνέπειαν ὅτι αἱ καταστατικαὶ ἐξισώσεις εἶναι ὁμοιογενεῖς συναρτήσεις μηδενικοῦ βαθμοῦ, ἥτοι πολλαπλασιασμὸς ἐκάστης ἀνεξαρτήτου μεταβλητῆς ἐπὶ λ ἀφήνει τὴν συνάρτησιν ἀμετάβλητον π.χ.

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

Δηλαδή ἡ θερμοκρασία ἑνὸς συστήματος συνθέτου ἐκ δύο ὁμοίων ὑποσυστημάτων ἰσοῦται μὲ τὴν θερμοκρασίαν ἐκάστου ὑποσυστήματος.

1.4. Προσδιορισμὸς γραμμομοριακῆς μάζης

Ἡ ἐξίσωσις τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου $PV=nRT$ ἀποτελεῖ τὴν βάσιν πολλῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ τῶν γραμμομοριακῶν μαζῶν ἀερίων καὶ ἀτμῶν. Μολονότι ὁ ἀκριβέστερος προσδιορισμὸς ἐπιτυγχάνεται διὰ τοῦ φασματογράφου μάζης, ἐν τούτοις ἡ εὐκολία μετὰ τῆς ὁποίας προσδιορίζεται ἡ γραμμομοριακὴ μᾶζα βάσει τῆς ἀνωτέρω σχέσεως, ἀποτε-

λεϊ ιδιαίτερον πλεονέκτημα, ἐφ' ὅσον εἰς τὰς περισσοτέρας τῶν πε-
ριπτώσεων δέν ἐνδιαφερόμεθα δι' ἀκρίβειαν μεγαλύτεραν τοῦ 5%.

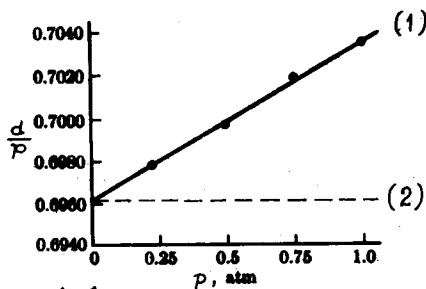
Ἐκ τῶν διαφορῶν μεθόδων, βασιζομένων εἰς τὴν ἐξίσωσιν
τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου, ἡ ἀκριβεστέρα μέθοδος εἶναι ἡ καλουμέ-
νη μέθοδος τῆς προεκβολῆς. Ἡ μέθοδος αὐτὴ βασίζεται ἐπὶ τοῦ
γεγονότος ὅτι ἡ συμπεριφορά τῶν πραγματικῶν ἀερίων πλησιάζει
τὴν συμπεριφορὰν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου εἰς χαμηλὰς πιέσεις.

Ἐκ τῆς σχέσεως $PV = \frac{m}{M} RT$ προκύπτει:

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

καὶ ἄρα:
$$\frac{d}{P} = \frac{M}{RT} \quad (1.8)$$

Συνεπῶς εἰς τὸ ἰδανικόν ἀέριον, ὁ λόγος d/P πρέπει νά εἶναι
ἀνεξάρτητος τῆς πίεσεως. Εἰς τὰ πραγματικά ἀέρια ὁ λόγος d/P
ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν πίεσιν. Εἰς χαμηλὰς πιέσεις ($\ll 1 \text{ atm}$) ὁ λόγος
 d/P εἶναι εὐθύγραμμος ἐξάρτησις τῆς πίεσεως P . Εἰς τὸ σχῆμα
(1.1) δίδεται ἡ ἐξάρτησις τοῦ λόγου d/P ἀπὸ τὴν πίεσιν διὰ
τὰ πραγματικά ἀέρια (1) καὶ διὰ τὸ ἰδανικόν ἀέριον (2).



Σχ. 1.1.

Λαμβάνοντες λοιπὸν πειραματικὰς τιμὰς τοῦ λόγου d/P διὰ δια-
φόρους πιέσεις καὶ προεκτείνοντες εἰς $P=0$ λαμβάνομεν τὴν ἐξ-
ίσωσιν:

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

ἐκ τῆς ὁποίας εὐρίσκομεν μέ ἀκρίβειαν τὴν γραμμομοριακὴν μᾶζαν.

Αἱ διάφοροι μέθοδοι προσδιορισμοῦ τῆς γραμμομοριακῆς μᾶζης
βάσει τῆς ἐξισώσεως $PV = nRT$, διαφέρουν μεταξύ των ἐκ τοῦ γεγονό-
τος ὅτι ἐκ τῶν 4 μεταβλητῶν P, V, m, T , ὄρισμένοι μεταβληταί, καθο-
ριζόμεναι ὑπὸ τῶν συνθηκῶν τοῦ πειράματος, παραμένουν ἐκάστοτε
σταθεραί.

1.5. Μέση γραμμομοριακή μάζα μίγματος αερίων

Ἡ ποσότης οὐσίας n , μονάς μετρήσεως τῆς ὁποίας εἶναι τό γραμμομόριον, συνδέεται μέ τήν μάζαν διὰ τῆς σχέσεως $m=Mn$, ὅπου M ἡ γραμμομοριακή μάζα οὐσίας ($\text{g}\cdot\text{mole}^{-1}$).

$$\text{Ἄρα: } n = \frac{m}{M}, \text{ καί διὰ τό μίγμα αερίων } \bar{M} = \frac{m}{\sum_i n_i} \quad (1.10)$$

Τό \bar{M} πολλαπλασιαζόμενον ἐπί τόν ὀλικόν ἀριθμόν τῶν γραμμομορίων $\sum_i n_i$ δίδει τήν μάζαν τοῦ μίγματος, ἥτοι:

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

Ἐπομένως:

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \frac{m_1 + m_2 + m_3 + \dots}{\sum_i n_i} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots}{\sum_i n_i} \\ &= x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 + \dots \end{aligned} \quad (1.12)$$

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

Ἐάν ἔχωμεν μίγμα δύο αερίων, τότε ἰσχύει:

$$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 = x_1 (M_1 - M_2) + M_2 \quad (1.13)$$

διότι $x_1 + x_2 = 1$. Ἐκ ταύτης ἔχομεν:

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

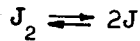
θεωροῦμεν τήν ποσότητα οὐσίας ὡς μίαν ἀπό τὰς βασικάς φυσικοχημικὰς ποσότητες. Ὡς μονάς τῆς ποσότητος οὐσίας εἶναι τό γραμμομόριον (mole). Τό γραμμομόριον εἶναι ἡ ποσότης οὐσίας ἑνός συστήματος περιέχοντος τόσας στοιχειώδεις μονάδας ὅσα ἄτομα ἄνθρακος ὑπάρχουν εἰς 12 ἀκριβῶς γραμμάρια τοῦ νουκλιδίου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

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

1.6. Ἀποκλίσεις ἀπό τήν ἰδανικὴν συμπεριφορὰν τῶν αερίων

Πολλάκις, κατὰ τόν ὑπολογισμόν τῆς γραμμομοριακῆς μάζης, αἱ εὐρυσκόμενα τιμαὶ πυκνότητος δέν ἀντιστοιχοῦν εἰς τήν ἀναμενομένην, βάσει τῆς χημικῆς συνθέσεως τῆς οὐσίας, γραμμομοριακῆς

μάξης. Αί αποκλίσεις αὐταί δέν ὀφείλονται εἰς τό ὅτι εὐρισκόμεθα εἰς τήν περιοχὴν ὑψηλῶν πιέσεων ἢ χαμηλῶν θερμοκρασιῶν, ὅτε ἀναμένεται μία ἀπόκλισις ἐκ τῆς ἰδανικῆς συμπεριφορᾶς (πραγματικὴ ἀπόκλισις), ἀλλ' εἰς τό γεγονός ὅτι ἡ οὐσία ὑπέστη διάσπασιν ἢ σύζευξιν (φαινομένη ἀπόκλισις). Οὕτως ὁ V. Meyer διεπίστωσεν ὅτι ἡ γραμμομοριακὴ μᾶζα τῶν ἀτμῶν J_2 δέν ἦτο 254 g.mole^{-1} ἀλλά διάφορος, λόγῳ τῆς θερμικῆς διασπάσεως αὐτοῦ καί τῆς ἀποκαταστάσεως χημικῆς ἰσορροπίας κατὰ τό σχῆμα:



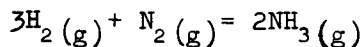
Συνεπῶς ἡ εὐρισκομένη γραμμομοριακὴ μᾶζα (φαινομένη γραμμομοριακὴ μᾶζα) εἶναι ἡ μέση γραμμομοριακὴ μᾶζα τοῦ ἐν ἰσορροπίᾳ συστήματος. Ἐκ τῆς φαινομένης ὁμως γραμμομοριακῆς μάξης δυνάμεθα νά εὕρωμεν τήν ἔκτασιν τῆς διασπάσεως (ἢ συζεύξεως), ἐκφραζομένης διὰ τοῦ καλουμένου βαθμοῦ διασπάσεως α καί βαθμοῦ συζεύξεως x .

1. 7. Βαθμὸς διασπάσεως (ἢ συζεύξεως) καί μεταβλητὴ προόδου ἀντιδράσεως

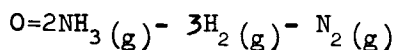
Αἱ χημικαὶ ἀντιδράσεις διακρίνονται τῶν πυρηνικῶν ἀντιδράσεων καθ' ὅσον εἰς τὰς τελευταίας ἔχομεν μεταβολὴν εἰς τό εἶδος τῶν ἀτόμων. Αἱ χημικαὶ ἐνώσεις προέρχονται ἐκ τῶν στοιχείων E_1, \dots, E_k κατὰ τό σχῆμα:

$$A_i = \sum_k \nu_k E_k \quad (1.15)$$

ὅπου A_i ἐν γραμμομόριον χημικῆς ἐνώσεως i , E_k ἐν γραμμομόριον στοιχείου k καί ν_k στοιχειομετρικοὶ συντελεσταί. Δεδομένου ὅτι τὰ στοιχεῖα εἰς τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις ἔχουν ἰδιότητος προσθετικὰς καί συντηρητικὰς, ἔπεται ὅτι κατὰ τήν καθ' οἷονδῆποτε τρόπον ἀποσύνθεσιν τῆς ἐνώσεως A_i θά ἔχωμεν πάντοτε τό αὐτό σύνολον στοιχείων. Θεωρήσωμεν ἤδη τήν ἀντίδρασιν:



Τήν ἐξίσωσιν ταύτην δυνάμεθα νά γράψωμεν ὑπὸ τήν μορφήν:



όπου οί στοιχειομετρικοί συντελεσταί τής αντίδράσεως λαμβάνονται συμβατικώς ως θετικοί διά τά προϊόντα τής αντίδρασε - ως καί άρνητικοί διά τά αντίδρώντα συστατικά.

Άρα οί στοιχειομετρικοί συντελεσταί εΐναι 2, -3, -1.

Δι' οίανδήποτε αντίδρασιν ἔχομεν:

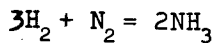
$$\begin{aligned} \eta \quad v_1 A_1 + v_2 A_2 &= v_3 A_3 + v_4 A_4 \\ 0 &= v_4 A_4 + v_3 A_3 - v_2 A_2 - v_1 A_1 \\ 0 &= \sum_i v_i A_i \end{aligned} \quad (1.16)$$

Είς τας χημικάς αντίδράσεις ισχύει ό νόμος τής διατηρήσεως τής μάζης, ό όποιος έκφράζεται διά τής έξισώσεως:

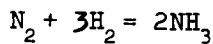
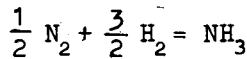
$$0 = \sum_i v_i M_i \quad (1.17)$$

όπου M_i ή γραμμομοριακή μάζα τοῦ συστατικού A_i .

Έφ' όσον ή σχέσις τών στοιχειομετρικῶν συντελεστῶν εΐς τήν αντίδρασιν:



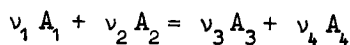
εΐναι 3:1:2, ἔπεται ότι καί οίονδήποτε πολλαπλάσιον τούτων θά χαρακτηρίζη τήν αὐτήν αντίδρασιν, μέ τήν διαφοράν ότι θά εΐναι αντίστοιχα πολλαπλάσια καί ἅπαντα τά έκτατικά μεγέθη τής αντίδράσεως. Π.χ. αΐ αντίδράσεις:



ἔχουν στοιχειομετρικούς συντελεστάς $-1/2, -3/2, +1$ καί $-1, -3, +2$. Έπομένως εΐς τούς ὑπολογισμούς τών σταθερῶν ίσορροπίας μιᾶς αντίδράσεως πρέπει νά καθορίζωνται αΐ τιμαί τών στοιχειομετρικῶν συντελεστῶν τής αντίδράσεως.

Τήν ἔκτασιν μιᾶς χημικῆς αντίδράσεως όρίζομεν διά τής μεταβλητῆς προόδου τής αντίδράσεως ξ .

Θεωρήσωμεν τήν αντίδρασιν:



Ἐάν ν_1 γραμμομόρια τοῦ συστατικοῦ A_1 , ἦτοι ὅσα δηλοῖ ὁ στοιχειομετρικός συντελεστής, καί ν_2 γραμμομόρια τοῦ συστατικοῦ A_2 ἀντιδράσουν πρὸς σχηματισμὸν ν_3 γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ A_3 καί ν_4 γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ A_4 , τότε λέγομεν ὅτι ἡ ἀντίδρασις συνεπληρώθη μίαν φοράν ἢ ὅτι ἡ ἀντίδρασις ἔχει προχωρήσει κατὰ μίαν μονάδα. Ἐάν ἀντιδράσουν $\nu_1 \xi$ γραμμομόρια τοῦ συστατικοῦ A_1 καί $\nu_2 \xi$ γραμμομόρια τοῦ συστατικοῦ A_2 πρὸς σχηματισμὸν $\nu_3 \xi$ γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ A_3 καί $\nu_4 \xi$ γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ A_4 , τότε λέγομεν ὅτι ἡ ἀντίδρασις συνεπληρώθη ξ φορές ἢ ὅτι ἔχει προχωρήσει κατὰ ξ μονάδας. Εἰς μίαν χημικὴν ἀντίδρασιν ἡ μεταβλητὴ προόδου ξ τῆς ἀντιδράσεως ὀρίζεται γενικῶς διὰ τῆς σχέσεως:

$$d\xi = \frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} \Rightarrow dn_i = \nu_i d\xi \quad (1.18)$$

ὅπου dn_i ἡ μεταβολὴ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ i κατὰ μίαν ἀπειροστήν διεργασίαν (ἦτοι διὰ μεταβολὴν τῆς μεταβλητῆς προόδου ἀπὸ ξ εἰς $\xi + d\xi$ ἢ ἄλλως δι' ἀπειροστήν πρόοδον $d\xi$).

Ἐάν $n_1^0, n_2^0, n_3^0, n_4^0$ εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων τῶν συστατικῶν πρὸ τῆς ἀντιδράσεως (πολλάκις n_3^0, n_4^0 ἐλλείπουν), τότε εἰς ἐκάστην χρονικὴν στιγμήν ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων τῶν συστατικῶν θά εἶναι:

$$n_i = n_i^0 \pm \nu_i \xi \quad (1.19)$$

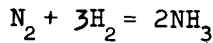
ὅπου τό πρόσσημον + τίθεται διὰ τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως καί τό πρόσσημον - διὰ τὰ ἀντιδρώντα συστατικά. Ἦτοι:

$$\begin{aligned} n_1 &= n_1^0 - \nu_1 \xi \\ n_2 &= n_2^0 - \nu_2 \xi \\ n_3 &= n_3^0 + \nu_3 \xi \\ n_4 &= n_4^0 + \nu_4 \xi \end{aligned} \quad (1.20)$$

Είς τήν ἀρχήν τῆς ἀντιδράσεως $\xi=0$. Ὄταν $\xi=1$, σημαίνει ὅτι ἀντέδρασαν τόσα γραμμομόρια, ὅσα δεικνύονται ὑπό τῶν στοιχειομετρικῶν συντελεστῶν ν_i π.χ. $n_1^0 - n_1 = \nu_1$.

Εἰς ἀπειροστήν πρόοδον $d\xi$ ἔχουν ἀντιδράσει $\nu_1 d\xi$ γραμμομόρια τοῦ συστατικοῦ A_1 καί $\nu_2 d\xi$ τοῦ συστατικοῦ A_2 πρὸς σχηματισμόν $\nu_3 d\xi$ γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ A_3 καί $\nu_4 d\xi$ γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ A_4 .

Διὰ τήν ἀντίδρασιν τῆς ἀμμωνίας



ἔχομεν:

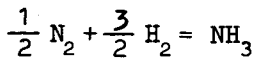
$$d\xi = \frac{dn_{NH_3}}{2} = \frac{dn_{H_2}}{|3|} = \frac{dn_{N_2}}{|1|}$$

$$n_{NH_3} = n_{NH_3}^0 + 2\xi$$

$$n_{H_2} = n_{H_2}^0 - 3\xi$$

$$n_{N_2} = n_{N_2}^0 - \xi$$

Διὰ τήν ἀντίδρασιν:



ἔχομεν:

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

$$n_{NH_3} = n_{NH_3}^0 + \xi$$

$$n_{H_2} = n_{H_2}^0 - \frac{3}{2} \xi$$

$$n_{N_2} = n_{N_2}^0 - \frac{1}{2} \xi$$

Ἐκ τῆς σχέσεως $n_i = n_i^0 \pm \nu_i \xi$ προκύπτει ὅτι ἡ μεταβλητὴ πρόοδου τῆς ἀντιδράσεως κυμαίνεται μεταξύ τῶν ὁρίων:

$$0 \leq \xi \leq \min \left| \frac{n_i^0}{\nu_i} \right| \quad (1.21)$$

Τό n_i αναφέρεται εἰς τὰ ἀντιδρῶντα συστατικά. Ἡ μεταβλητὴ προόδου, ὡς ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ της, εἶναι ἐντατικὴ ἰδιότης.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς θερμικῆς διασπάσεως ὁ βαθμὸς διασπάσεως α ὀρίζεται ἐκ τῆς γενικῆς σχέσεως:

$$\alpha = \frac{\text{ἀριθμὸς διασπασθέντων γραμμομορίων}}{\text{ἀρχικὸς ἀριθμὸς γραμμομορίων}}$$

ἦτοι:

$$\alpha = \frac{n_i^{\circ} - n_i}{n_i^{\circ}} \quad (1.22)$$

Ὁ βαθμὸς διασπάσεως α κυμαίνεται μεταξύ τῶν ὀρίων:

$$0 \leq \alpha \leq 1 \quad (1.23)$$

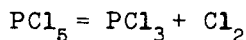
Ὁ βαθμὸς διασπάσεως εἶναι ἐντατικὴ παράμετρος καὶ συνδέεται μετὰ τῆς μεταβλητῆς προόδου ξ διὰ τῆς σχέσεως:

$$\alpha = \frac{\nu_1 \xi}{n_1^{\circ}} \quad (1.24)$$

Πράγματι διὰ τὴν ἀντίδρασιν $\nu_1 A_1 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ ἐκ τῆς σχέσεως $n_1 = n_1^{\circ} - \nu_1 \xi$ λαμβάνομεν $n_1^{\circ} - n_1 = \nu_1 \xi$ καὶ ἄρα:

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

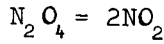
π.χ. διὰ τὴν θερμικὴν διάσπασιν τοῦ πενταχλωριούχου φωσφοῦ ἔχομεν:



$$\left. \begin{array}{l} n_1 = n_1^{\circ} - \xi \\ n_3 = n_3^{\circ} + \xi \\ n_4 = n_4^{\circ} + \xi \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} n_1^{\circ} - n_1 = \xi \text{ καὶ } \alpha = \frac{n_1^{\circ} - n_1}{n_1^{\circ}} = \frac{\xi}{n_1^{\circ}} \Rightarrow \xi = \alpha n_1^{\circ} \\ n_3 = \xi = \alpha n_1^{\circ} \\ n_4 = \xi = \alpha n_1^{\circ} \end{array} \right\} \text{δεδομένου ὅτι } n_3^{\circ} = n_4^{\circ} = 0$$

$$\text{Ἄρα } n_{\text{ολ}} = n_1 + n_3 + n_4 = n_1^{\circ} - \alpha n_1^{\circ} + \alpha n_1^{\circ} + \alpha n_1^{\circ} = n_1^{\circ} (1 + \alpha)$$

Διὰ τὴν θερμικὴν διάσπασιν τοῦ N_2O_4 ἔχομεν:

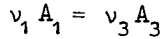


$$n_1 = n_1^{\circ} - \xi \quad \because \quad \xi = \alpha n_1^{\circ} \quad \because \quad n_1 = n_1^{\circ} - \alpha n_1^{\circ}$$

$$n_3 = n_3^{\circ} + 2\xi \quad \because \quad n_3 = 2\xi = 2\alpha n_1^{\circ}$$

καί
$$n_{\text{ολ}} = n_1 + n_3 = n_1^{\circ} - \alpha n_1^{\circ} + 2\alpha n_1^{\circ} = n_1^{\circ} (1 + \alpha)$$

Γενικώς διά τήν θερμικήν διάσπασιν



ἔχομεν:

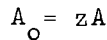
$$n_1 = n_1^{\circ} - \nu_1 \xi \Rightarrow \alpha = \frac{n_1^{\circ} - n_1}{n_1^{\circ}} = \frac{\nu_1 \xi}{n_1^{\circ}} \Rightarrow \xi = \frac{\alpha n_1^{\circ}}{\nu_1}$$

$$n_3 = \nu_3 \xi = \frac{\nu_3 \alpha n_1^{\circ}}{\nu_1}$$

καί

$$\begin{aligned} n_{\text{ολ}} &= n_1^{\circ} - \alpha n_1^{\circ} + \frac{\nu_3}{\nu_1} \alpha n_1^{\circ} = n_1^{\circ} \left[1 + \left(\frac{\nu_3}{\nu_1} - 1 \right) \alpha \right] = \\ &= n_1^{\circ} + n_1^{\circ} \frac{\Delta \nu}{\nu_1} \alpha = n_1^{\circ} + \xi \Delta \nu \end{aligned} \quad (1.25)$$

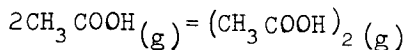
Ἄρα εἰάν μόριον A_0 διασπᾶται εἰς z μόρια A , ἦτοι εἰάν



τότε, εἰάν n_1° εἶναι τά ἀρχικά γραμμομόρια τῆς οὐσίας A_0 , θά ἔχωμεν:

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= n_1^{\circ} - n_1^{\circ} \alpha \\ n_3 &= z \alpha n_1^{\circ} \end{aligned} \right\} n_{\text{ολ}} = n_1^{\circ} \left[1 + (z-1) \alpha \right] \quad (1.26)$$

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



ἔχομεν τό γενικόν σχῆμα:

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

Ἰσχύουν:

$$n_1 = n_1^{\circ} - \nu_1 \xi$$

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

Άρα ο βαθμός συζεύξεως x , ο οποίος ορίζεται διά της σχέσεως

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

είναι:

$$x = \frac{n_1^{\circ} - n_1}{n_1^{\circ}} = \frac{\nu_1 \xi}{n_1^{\circ}} \quad (1.28)$$

καί

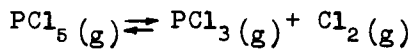
$$\xi = \frac{x n_1^{\circ}}{\nu_1}$$

Επομένως ἔχομεν:

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

Δηλαδή εἰς τὴν θερμικὴν ἰσορροπίαν ἔχομεν $n_1^{\circ}(1-x)$ ἀπλᾶ μόρια καὶ $n_1^{\circ}x/\nu_1$ πολλαπλᾶ μόρια. Εἰς τὸ $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$ ἔχομεν $\nu_1 = 2$ καὶ ἄρα $n_1^{\circ}(1-x)$ ἀπλᾶ καὶ $n_1^{\circ}x/2$ διπλᾶ μόρια.

Θεωρήσωμεν ἤδη ὅτι προσδιορίζομεν τὴν πυκνότητα τοῦ $\text{PCl}_5(\text{g})$ ὑπὸ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαίρας καὶ εἰς 182°C . Ἐκ ταύτης εὐρίσκειται ἡ γραμμομοριακὴ μᾶζα 147 g.mole^{-1} . Βάσει τῆς στοιχειομετρικῆς συνθέσεως ἡ γραμμομοριακὴ μᾶζα $208.4 \text{ g.mole}^{-1}$. Ἡ διαφορὰ ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι ὁ PCl_5 διεσπᾶσθη εἰς PCl_3 καὶ Cl_2 κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Ὡς εἶδομεν, ἐάν n ὁ ἀρχικὸς ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων τοῦ PCl_5 , ἀπομένουν κατὰ τὴν ἰσορροπίαν n -να γραμμομόρια PCl_5 .

Ἀντιστοιχῶς ἔχομεν δημιουργίαν na γραμμομορίων PCl_3 καὶ na γραμμομορίων Cl_2 .

Άρα ἔχομεν $n_{\text{ολ}} = n - na + na + na = n(1+a)$

Κατὰ τὴν θερμικὴν ἐπομένως διάσπασιν τοῦ PCl_5 ηὐξήθη ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων κατὰ παράγοντα $(1+a)$ καὶ ἄρα κατὰ τὴν κατωτέρω σχέσιν (1.30), ὑπὸ δεδομένην πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν, αὐξάνει καὶ ὁ ὄγκος τοῦ μίγματος τῶν ἀερίων, ἐνῶ ἡ πυ -

κνότης αὐτοῦ ἐλαττοῦται. Ἡ σχέσηις τῆς θεωρητικῆς πρὸς τὴν φαινόμενην πυκνότητα προκύπτει ἐκ τῶν ἐξισώσεων:

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

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

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

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

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

Ἐπομένως:

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

Ἡ σχέσηις αὕτη ἰσχύει εἰς ἣν περίπτωσιν ἓν μόριον διασπᾶται εἰς 2 μόρια.

Εἰς τὴν γενικὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν:

$$A_0 = zA$$

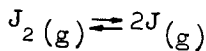
ἰσχύει:

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

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

Βάσει τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς δυνάμεθα νά προσδιορίσωμεν τὸν βαθμόν διασπάσεως, γνωστῶν ὄντων τῶν M_{θ} , M_{φ} καὶ z .

Οὕτως εὐρέθη ὅτι, διὰ τὸ J_2 ὑπὸ $P=1\text{atm}$ καὶ εἰς 842°C , $M_{\varphi} = 231$. Ἄρα ὁ βαθμός διασπάσεως τοῦ Ἰωδίου, βάσει τῆς ἰσορροπίας:



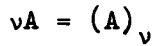
εἶναι:

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

Τούτο σημαίνει ότι έχουν διασπασθῆ 10% τῶν ἀρχικῶν μορίων. Εἰς 3000°C εὐρέθη $\alpha=1$, ἥτοι ἀπό τῆς θερμοκρασίας αὐτῆς καὶ ἄνω τό ἰώδιον εἶναι μονατομικόν.

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

Εἰς τὴν περίπτωσιν συζεύξεως κατὰ τό σχῆμα:



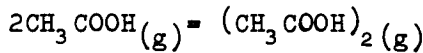
ἔχομεν:

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

ἢ

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

Διὰ τὴν ἰσορροπίαν



ἔχομεν:

$$\begin{array}{ccc} n(1-x) & & \frac{nx}{2} \\ M_\theta & & 2M_\theta \end{array}$$

καί

$$n_{\text{ολ}} = n(1-x+x/2) = n(1-x/2)$$

Ἄρα:
$$M_\varphi = \bar{M} = M_1 x_1 + M_2 x_2 = \frac{M_\theta n(1-x)}{n(1-x/2)} + \frac{2M_\theta n x/2}{n(1-x/2)}$$

καί

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

Εἰς τὴν αὐτὴν σχέσιν καταλήγομεν καὶ βάσει τῆς ἐξισώσεως (1.34).

Ὁ βαθμὸς διασπάσεως (ἢ συζεύξεως) ἐξαρτᾶται ὄχι μόνον ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὴν πίεσιν. Μολονότι ἡ εὐρεσις γραμμομοριακῆς μᾶζης μικροτέρας τῆς θεωρητικῆς ὑποθέτει διάσπασιν, ἐν τούτοις ἡ διεργασία διασπάσεως δέν συνοδεύεται πάντοτε ὑπὸ μεταβολῆς τῆς πυκνότητος. Θὰ ἔχωμεν μεταβολὴν εἰς τὴν πυκνότητα ὅταν κατὰ τὴν διάσπασιν ἔχωμεν μεταβολὴν

είς τόν ἀριθμόν τῶν γραμμομορίων ὡς π.χ. εἰς τήν διάσπασιν $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$. Ἐάν ὅμως δέν ἔχωμεν μεταβολήν εἰς τόν ἀριθμόν τῶν γραμμομορίων, ὡς π.χ. εἰς τήν διάσπασιν $2HJ(g) = H_2(g) + J_2(g)$, τότε μετρήσεις τῆς πυκνότητος δέν δίδουν πληροφορίας περί τῆς ἐκτάσεως τῆς διασπάσεως. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ὀλικῆς πιέσεως.

* * *