

ΕΙΣ ΤΗΝ ΜΝΗΜΗΝ ΤΟΥ ΠΑΤΡΟΣ ΜΟΥ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΝ ΟΥΣΙΝΟΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΥ
ΕΜΠΕΡΙΤΕΛΟΥΣ ΑΘΗΝΩΝ
33
A.1
RID 760



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

δ. Αντιτόπου

γνήσιον αντίτυπον φέρει την υπογραφήν του συγγραφέως

Δ. Αντιτόπου

Ἐπιθυμῶν πρὸς σύνταξιν τοῦ συγγράμματος τούτου ἔδωσαν αἱ ἀπὸ δεξιάς παραδόσεις μου Φυσικοχημείας εἰς τοὺς τεταρτοετείς φοιτητὰς τοῦ φυσικοῦ καὶ χημικοῦ τμήματος τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν. Εἰς τὸ παρὸν βιβλίον συμπεριελήφθησαν ἐξ ἑκάστου τῶν κεφαλαίων τοῦ εὐρέως αὐτοῦ κλάδου τῶν φυσικῶν ἐπιστημῶν τόσα, ὅσα, κατὰ τὴν γνώμην μου, εἶναι ἀπαραίτητα διὰ τὴν μόρφωσιν τῶν χημικῶν καὶ φυσικῶν ἐν Ἑλλάδι. Ἡ προσφερομένη ὕλη ἀποτελεῖ τὸ ἐλάχιστον τῶν φυσικοχημικῶν γνώσεων τὰς ὁποίας πρέπει νὰ κατέχωσι οἱ ἐξερχόμενοι τοῦ Πανεπιστημίου χημικοὶ καὶ φυσικοὶ καὶ τὰς ὁποίας θὰ χρησιμοποιήσουν ὡς βάσιν δι' οἰανδήποτε χημικῆς φύσεως ἔρευναν εἰς τὴν μετέπειτα σταδιοδρομίαν των. Συνεπῶς τὸ βιβλίον τοῦτο οὐδεμίαν ἀξίωσιν ἐγείρει νὰ ἐμφανισθῇ ὡς «πλήρης» βιβλίον Φυσικοχημείας. Πρὸς ἄνετον κατανόησιν τῶν ἐν αὐτῷ γραφομένων προὔποτίθεται ὅμως, ὅτι ὁ φοιτητὴς κατέχει τὴν εἰς τὸ Πανεπιστήμιον διδασκομένην Χημείαν καὶ Φυσικὴν ὡς καὶ τὰ στοιχεῖα τῆς ἀνωτέρας ἀναλύσεως.

Ἐλπίζω, ὅτι τὸ παρὸν σύγγραμμα θέλει φανῆ χρήσιμον καὶ εἰς ἐκείνους, οἵτινες ἀποφοιτήσαντες τοῦ Πανεπιστημίου εἰς προηγούμενα ἔτη δὲν εἶχον εὐκαιρίαν νὰ ἀκούσωσι παραδόσεις Φυσικοχημείας.

Ὅφείλω θερμὰς εὐχαριστίας εἰς τὸν βοηθόν μου Δ^{ος} κ. Δ. Σολωμόν ὡς καὶ εἰς τὸν πτυχιούχον τοῦ χημικοῦ τμήματος κ. Γ. Κούμουλον διὰ τὴν μεγάλην βοήθειαν τὴν ὁποίαν μοὶ παρέσχον κατὰ τὴν διόρθωσιν τῶν δοκιμίων.

Κηφισιά.

Νοέμβριος 1937.

ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελίς
Πρόλογος	ε'
Εισαγωγή	1

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Α΄.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

§ 1. Χαρακτηρισμός τῆς θερμοδυναμικῆς	5
§ 2. Τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα. Ὁ νόμος τῆς ἀφθαρσίας τῆς ἐνεργείας	6
§ 3. Θερμοχημικὰ παραδείγματα	9
§ 4. Μέθοδος προσδιορισμοῦ θερμοτήτων καύσεως.	12
§ 5. Ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τοῦ τόνου ἀντιδράσεων. Ὁ νόμος τοῦ Kirchhoff.	14
§ 6. Ἐσωτερικὴ ἐνέργεια, θερμότης, μηχανικὸν ἔργον.	18
§ 7. Περὶ καταστατικῶν ἐξισώσεων. Γενικὴ ἐξίσωσις τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων.	20
§ 8. Τὸ ἰδανικὸν ἀέριον Ἡ καταστατικὴ τοῦ ἐξίσωσις καὶ τὸ φαινόμενον τοῦ Joule.	24
§ 9. Προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους. Θερμικὴ διάσπασις.	27
§ 10. Ἰσόθερμος καταστατικὴ μεταβολὴ ἰδανικοῦ ἀερίου καὶ μηχανικὸν ἔργον.	30
§ 11. Ἀδιαβατικὴ μεταβολὴ καταστάσεως τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου. Ἡ ἐξίσωσις τοῦ Poisson.	34
§ 12. Μέθοδοι προσδιορισμοῦ μοριακῶν θερμοτήτων ἀερίων.	37
§ 13. Δεύτερον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα. Ἀντιστρεπτά καὶ μὴ ἀντιστρεπτά φαινόμενα.	40
§ 14. Ὁ κύκλος τοῦ Sadi Carnot. Ὁ οἰκονομικὸς συντελεστὴς θερμοκῶν μηχανῶν	44
§ 15. Συνέπειαι καὶ ἐφαρμογαὶ τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος. Ἡ ἐξίσωσις τῶν Clausius--Clapayron	48
§ 16. Περὶ χημικῆς ἰσορροπίας. Ὁ νόμος τῆς δρασέως τῶν μαζῶν καὶ ἡ θερμοδυναμικὴ αὐτοῦ παραγωγή.	51
§ 17. Τὸ μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας.	55
§ 18. Ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τῆς σταθερᾶς τῆς ἰσορροπίας. Ἡ ἀρχὴ τοῦ Le Chatelier	60
§ 19. Περὶ ἐντροπίας. Ἡ θερμοδυναμικὴ κλίμαξ θερμοκρασίας.	64
§ 20. Τὸ τρίτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα. Θεώρημα τοῦ Nernst.	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Β΄.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

Σελή

§ 1. Χαρακτηρισμός τῆς κινήτικῆς θεωρίας. Σύγκρισις τῶν μεθόδων αὐτῆς μετὰ τῆς θερμοδυναμικῆς	76
§ 2. Ἡ κινήτικῆ ἐρμηνεία τῆς πίεσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας. Ὁ νόμος τοῦ Avogadro	77
§ 3. Ὁ πειραματικὸς προσδιορισμὸς τῆς μοριακῆς ταχύτητος ἀερίων	79
§ 4. Ὑπολογισμὸς τῆς κατανομῆς τῶν ταχυτήτων διὰ τῆς μεθόδου τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς. Ὁ νόμος τοῦ Maxwell	82
§ 5. Αἱ εἰδικαὶ θερμότητες ἰδανικῶν ἀερίων. Ἡ ἀρχὴ τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας	85
§ 6. Πειραματικαὶ μέθοδοι εὐρέσεως τοῦ ἀριθμοῦ τοῦ Loschmidt	89
§ 7. Τὰ πραγματικὰ ἀέρια καὶ ἡ ἐξίσωσις τοῦ van der Waals	94
§ 8. Πρακτικαὶ ἐφαρμογαὶ τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων	105
§ 9. Τὸ παραχωρικόν	111
§ 10. Ἡ μέση ἐλευθέρη διαδρομὴ καὶ αἱ ἐξ αὐτῆς ἐξαρτώμεναι ιδιότητες τῶν ἀερίων	114
§ 11. Περὶ τῆς ταχύτητος χημικῶν ἀντιδράσεων	115
§ 12. Ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων. Ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως	124
§ 13. Περὶ ὁμογενοῦς καταλύσεως	131
§ 14. Περὶ ἑτερογενῶν ἀντιδράσεων καὶ ἑτερογενοῦς καταλύσεως	137
Περὶ ἑτερογενοῦς καταλύσεως	140
§ 15. Ἐντροπία καὶ πιθανότης	144

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Γ΄.

ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

§ 1. Χαρακτηρισμὸς τῶν πραγματικῶν διαλυμάτων	148
§ 2. Ὄσμωτικὴ πίεσις καὶ ὄσμωτικὰ διαφράγματα	150
§ 3. Αἱ διὰ διαλύσεως οὐσίας τινὸς προκαλούμεναι μεταβολαὶ τῶν σταθερῶν τοῦ διαλύτου	152
§ 4. Περὶ κλασματικῆς ἀποστάξεως	163
§ 5. Ἀπόσταξις μεθ' ὕδατος	167
§ 6. Ὁ κανὼν τῶν φάσεων τοῦ Williard Gibbs	168
§ 7. Διαγράμματα τήξεως, μεταλλικὰ χρώματα, θερμοκὴ ἀνάλυσις	173

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Δ΄.

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

§ 1. Αἱ ἀποκλίσεις ἀπὸ τοὺς νόμους τῆς ὄσμωτικῆς πίεσεως. Ἠλεκτρολύται	179
§ 2. Ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης τῶν ἠλεκτρολυτῶν. Ὁ νόμος ἀραιώσεως τοῦ W. Ostwald	181

Σελίς

§ 3. Μοριακὴ ἀγωγιμότης ἠλεκτρολυτῶν. Ὁ νόμος τοῦ Kohlrausch	184
§ 4. Οἱ ἀριθμοὶ μεταφορᾶς τοῦ Hittorf	196
§ 5. Ἡ αὐτοδιάστασις τοῦ ὕδατος περὶ τοῦ pH	201
§ 6. Θεωρία ὀγκομετρήσεως. Περὶ δεικτῶν	208
§ 7. Περὶ ἠλεκτρολυτικῶν δυναμικῶν. Ἡ θεωρία τῆς ἠλεκτροδιαλυτικῆς τάσεως τοῦ Nernst	214
§ 8. Περὶ κανονικῶν δυναμικῶν. Τὸ ἀπόλυτον δυναμικόν	225
§ 9. Δυναμικὰ ὀξειδοαναγωγῆς. Ἠλεκτρόδια δευτέρου εἶδους. Ὁ ἐκ μολύβδου συσσωρευτῆς	231
§ 10. Περὶ ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν. Ὁ συντελεστὴς τῆς ἐνεργότητος	237

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Ε΄.

Η ΚΟΛΛΟΕΙΔΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΙΣ

§ 1. Γενικὸς χαρακτηρισμὸς τῶν κολλοειδῶν	239
§ 2. Μέθοδοι παρασκευῆς κολλοειδῶν διαλυμάτων	245
§ 3. Λυόφοβα καὶ λυοφιλεῖς κολλοειδεῖς	247
§ 4. Ἡ ἰσορροπία τοῦ Donnan καὶ ἡ βιολογικὴ αὐτῆς σημασία	249
§ 5. Περὶ δυναμικῶν ὀριακῶν ἐπιφανειῶν	252
§ 6. Περὶ προσροφῆσεως	256

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΣΤ΄.

Η ΑΤΟΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΙ Η ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΚΟΥΑΝΤΩΝ

§ 1. Ἡ ἱστορικὴ ἐξέλιξις τῆς ἀτομικῆς θεωρίας καὶ τὸ περιοδικὸν σύστημα τῶν στοιχείων	259
§ 2. Περὶ ῥαδιενεργείας καὶ ἰσοτόπων	266
§ 3. Περὶ τῆς ῥαδιενεργοῦ ἰσορροπίας	273
§ 4. Ὁ φασματογράφος τῶν μαζῶν τοῦ Aston	274
§ 5. Τὸ ἀτομικὸν πρότυπον τοῦ Rutherford	283
§ 6. Βασικὰ τινὰ ἐπὶ τῆς θεωρίας τῶν κουάντων	285
§ 7. Αἱ εἰδικαὶ θερμότητες τῶν στερεῶν σωμάτων εἰς χαμηλᾶς θερμοκρασίας	288
§ 8. Τὸ ἀτομικὸν πρότυπον τοῦ Bohr	293
§ 9. Περὶ τοῦ φωτοηλεκτρικοῦ φαινομένου	299
§ 10. Περὶ μοριακῶν φασμάτων	301
§ 11. Διέγερσις τῶν ἀτόμων δι' ἠλεκτρονιακῶν ὠθήσεων	304
§ 12. Ἡ ἐρμηνεία τοῦ περιοδικοῦ συστήματος διὰ τῆς ἀρχῆς τοῦ Pauli	306
§ 13. Σχέσεις μεταξὺ χημικῆς συνθέσεως καὶ φυσικῶν ιδιοτήτων. Περὶ διπολικῆς ῥοπῆς	314
§ 14. Περὶ μοριακῆς διαθλάσεως	322
§ 15. Περὶ χημικῶν δεσμῶν	325

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Ζ'.

ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ

	Σελίς
§ 1. Γενικός χαρακτηρισμός φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων	320
§ 2. Ὁ νόμος τοῦ φωτοχημικοῦ ἰσοδυναμοῦ τῶν Einstein καὶ Stark	332
§ 3. Τὸ φαινόμενον τῆς προδιαστάσεως καὶ ἡ ἐρμηνεία αὐτοῦ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀρχῆς τῆς ἀβεβαιότητος τοῦ Heisenberg	336
§ 4. Τύποι φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων	340
Παροράματα	343
Εὐρετήριον	345

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

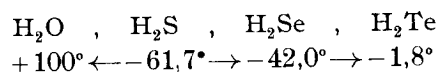
Περὶ τὰ μέσα τοῦ παρελθόντος αἰῶνος ἡ προσοχὴ τῶν ἐρευνητῶν τῶν φυσικῶν ἐπιστημῶν ἐστράφη πρὸς ὀρισμένα φαινόμενα τοῦ ἔξωτερικοῦ ὕλικου κόσμου, τὰ ὅποια κεῖνται εἰς τὰ ὄρια μεταξὺ Φυσικῆς καὶ Χημείας. Ἡ ἐπισταμένη ἐνασχόλησις μὲ αὐτά, ὀνομασθέντα φυσικοχημικὰ φαινόμενα, ἀνέπτυξε νέον τρόπον ἐπεξεργασίας καὶ διερευνήσεως ὄλων ἐν γένει τῶν χημικῶν φαινομένων, ὅστις συνίσταται ἀφ' ἑνὸς μὲν εἰς τὴν ποσοτικὴν παρακολούθησιν τῆς πορείας αὐτῶν τῇ βοηθείᾳ μεθόδων τὰς ὁποίας ἀρχικῶς ἀνέπτυξεν ἡ Φυσικὴ, μὲ σκοπὸν τὴν ἀνεύρεσιν κανονικότητων δυναμένων νὰ προσλάβωσι μαθηματικὴν ἐπέκτασιν, ἀφ' ἑτέρου δὲ εἰς τὴν προσπάθειαν ὅπως τὰ χημικὰ φαινόμενα ἐρμηνευθῶσι διὰ παραδοχῶν καὶ ὑποθέσεων ἀναφερομένων εἰς τὴν ἐσωτερικὴν κατασκευὴν τῆς ὕλης.

Ἡ φυσικοχημικὴ μέθοδος δὲν ἀρκεῖται εἰς τὴν ἀπλὴν περιγραφὴν τῶν χημικῶν ἰδιοτήτων καὶ τῆς χημικῆς συμπεριφορᾶς τῶν σωμάτων, ὅπως ἡ ὀργανικὴ καὶ ἀνόργανος Χημεία, ἀλλὰ ζητεῖ νὰ εὕρῃ καὶ τὰ αἷτια τῶν τοιούτων ἰδιοτήτων καὶ τῆς τοιαύτης συμπεριφορᾶς. Ἐὰν λ. χ. ἡ ἀνόργανος Χημεία ἀναφέρει ὅτι τὸ ὕδρογόνον καὶ ὀξυγόνον ἔχουν ἀνάγκην ὑψηλῆς θερμοκρασίας ἵνα ἐνωθῶσι σχηματίζοντα ὕδωρ, τοῦτο ἀποτελεῖ τὴν πρῶτην ἀρχὴν διὰ τὸν φυσικοχημικόν, ὅστις, ἀναζητῶν τὴν αἰτίαν τῆς χημικῆς αὐτῆς ἀδρανείας, προβαίνει εἰς συστηματικὰς μετρήσεις τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς γίνεται ἡ ἔνωσις τῶν εἰς διαφόρους θερμοκρασίας καὶ ὑπολογίζει ἐξ αὐτῶν τὸ ποσὸν τῆς ἐπὶ πλέον ἐνεργείας, ὅπερ πρέπει νὰ κέκτηνται τὰ μόρια τοῦ ὀξυγόνου καὶ ὕδρογόνου, ἵνα ἐνωθῶσι πρὸς ὕδωρ, ἐξηγῶν οὕτω διατὶ αὐτὰ δὲν ἀντιδρῶσι αἰσθητῶς εἰς συνήθη θερμοκρασίαν.¹⁾

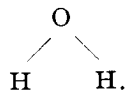
Ἡ ἀπλὴ διαπίστωσις τοῦ γεγονότος, διὰ νὰ ἀναφέρωμεν δεύτερον παράδειγμα, ὅτι τὸ ὕδωρ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν εἶναι ὑγρὸν, δὲν ἰκα-

¹⁾ Ἴδὲ κινητικὴν χημικῶν ἀντιδράσεων, κεφάλαιον II § 10.

νοποιεί τὸν φυσικοχημικόν· διότι διὰ συγκρίσεως τῶν σημείων ζέσεως τῶν ὑδρογονούχων ἐνώσεων τῶν στοιχείων τῆς 6ης στήλης τοῦ περιοδικοῦ συστήματος :



εὕρισκει ὅτι τὸ ὕδωρ συμπεριφέρεται ἀνωμάλως, καθόσον τοῦτο, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς κανονικῆς ἀξίσεως τοῦ σημείου ζέσεως ἀξαναομένου τοῦ μοριακοῦ βάρους τῆς ἐνώσεως, ὄφειλε νὰ ἔχη σημεῖον ζέσεως χαμηλότερον τοῦ ὑδροθείου, δηλ. νὰ εἶναι ἀέριον εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Προβαίνων εἰς τὴν σπουδὴν τῶν φυσικοχημικῶν σταθερῶν τοῦ ὕδατος, ὡς τοῦ μοριακοῦ βάρους, τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως κ.τ.λ., ἄγεται εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ ἀνωμάλως ὑψηλὸν σημεῖον ζέσεως τοῦ ὕδατος ὀφείλεται εἰς τὴν σύζευξιν τῶν μορίων αὐτοῦ εἰς διπλᾶ καὶ τριπλᾶ μόρια καὶ ὅτι ἡ σύζευξις αὕτη προέρχεται ἐκ τῆς ἀσυμμετρικῆς κατασκευῆς τοῦ μορίου τοῦ ὕδατος¹⁾ ἡ ἀσυμμετρία δὲ αὕτη προδίδει ὅτι ἡ διάταξις τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου δὲν δύναται νὰ εἶναι εὐθύγραμμος ὡς H—O—H, ἀλλὰ γωνιακὴ ὡς :



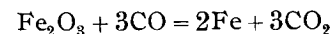
Ὁ τρόπος αὐτὸς τῆς ἐξετάσεως τῶν χημικῶν φαινομένων ἐδείχθη ἄκρως παραγωγικός, ὥστε αἱ δι' αὐτοῦ γενόμεναι ἀνακαλύψεις νέων φαινομένων, γεγονότων καὶ σχέσεων, νὰ ἀποτελῶσι τὸ ὀγκῶδες οἰκοδόμημα τῆς Φυσικοχημείας, ἀπαρτιζόμενον σήμερον ἀπὸ πολλοὺς κλάδους, ὡς τὴν Ἡλεκτροχημείαν, τὴν κολλοειδῆ Χημείαν, τὴν Φωτοχημείαν, τὴν Κινητικὴν χημικῶν ἀντιδράσεων καὶ ἄλλους.

Ὁ φυσικοχημικὸς τρόπος διερευνήσεως χημικῶν φαινομένων δὲν συνετέλεσε μόνον εἰς τὸν ἀπὸ θεωρητικῆς ἀπόψεως ἐμπλουτισμὸν καὶ εἰς τὴν ἐμβάθυνσιν τῶν ἐννοιῶν τῆς Χημείας, ἀλλὰ καὶ πρακτικῶς τὰ μέγιστα προήγαγεν αὐτὴν διὰ τῶν πολυπληθῶν ἐφαρμογῶν, ὧν ἔτυχεν εἰς τὴν χημικὴν βιομηχανίαν. Πολὺ ἐνωρὶς οἱ χημικοὶ βιομήχανοι ἤννοησαν ὅτι εἶναι συμφερότερον τῇ βοήθειᾳ φυσικοχημικῶν σχέσεων νὰ προϊδῶσι τὴν ἔκβασιν μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως, ἀπὸ τοῦ νὰ ἀποπειραθῶσι νὰ εὔρωσι διὰ πολυδαπάνων πειραμάτων εὐνοϊκὰς συνθήκας διὰ τὴν εἰς μέγιστον ἀπόδοσιν τοῦ ποθητοῦ προϊόντος. Δὲν θὰ ἦτο περιττὸν νὰ ἐξιστορηθῆ εἰς τὴν θέσιν αὐτὴν τὸ κλασσικὸν πάθημα μιᾶς τῶν μεγαλυτέρων βιομηχανιῶν

¹⁾ Ἰδὲ διπολικὰς ῥοπὰς, κεφάλαιον IV § 8.

τοῦ σιδήρου κατὰ τὸν παρελθόντα αἰῶνα, ὀφειλόμενον εἰς τὴν ἄγνοιαν τῶν φυσικοχημικῶν νόμων, οἵτινες διέπουν τὰς χημικὰς ἰσορροπίας.

Ἡ ἀναγωγή τοῦ ὀξειδίου τοῦ σιδήρου πρὸς σίδηρον εἰς τὰς ὑψηλὰς καμίνους γίνεται συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν :



Παρατηρεῖτο ὅμως ὅτι τὸ ἀπερχόμενον ἀέριον περιεῖχε πάντοτε ἄρκετὴν ποσότητα CO τὴν ὑπαρξίν τοῦ ὁποίου ἀπέδωκαν εἰς πλημελῆ ἐπαφὴν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος μετὰ τοῦ σιδηρικοῦ ὀρυκτοῦ. Δι' ὃ καὶ προέβησαν εἰς τὴν κατασκευὴν πολὺ ὑψηλοτέρων, μέχρι 30 μέτρων, καμίνων μὲ τὴν ἐλπίδα ἀξίσεως τῆς ἀποδοτικότητος εἰς σίδηρον καὶ οἰκονομίας εἰς πρῶτας ὕλας καὶ θερμότητα. Ἀλλὰ καὶ πάλιν τὰ ἀπερχόμενα ἀέρια περιεῖχον CO καὶ δὴ εἰς τὴν αὐτὴν ὡς πρότερον ἀναλογίαν. Τὸ πείραμα αὐτό, ὅπερ ἐκόστισε μερικὰς ἑκατοντάδας χιλιάδων χρυσῶν φράγκων, ἐδίδαξε τοὺς χημικοὺς ὅτι οὗτοι θὰ ἠδύναντο νὰ παραγάγουν πολὺ συντομότερον τῇ βοήθειᾳ τῆς Θερμοδυναμικῆς προκειμένου δηλαδὴ περὶ μιᾶς ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως τοῦ ἀνωτέρου τύπου, ὁ μόνος παράγων ὁ ἑυθυμίζων τὴν ἰσορροπίαν τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν εἶναι ἡ θερμοκρασία ἀποκατασταθεῖσης τῆς ὑπὸ τῆς θερμοκρασίας ὀριζομένης θέσεως τῆς χημικῆς ἰσορροπίας αὕτη δὲν δύναται πλέον νὰ διαταραχθῆ διὰ μεταβολῆς τοῦ ὕψους τῆς καμίνου.

Ἀλλὰ καὶ εἰς τὴν Βιοχημείαν, εἰς τὴν Φυσιολογίαν, τὴν Μικροβιολογίαν καὶ Φαρμακολογίαν αἱ φυσικοχημικαὶ μέθοδοι τυγχάνουν εὐρείας ἐφαρμογῆς· εἰς οὐδένα σχεδὸν κλάδον τῆς Χημείας καὶ Φυσιολογίας δύναται τις νὰ ἀσχοληθῆ ἐρευνητικῶς μετ' ἐπιτυχίας, ἄνευ ἀκριβοῦς γνώσεως τῶν νόμων καὶ κανόνων τῆς Φυσικοχημείας. Δύο τόσον ὡς πρὸς τὸ ἀντικείμενον αὐτῶν διάφοροι ἐπιστῆμαι, ὡς ἡ Φαρμακολογία ἀφ' ἐνὸς καὶ ἡ Ἀστροφυσικὴ ἀφ' ἑτέρου, κάμνουσιν εὐρυτάτην χρῆσιν φυσικοχημικῶν νόμων καὶ μεθόδων, γεγονὸς ὅπερ πιστοποιεῖ τὴν σημασίαν τῆς Φυσικοχημείας ὡς βασικῆς ἐπιστήμης.

Εἰσερχόμενοι εἰς τὴν λεπτομερεῆ πραγμάτευσιν τῶν διαφόρων κεφαλαίων τῆς Φυσικοχημείας, ἀρχόμεθα ἀπὸ τῆς Θερμοδυναμικῆς λόγῳ τῆς θεμελιώδους αὐτῆς σημασίας δι' ὅλοκληρον τὴν φυσικοχημικὴν ἐπιστήμην.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Α΄.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

§ 1. Χαρακτηρισμός τῆς Θερμοδυναμικῆς.

Ἐπιβλητικὸν οἰκοδόμημα τῆς Θερμοδυναμικῆς στηρίζεται ἐπὶ τριῶν μόνον νόμων, τοῦ πρώτου, δευτέρου καὶ τρίτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος. Τὸ πρῶτον ἀξίωμα ἰσχυρίζεται ὅτι ἡ ἐνέργεια τοῦ σύμπαντος εἶναι σταθερά, τὸ δεύτερον ὁρίζει ποῖον ποσὸν θερμότητος εἶναι μετατρεπτὸν εἰς ὠφέλιμον ἔργον ὑπὸ ὠρισμένας συνθήκας θερμοκρασίας καὶ τὸ τρίτον διαπιστώνει ὅτι τὸ ἀπόλυτον μηδὲν εἶναι τὸ κατώτατον ὄριον θερμοκρασίας, τὸ ὁποῖον ἀσυμπτότως μόνον δυνάμεθα νὰ πλησιάσωμεν χωρὶς νὰ κατορθώσωμεν νὰ ψύξωμεν σῶμά τι ἀκριβῶς μέχρι αὐτοῦ. Ὅπως ὅλοι οἱ νόμοι τῆς Φυσικῆς, οὕτω καὶ οἱ τρεῖς αὐτοὶ θεμελιώδεις θερμοδυναμικοὶ νόμοι εἶναι ἀπόρροια τῆς ἀνθρωπίνης πείρας, μὴ ἔχοντες οὐδεμίαν ἄλλην δικαιολογίαν ὑπάρξεως ἀπὸ τὸ μόνον ἀπλοῦν γεγονός, ὅτι μέχρι τοῦδε δὲν παρετηρήθη φαινόμενον τι ἀντιτιθέμενον εἰς αὐτούς. Ἐκ τούτου προκύπτει ὅτι τὰ ὅρια ἰσχύος αὐτῶν κεῖνται ἐκεῖ ὅπου παύει ἡ ἀνθρωπίνη πείρα, τοῦτέστιν, ὁ ἀπευθείας πειραματικὸς ἔλεγχος.

Κατὰ τὴν τελευταίαν δεκαετίαν ἡ ὑπὸ τοῦ Heisenberg ἀνακαλυφθεῖσα σχέση τῆς ἀβεβαιότητος ἐκλόνησε τὴν ἀπ' ἀρχῆς ὑφισταμένην πίστιν τῶν ἐρευνητῶν εἰς τὴν ἀπόλυτον ἰσχύν τῶν φυσικῶν νόμων. Ὁ Heisenberg ἔδειξεν ὅτι πρὸς πειραματικὴν ἐπαλήθευσιν οἰουδήποτε νόμου ἀπαιτεῖται ἡ ἐπίθεσις ἑνὸς μέτρου, ὃπερ ἐπιφέρει ἀναποφεύκτους ἀλλοιώσεις εἰς τὸ ὑπὸ μέτρον μέγεθος, ὥστε ἡ ἐπαλήθευσις τοῦ νόμου νὰ μὴ εἶναι δυνατὴ μετ' ἀπολύτου βεβαιότητος, ἀλλὰ μόνον μετὰ μιᾶς σχετικῆς πιθανότητος, ἥτις εἶναι τόσον μικροτέρα ὅσον μικροσκοπικώτεροι εἶναι αἱ διαστάσεις τοῦ ἐξεταζομένου συστήματος. Τῆς γενικῆς αὐτῆς ἀρχῆς τῆς ἀβεβαιότητος¹⁾ κατὰ τὴν παρούσαν κατάστασιν ἐξελίξεως τῆς ἐπιστήμης, δὲν φαίνεται νὰ δύναται νὰ διαφύγη οὔτε αὐτὸ τὸ πρῶτον ἀξίωμα τῆς Θερμοδυναμικῆς, ὁ νόμος τῆς ἀφθαρσίας τῆς ἐνεργείας. Τοῦτο ὅμως δὲν θὰ μᾶς ἐμποδίσῃ εἰς τὴν παραγωγὴν τῶν κάτωθι θερμοδυναμικῶν ἐξισώσεων, καθόσον αὗται ἀναφέρονται εἰς μακροσκοπικὰ συστήματα, διὰ τὰ ὁποῖα δυνάμεθα μετὰ μεγίστης ποσοεγγίσεως νὰ παραδεχθῶμεν τὴν ἀπόλυτον ἰσχύν τῶν φυσικῶν νόμων.

Τὰ τρία αὐτὰ ἀξιώματα ὁρίζουν τὴν συμπεριφορὰν τῶν σωμάτων ἀπὸ ἐνεργητικῆς ἀπόψεως, προδιαγράφοντα τὴν πορείαν καὶ κατεύθυνσιν

¹⁾ Ἴδὲ ἀτομικὴν θεωρίαν κεφαλ. VI.

των φαινομένων. Ἐν ἓκ των κυριωτέρων χαρακτηριστικῶν τῆς Θερμοδυναμικῆς εἶναι ὅτι αὕτη περιγράφει μὲν ἔξαντλητικῶς τὰς ἐνεργητικὰς μεταβολὰς ἐνὸς συστήματος, ἀδυνατεῖ ὅμως νὰ ὀρίσῃ τὸν μηχανισμόν των ἀλλοιώσεων αὐτῶν, καθορίζουσα μόνον τὴν ἀρχικὴν καὶ τελικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος. Ἐπίσης ἀδυνατεῖ νὰ ἐκφράσῃ γνώμην τινὰ περὶ τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς γίνονται αἱ μεταβολαὶ των καταστάσεων των σωμάτων, δι' ὃ καὶ εἰς τὰς θερμοδυναμικὰς ἔξισώσεις δὲν εἰσέρχεται κἂν ὡς παράγων ὁ χρόνος.

Οἱ ἀποτελοῦντες τὰ θεμέλια τῆς Θερμοδυναμικῆς τρεῖς οὗτοι νόμοι ἔτυχον τόσον εὐρείας ἐπιβεβαιώσεως διὰ τοῦ πειράματος, ὥστε νὰ παριστῶσι σήμερον ἐλεγκτικὸν σύστημα διὰ νέα πειράματα καὶ συλλογισμούς. Τότε μόνον πειράματα καὶ συλλογισμοὶ εἶναι ἐλεύθερα λαθῶν καὶ ἀνταποκρίνονται εἰς τὴν πραγματικότητα, ὅταν δὲν ἀντιτίθενται πρὸς τοὺς τρεῖς νόμους τῆς Θερμοδυναμικῆς. Ἡ Θερμοδυναμικὴ, λόγῳ των πολλῶν δυνατοτήτων ἐφαρμογῆς των ὀλίγων αὐτῆς νόμων, ὀμοιάζει μὲ τὴν Μηχανικὴν, ἣτις ἐπίσης ἔξ ἑλαχίστων ἀξιωμάτων παράγει πληθὺν σχέσεων ἀποτελουσῶν τὴν βᾶσιν τόσων κλάδων των θετικῶν ἐπιστημῶν.

Τὸν χημικὸν βέβαια δὲν ἐνδιαφέρουν ἐκεῖναι αἱ ἐφαρμογαὶ τῆς Θερμοδυναμικῆς, αἵτινες ἀναφέρονται εἰς καθαρῶς μηχανικὰ προβλήματα, ὅπως οἱ ὑπολογισμοὶ τῆς ἀποδοτικῆς ἰκανότητος θερμικῶν μηχανῶν, ἀλλ' αἱ ἐφαρμογαὶ αὐτῆς εἰς χημικὰ προβλήματα καὶ δὴ εἰς τὰ προβλήματα τῆς χημικῆς ἰσορροπίας, μὲ τὰς ὁποίας θὰ ἀσχοληθῶμεν εἰς τὸ παρὸν βιβλίον.

§ 2. Τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα. Ὁ νόμος τῆς ἀφθαρσίας τῆς ἐνεργείας.

Ὁ πρῶτος ὅστις ἐνσυνειδήτως διετύπωσε τὴν ἀρχὴν ὅτι ὁ ἄνθρωπος δὲν εἶναι ἰκανὸς νὰ δημιουργήσῃ ἐνέργειαν ἐκ τοῦ μηδενὸς ἢ νὰ ἔξαφανίσῃ τοιαύτην, ἐνόησας τὴν βαθεῖαν, παγκόσμιον σημασίαν τῆς ἀνακαλύψεώς του, ἦτο ὁ γερμανὸς ἰατρὸς J. Robert Mayer (1842). Λέγεται ὅτι τὴν πρῶτην ὑπόνοιαν τῆς ἰσοδυναμίας μετατροπῆς μηχανικοῦ ἔργου εἰς θερμότητα συνέλαβεν ἐκ μιᾶς παρατηρήσεως, ὅτι ἡ θερμοκρασία τῆς θαλάσσης κατόπιν τρικυμίας εἶναι κατὰ τι ὑψηλοτέρα τῆς συνήθους καὶ ἀπέδωκε τὴν ἀνύψωσιν ταύτην εἰς τὴν παραγωγὴν θερμότητος ἐκ τοῦ μηχανικοῦ ἔργου τῆς θαλασσοταραχῆς.

Τὴν αὐστηρὰν ὅμως παραγωγὴν τοῦ ἰσοδύναμου θερμότητος καὶ ἔργου ἐπέτυχε διὰ συγκρίσεως των δύο εἰδικῶν θερμοτήτων των ἀερίων, τῆς εἰδικῆς θερμότητος ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον C_v καὶ τῆς ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν C_p , ἔξακριβώσας ὅτι ἡ ἔξαφάνισις ποσοῦ μηχανικῆς ἐνεργείας συνοδεύεται ὑπὸ ἐμφανίσεως ἰσοδύναμου, πάντοτε τοῦ αὐτοῦ, ποσοῦ θερμότητος.

Γενικεύσας δὲ τὴν πρότασιν αὐτὴν δι' ὅλας τὰς μορφὰς τῆς ἐνεργείας, τὴν ἠλεκτρικὴν, μηχανικὴν, χημικὴν κ.τ.λ. ἐνέργειαν, κατέληξεν εἰς τὸ ἀξίωμα, ὅτι ἡ ἐνέργεια τοῦ σύμπαντος ὑφίσταται μὲν μεταβολὰς των μορφῶν, διὰ των ὁποίων αὕτη ἐκδηλοῦται, τὸ ποσοῦν ὅμως αὐτῆς παραμένει πάντοτε σταθερὸν.

Ὁ Robert Mayer ὑπέστη ὅλας τὰς συνεπείας, τὰς ὁποίας ἐπιφέρει ἡ ἀποτόμως γινομένη διακρήξις μεγάλης ἀληθείας εἰς περιβάλλον μὴ προπαρασκευασμένον νὰ δεχθῆ αὐτήν. Ἐλάχιστοι ἠννόησαν αὐτόν, ὅλοι σχεδὸν κατεφέρθησαν δριμύτητα ἐναντίον τῆς νέας ἀρχῆς. Ἐἰς τοῦτο συνετέλεσεν οὐχ' ἧττον καὶ ἡ ὑπ' αὐτοῦ μετὰ στόμφου ἐκφερομένη ἀφήγησις των ποικιλοχρόνων μετατροπῶν τῆς ἐνεργείας· ἐκάλεε λ. χ. τοὺς ἀκροατὰς του νὰ πιστεύσωσιν ὅτι ἡ θερμότης των καιομένων ἀνθρώπων ἐν τῇ ἐστίᾳ τοῦ δωματίου εἶνε θερμότης ἡλιακῆ, ἐγκλεισθεῖσα εἰς τὸν ἄνθρακα ὑπὸ λανθάνουσαν μορφήν. Ἡ παραγνώρισις τῆς ἀρχῆς του καὶ ἡ συνεχῆς ἀντίδρασις ἐναντίον αὐτῆς ἐπέφεραν τελικῶς τὸν πλήρη ἐκνευρισμὸν του, ἀποβιώσαντος ἐν νευρολογικῇ κλινικῇ.

Τῷ 1847 ὁ Hermann Helmholtz διὰ τοῦ δξυνοῦ κριτικοῦ συγγράμματός του «Ueber die Erhaltung der Kraft» ἠδραῖωσε τὴν πίστην εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας καὶ τέλος τῷ 1850 ὁ Joule ἀπέδειξε δι' ἀκριβεστάτων πειραμάτων τὸ ἰσοδύναμον θερμότητος καὶ ἔργου. Ὁ κάτωθι πίναξ περιέχει τὰ ἐνεργητικὰ ἰσοδύναμα, τοῦτέστι τοὺς συντελεστὰς μετατροπῆς μιᾶς μορφῆς ἐνεργείας εἰς ἄλλην.

Πίναξ 1.

Ἐνεργητικὰ ἰσοδύναμα.

	Ἔργια	Watt-δευτερόλεπτα	gr-θερμίδες	Μέτρα-χιλιόγραμμα	Λίτρα-ἀτμόσφαιραι
1 μικρὰ θερμὶς.....	$4,186 \cdot 10^7$	4,186	1	$42,69 \cdot 10^{-2}$	$4,131 \cdot 10^{-2}$
1 Watt-δευτερόλεπτον.....	10^7	1	$2,389 \cdot 10^{-1}$	$1,019 \cdot 10^{-1}$	$9,869 \cdot 10^{-2}$
1 Μέτρον-χιλιόγραμμα.....	$9,807 \cdot 10^7$	9,806	2,342	1	$9,687 \cdot 10^{-2}$
1 ἔργιον.....	1	10^{-7}	$2,389 \cdot 10^{-8}$	$1,019 \cdot 10^{-8}$	$9,869 \cdot 10^{-10}$

Διὰ τοὺς πρακτικοὺς σκοποὺς τῆς Φυσικοχημείας ἐκφράζομεν τὸ πρῶτον ἀξίωμα ὡς ἑξῆς:

Ἐὰν οἶονδῆποτε ὑλικὸν σύστημα, ἀπομονωμένον ἀπὸ τὸν ἔξωτερικὸν κόσμον, ὑποβληθῆ εἰς σειρὰν ἐνεργητικῶν μεταβολῶν τοιοῦτοτρόπως, ὥστε τελικῶς νὰ ἐπανέλθῃ εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν, τότε τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα ὄλων των μετατραπέντων ποσῶν ἐνεργείας θὰ ἰσοῦται μὲ τὸ μηδέν.

Τοῦτο σημαίνει ὅτι διὰ μιᾶς κυκλικῆς μεταβολῆς τὸ σύστημα

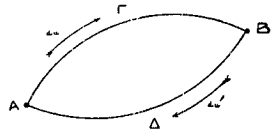
ούτε κερδίζει ούτε χάνει ενέργειαν, διότι τὸ περιεχόμενον τῆς ἐνεργείας του παραμένει ἀμετάβλητον. Συνεπῶς ἡ ἐκάστοτε ἐνεργητικὴ κατάσταση ἐνὸς συστήματος δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ παρελθὸν του. Ἐὰν ἐν τεμάχιον πάγου εὐρισκομένου εἰς θερμοκρασίαν 0° καὶ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαιρας εἶχε ποτὲ εἰς τὸ παρελθὸν θερμομανθῆ μέχρις ἐξατμίσεως ἢ εἶχε ψυγῆ μέχρις -180°, τοῦτο δὲν προδίδεται ἐκ τῆς παρουσίας καταστάσεως του, ἥτις θέλει εἶναι πάντοτε ἡ αὐτή, οἰασδήποτε ἀλλοιώσεις καὶ ἂν ὑπέστη τὸ σύστημα εἰς τὸ παρελθόν.

Θὰ χαρακτηρίσωμεν τὰς μεταβολὰς τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἐνὸς συστήματος διὰ τοῦ συμβόλου U. Ἐσωτερικὴν δὲ ἐνέργειαν ἐνὸς συστήματος ὀνομάζομεν τὸ σύνολον ὄλων ἐν γένει τῶν διαφορῶν ἐνεργειῶν, ἥτοι ἠλεκτρικὴν, δυναμικὴν, κινητικὴν, κ.τ.λ. τὰς ὁποίας περιλαμβάνει τὸ σύστημα.

Ἡ τιμὴ τῆς ὀλικῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας εἶναι κολοσσιαία. Ἡ μᾶζα ἐνὸς γραμμαρίου περιέχει ἐνέργειαν, ἴσην πρὸς 9.10²⁰ ἔργια συμφώνως πρὸς τὴν ὑπὸ τῆς θεωρίας τῆς σχετικότητος τοῦ Einstein αἰτουμένην ἰσοδυναμίαν μάζης καὶ ἐνεργείας: $U = mc^2$ ἔνθα c εἶναι ἡ ταχύτης διαδόσεως τοῦ φωτός, καὶ m ἡ μᾶζα. Ἡ ὀλικὴ ὅμως τιμὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας δὲν ἐνδιαφέρει τὸν φυσικοχημικόν, ἐφ' ὅσον δὲν θεωρεῖ φαινόμενα τοῦ ἀτομικοῦ κόσμου. Προκειμένου περὶ χημικῶν καὶ φυσικοχημικῶν ἀλλοιώσεων, θεωροῦμεν μόνον τὰς μεταβολὰς τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας καὶ συνεπῶς τὸ σύμβολον U ἔχει ταῦτοχρόνως καὶ τὴν σημασίαν τοῦ διαφορικοῦ, δηλ. τῆς ἐνεργητικῆς διαφορᾶς δύο καταστάσεων $U = U_2 - U_1$.

Μαθηματικῶς ἐκφράζεται ἡ ἄνω πρότασις διὰ τοῦ τύπου:

$$\oint dU = 0 \quad (1)$$



Σχ. 1.

τοῦτέστι, τὸ κυκλικὸν ὀλοκλήρωμα τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἰσοῦται μὲ τὸ μηδέν. Τότε τὸ διαφορικὸν dU εἶναι ἐν τέλειον διαφορικόν, δηλαδή ἡ τιμὴ αὐτοῦ εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ τρόπου κατὰ τὸν ὁποῖον ἐγένετο ἡ μεταβολὴ

τοῦ συστήματος, ἐξαρωμένη μόνον ἐκ τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Διότι, ἐὰν ἦτο δυνατὴ ἡ μεταφορὰ τοῦ συστήματος ἀπὸ τῆς καταστάσεως A (σχ. 1) εἰς τὴν κατάστασιν B διὰ δύο διαφορῶν ὁδῶν ἔστω ΑΓΒ καὶ ΑΔΒ, αἵτινες θὰ εἰσέφερον διάφορον ποσὸν ἐνεργείας dU καὶ dU', ἔνθα ἔστω $dU > dU'$, τότε διατρέχοντες τὸν κύκλον κατὰ τὴν φορὰν ΑΓΒΔΑ θὰ ἐπαναφέραμεν τὸ μὲν σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν ἐπὶ πλέον δὲ θὰ εἶχομεν ὡς καθαρὸν κέρδος τὴν διαφορὰν dU - dU'. Τοῦτο θὰ ἐσήμαινε δημιουργίαν ἐνεργείας ἐκ τοῦ μηδενός. Διατρέχοντες τὴν κυκλικὴν μεταβολὴν κατὰ τὴν ἀντίθετον φορὰν, θὰ

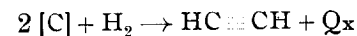
κατεστρέφωμεν ἐνέργειαν ἴσην μὲ τὴν διαφορὰν dU - dU'. Τὴν ἀντίφασιν αὐτὴν πρὸς τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα ἀποφεύγομεν θέτοντες $dU = dU'$ δηλ. τὸ διαφορικὸν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἀνεξάρτητον τῆς ὁδοῦ.

Τὴν πρακτικὴν ὠφελιμότητα τοῦ τύπου (1) θέλομεν ἐννοήσαι ἐκ τῶν κάτωθι ἐκτιθεμένων ἐφαρμογῶν.

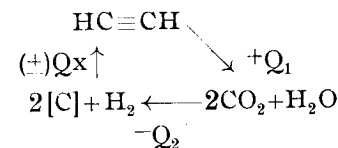
§ 3. Θερμοχημικὰ παραδείγματα.

Τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος, ὅπερ ἐκλύεται ἢ ἀπορροφᾶται κατὰ τὴν χημικὴν δρασίν των στοιχείων, ὁ ὀνομαζόμενος τόνος μιᾶς ἀντιδράσεως, ἔχει σημασίαν διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν αὐτῆς καὶ διὰ τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας τῶν ἀντιδρώντων στοιχείων, δὲν εἶνε ὅμως πάντοτε ἀπ' εὐθείας μετρητόν. Ὁ ἔμμεσος προσδιορισμὸς τοῦ ἐπιτυγχάνεται δι' ἐφαρμογῆς τοῦ τύπου (1), ἐὰν συμπεριλάβωμεν αὐτὸν εἰς μίαν κυκλικὴν μεταβολὴν τοῦ συστήματος, τῆς ὁποίας ὅλα τὰ τμήματα εἶναι γνωστὰ πλὴν τοῦ ζητουμένου τόνου τῆς ἀντιδράσεως. Τότε τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα τῶν μετατροπῶν αὐτῶν θὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν, ὥστε νὰ ἔχωμεν μίαν ἐξίσωσιν μὲ μίαν μόνον ἄγνωστον.

Ἡ θερμότης σχηματισμοῦ ἀερίου ἀκετυλενίου ἐκ στερεοῦ ἀνθρακος¹⁾ [C] καὶ ἀερίου ὑδρογόνου H₂, συμφώνως πρὸς τὸν τύπον:



δὲν δύναται νὰ μετρηθῆ ἀμέσως, λόγω τῆς μικρᾶς ταχύτητος μὲ τὴν ὁποίαν βαίνει ἡ ἀντίδρασις κατὰ τὴν δειχθεῖσαν φορὰν. Πρὸς ὑπολογισμὸν αὐτοῦ ὑποβάλλομεν τὸ σύστημα εἰς τὴν κάτωθι ἀναγραφομένην κυκλικὴν μεταβολὴν:



ἥτις προϋποθέτει μόνον τὴν γνώσιν τῆς θερμότητος καύσεως τοῦ ἀκετυλενίου Q₁ καὶ τῆς θερμότητος καύσεως τῶν στοιχείων, ἐξ ὧν αὕτη συνί-

¹⁾ Ἐν τῇ Θερμοχημείᾳ ἔχει μεγάλην σημασίαν ἡ φυσικὴ κατάσταση τῶν δρώντων στοιχείων τὴν ὁποίαν πρέπει πάντοτε νὰ δρίζωμεν. Εἰς τὰς θερμοχημικὰς ἐξισώσεις θὰ χαρακτηρίζωμεν τὴν στερεὰν κατάστασιν δι' ἀγκυλωτῶν παρενθέσεων π.χ. [H₂O], τὴν ὑγρὰν διὰ ἡμικυκλίων παρενθέσεων ὡς (H₂O), τὴν δὲ ἀέριον διὰ τοῦ χημικοῦ συμβόλου ἄνευ παρενθέσεων.

σταται Q_2 . Το αλγεβρικό άθροισμα των θερμοτήτων Q_1, Q_2, Q_x θα ισούται με το μηδέν δηλ.

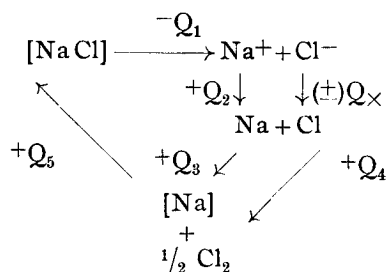
$$(\pm) Q_x + Q_1 - Q_2 = 0$$

Δι' επιλύσεως της εξισώσεως ως προς το Q_x προκύπτει όχι μόνον η αριθμητική τιμή του ζητουμένου τόνου της αντίδρασεως, αλλά και το σημείον αυτής, προδίδον εάν η αντίδρασις είναι ενδόθερμος ή εξόθερμος, τούτέστιν εάν αυτή συνοδεύεται από απορρόφησην ή από έκλυσην θερμότητος. Η θερμότης καύσεως ενός γραμμορίου άκετυλενίου Q_1 ανέρχεται εις 311,5, η θερμότης καύσεως ενός ατόμου άνθρακος εις 94,4 και ενός μορίου υδρογόνου εις 68,4 μεγάλας θερμίδας. Έξ αυτών προκύπτει η ζητουμένη θερμότης σχηματισμού ενός γραμμορίου άκετυλινίου

$$(\pm) Q_x = Q_2 - Q_1 = +257,2 - 311,5$$

$$Q_x = -54,3$$

Η εφαρμογή της εξισώσεως (1) δέν περιορίζεται βέβαια μόνον εις τόν υπολογισμόν θερμοτήτων σχηματισμού χημικών ενώσεων, αλλά, ως έχουσα γενικωτάτην ισχύν, δύναται να χρησιμοποιηθῆ δι' όσονδήποτε πολυπλόκου μετασχηματισμούς της ύλης, οίτινες συνοδεύονται υπό μεταβολών του ενεργητικού της περιεχομένου. Οί Haber και Born υπελόγησαν π. χ, την θερμότητα ενώσεως ενός ηλεκτρονίου μεθ' ενός ατόμου χλωρίου προς σχηματισμόν ενός ανιόντος χλωρίου, τη βοηθεία της κάτωθι κυκλικής μεταβολής:



η οποία περιλαμβάνουσα ως τμήμα αυτής και την ζητουμένην θερμότητα σχηματισμού ενός ιόντος χλωρίου εξ ατομικού χλωρίου και ηλεκτρονίου Q_x αποτελείται από τας εξής μετατροπάς:

1. Μετατροπή στερεού χλωριούχου νατρίου [NaCl] εις έν ζεύγος ιόντων νατρίου και χλωρίου, έν αερίω καταστάσει εύρισκομένων και εις άπειρον άπ' άλλήλων απόστασιν. Προς τοῦτο απορροφάται η θερμότης $-Q_1$ εξ 182 θερμίδων κατά γραμμομόριον, ήτις ονομάζεται ένέργεια

κρυσταλλικού πλέγματος, διότι παριστῆ πράγματι την ένέργειαν δια της οποίας συγκρατοῦνται τὰ ιόντα εις τόν κρυστάλλον.

2. Έξουδετέρωσις των αερίων ιόντων, δηλ. μετατροπή του αερίου κατιόντος του νατρίου Na^+ εις αέριον μεταλλικόν νάτριον ($+Q_2$) και του ανιόντος του χλωρίου Cl^- εις ατομικόν χλώριον ($\pm Q_x$). Το ποσόν θερμότητος Q_2 προσδιορίζεται εκ του μήκους του κύματος της οριχῆς συχνότητος, προς την οποίαν τείνουν αί φασματικά γραμμαί του ατομικού φάσματος του μεταλλικού νατρίου ¹⁾ και ισούται με +117 θερμίδας. Q_x είναι η ζητουμένη θερμότης σχηματισμού του ανιόντος του χλωρίου.

3. Συμπύκνωσις του αερίου νατρίου εις στερεόν μεταλλικόν νάτριον (θερμότης συμπυκνώσεως $Q_3 = +27$ θερμ.) και μετατροπή του ατομικού χλωρίου εις μοριακόν χλώριον έν τη συνήθει του καταστάσει (θερμότης $Q_4 = +29$ θερμ.).

4. Ένωσις μεταλλικού νατρίου μετά μοριακού χλωρίου προς σχηματισμόν στερεού χλωριούχου νατρίου, δια της οποίας επανέρχεται το σύστημα εις την αρχικήν του κατάστασιν, Η θερμότης ενώσεως Q_5 είναι άπ' εϋθείας μετρητή και ανέρχεται εις +98 θερμίδας.

Θέτοντες το αλγεβρικό άθροισμα των ενεργειών αυτών ίσον προς το μηδέν, ήτοι:

$$(\pm) Q_x - Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 0$$

εύρισκομεν την τιμήν του Q_x ίσην προς -89 θερμ. δηλ. ίνα αποχωρισθῆ το ανιον του χλωρίου άπ' ενός ηλεκτρονίου και σχηματίση ατομικόν χλώριον απαιτοῦνται 89 θερμίδες κατά γραμμομόριον.

Κατ' ανάλογον τρόπον υπολογίζεται η θερμότης σχηματισμού μιᾶς τυχούσης, έστω και υποθετικῆς ενώσεως εκ των στοιχείων αυτής, ώστε δι' αυτής να έχωμεν έν μέτρον του περιεχομένου της ενεργείας και κατά συνέπειαν έν κατά προσέγγισιν μέτρον της σταθερότητος αυτής. Ο κάτωθι πίναξ αναφέρεται εις τόν τόνον αντίδρασεως του σχηματισμού ενώσεων εκ των στοιχείων των εις την φυσικήν κατάστασιν, εις την οποίαν αυτά εύρίσκονται εις συνήθη θερμοκρασίαν.

Πίναξ 2.

Θερμότητες σχηματισμού ενώσεων.

He Cl - 270.0	μεγ. θερμ.	Na Cl	98.5	μεγ. θερμ.
Ar Cl - 126.0	» »	Li Cl	97.0	» »
Li Cl ₂ - 250.0	» »	Mg Cl ₂	151.0	» »
Al Cl ₃ + 35.0	» »	Mg Cl	18.0	» »

¹⁾ Βλ. κεφάλαιον VI ατομικής θεωρίας.

Ἐκ τοῦ πίνακος ἐμφαίνεται ὅτι τὸ ὑποθετικὸν χλωρίδιον τοῦ ἡλίου HecI εἶνε ἔνωσησις λίαν ἐνδόθερμος καὶ εἰς τοῦτο ὀφείλεται ἀσφαλῶς ἡ μὴ ὕπαρξις τῆς. Ὅμοίως ἡ ἔνωσησις ἑνὸς ἀτόμου λιθίου μετὰ δύο ἀτόμων χλωρίου πρὸς σχηματισμὸν ἑνὸς διχλωριδίου τοῦ λιθίου θὰ ἀπερρόφα μέγα ποσὸν θερμότητος· τοῦτο θὰ ἐσήμαινε ὑψηλὴν ἐνεργητικὴν στάθμην καὶ συνεπῶς ἀστάθειαν τῆς ἐνώσεως, ἐνῶ ἀντιθέτως ἡ ἔνωσησις αὐτοῦ μετ' ἑνὸς μόνου ἀτόμου χλωρίου εἶναι ἔνωσησις ἐξωθερμική, ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει τὸ εὐσταθὲς LiCl , ὡς ἔχον μικρὸν περιεχόμενον ἐνεργείας.

Ἐξ αὐτῶν πηγάζει μία ἀπλὴ ἐνεργητικὴ ἀντίληψις τοῦ χημικοῦ σθένους. Χημικαὶ ἐνώσεις, τῶν ὁποίων ἡ στοιχειομετρικὴ σύνθεσις ἀνταποκρίνεται εἰς τὸ γνωστὸν σθένος τῶν στοιχείων, ἐμφανίζουσι σχετικὰ ἐλάχιστα τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, ἐνῶ ἐκ τῆς συνθέσεως στοιχείων κατ' ἀναλογίαν ἀποκλινούσας τῶν ἀναλογιῶν, τὰς ὁποίας ὀρίζει τὸ χημικὸν σθένος, προκύπτουν ἐνώσεις μὲ σχετικὰ μέγιστα ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, αἵτινες ἔχουν τὴν τάσιν νὰ μεταπέσωσιν εἰς τὰς ἐνώσεις ἐλαχίστου ἐνεργητικοῦ περιεχομένου. Τὸ ὑποθετικόν, λίαν ἐνδοθερμικὸν LiCl_2 ἀποσυντίθεται ὑπὸ ἔκλυσιν θερμότητος πρὸς σχηματισμὸν τοῦ ἐξωθερμικοῦ, σταθεροῦ LiCl καὶ Cl_2 .

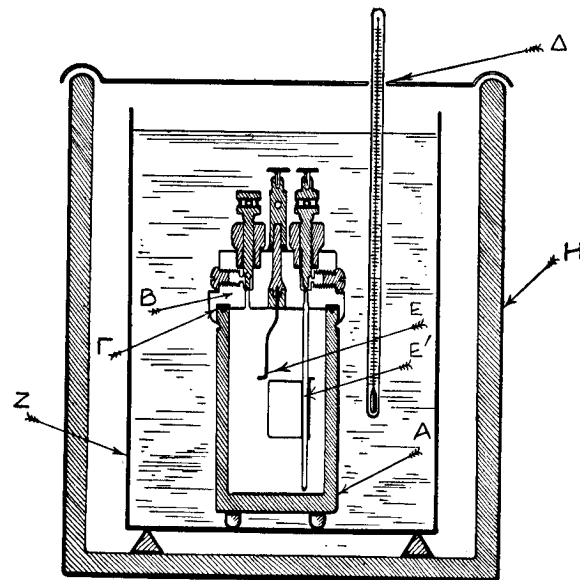
Ὁ νόμος του Hess τῶν σταθερῶν ἀθροισμάτων ποσῶν θερμότητος, ὅστις σπουδαίως συνετέλεσεν εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς Θερμοχημείας, ἀποτελεῖ μίαν μερικὴν μόνον θερμοχημικὴν περίπτωσιν τοῦ ἀναπτυχθέντος πρώτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος.

§ 4. Μέθοδος προσδιορισμοῦ θερμότητος καύσεως.

Ἡ μεγάλη σπουδαιότης τῆς γνώσεως τῆς θερμότητος σχηματισμοῦ μιᾶς ἐνώσεως ὤθησεν ἐνωρὶς τοὺς ἐρευνητὰς εἰς τὴν ἐπινοήσιν συσκευῶν προσδιορισμοῦ θερμότητος καύσεως· διότι ἐξ ὅλων τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, τῶν ὀργανικῶν ἰδίως ἐνώσεων, μόνον ἡ τελεία καύσις βαίνει μετ' ἐπαρκοῦς ταχύτητος μέχρι τέλους καὶ δύναται συνεπῶς νὰ μετρηθῇ εὐκόλως.

Παραλείποντες τὰς παλαιότερας, ἤδη ἐγκαταλειφθεῖσας, μεθόδους περιγραφόμεν τὴν μέθοδον τῆς θερμοδομετρικῆς ὀβίδος κατὰ τὸν Berthelot, ἣτις κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἐτελειοποιήθη ὑπὸ τοῦ Roth. Ἡ καύσις τῆς οὐσίας γίνεται ἐντὸς παχυτοίχου χαλυβδίνης ὀβίδος A (σχ. 2), τῆς ὁποίας τὸ ἐσωτερικὸν τοίχωμα φέρει ἐπίστρωμα σμάλτου, ἐν ἀτμοσφαίρᾳ πεπιεσμένου ὀξυγόνου. Τὸ κοχλιωτὸν ἐπίθεμα B κλείει τὴν ὀβίδα ἀεροστεγῶς διὰ μεσολαβήσεως ἑνὸς δακτυλίου ἐκ μολύβδου Γ . Εἰς τὰ ἄκρα τῶν δύο μεταλλικῶν ἀγωγῶν E καὶ E' προσσαρμόζεται λεπτὸν σύρμα σιδήρου, ἐπὶ τοῦ ὁποίου προσκολλᾶται ἡ πρὸς καύσιν οὐσία ὑπὸ μορφὴν μικρᾶς πατίλλιας, ἐὰν αὕτη εἶναι στερεά, κατασκευασθεῖσας εἰς εἰδικὸν πιεστήριον.

Διὰ τὴν καύσιν ὑγρῶν χρησιμοποιεῖται μικρὸν δοχεῖον ἐκ λευκοχρόσου ἐντὸς τοῦ ὁποίου τοποθετεῖται ἡ οὐσία· ἡ καύσις μεταδίδεται εἰς μὲν τὴν στερεὰν οὐσίαν διὰ πυρακτώσεως τοῦ σώματος τοῦ σιδήρου, εἰς δὲ τὴν ὑγρὰν διὰ σπινθήρος τοῦ ὑπεράνω αὐτῆς πυρακτωμένου λεπτοῦ σώματος. Ἐπὶ τοῦ ἐπιθέματος εἶναι τοποθετημένοι βαλβίδες ἐπιτρέπουσαι τὴν πλήρωσιν τῆς ὀβίδος μὲ ὀξυγόνον πίεσεως μέχρις 25 ἀτμοσφαιρῶν. Ἡ ὀβίς τοποθετεῖται ἐντὸς μεταλλικοῦ ἐπινικελωμένου δοχείου Z , πεπληρωμένου ὕδατος, ἐντὸς τοῦ ὁποίου ἐμβαπτίζεται θερμομετρὸν



Σχ. 2.

Θερμοδομετρικὴ ὀβίς κατὰ τὸν Berthelot.

Beckmann καὶ ἀναδευτήρ. Τὸ δοχεῖον Z πρὸς καλλιτέραν θερμοκὴν μόνωσιν εὐρίσκεται ἐντὸς τοῦ διπλοτοίχου χαλκίνου δοχείου H , ὅπερ κατὰ τὴν μέτρησιν καλύπτεται διὰ τῆς ξυλίνης πλακῶς Δ ἐκ τῶν ὀπῶν τῆς ὁποίας διέρχεται τὸ θερμομέτρον καὶ τὸ στέλεχος τοῦ ἀναδευτήρος. Ἐπειδὴ τὸ κατὰ τὴν καύσιν παραγόμενον ὕδωρ δυνατὸν νὰ παραμείνῃ εἰς κατάστασιν ἀτμῶν, οἵτινες ἔχουν διάφορον θερμοκὴν περιεχόμενον τοῦ ὑγροῦ ὕδατος πρὸς τὸ ὁποῖον ἀναφέρονται αἱ θερμοχημικαὶ ἐξισώσεις, προσθέτομεν εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς ὀβίδος ὀλίγα κυβικὰ ἑκατοστὰ ὕδατος, ἵνα ὁ χῶρος εἶναι πάντοτε κεκορεσμένος ἀπὸ ὕδατος· οὕτω οἱ κατὰ τὴν καύσιν παραγόμενοι ἀτμοὶ συμπυκνοῦνται εἰς ὕδωρ. Μετὰ τὴν τοποθέτησιν τῆς οὐσίας ἐπὶ τοῦ σώματος ἐντὸς τῆς ὀβίδος καὶ τὴν πλήρωσιν αὐτῆς διὰ

πεπιεσμένου δξυγόνου παρατηρεΐται ή θερμοκρασία τοῦ ὕδατος τοῦ θερμοιδόμετρον πρὸ τῆς καύσεως καὶ μετὰ τὴν καῦσιν τῆς οὐσίας. Ἐκ τῆς παρατηρουμένης διαφορᾶς τῆς θερμοκρασίας Δt , καὶ τῆς θερμοχωρητικότητος τοῦ θερμοιδόμετρον C ὑπολογίζεται ή θερμότης καύσεως τῆς οὐσίας Q , διότι πρέπει νὰ ἰσχύη :

$$Q = C \cdot \Delta t.$$

Τὴν θερμοχωρητικότητα τοῦ θερμοιδόμετρον προσδιορίζομεν εἴτε δι' ἠλεκτρικῆς παροχῆς γνωστοῦ ποσοῦ θερμότητος εἴτε διὰ καύσεως οὐσίας τινὸς ὡς τοῦ καλαμοζαχάρου ἢ τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέως, τῶν ὁποίων ή θερμότης καύσεως εἶναι γνωστή. Τὴν πραγματικὴν ὁμως τιμὴν τῆς θερμότητος καύσεως τῆς οὐσίας εὐρίσκομεν, ἀφοῦ ἐκ τῆς παρατηρουμένης θερμότητος καύσεως ἀφαιρέσωμεν τὴν θερμότητα καύσεως τοῦ σύρματος σιδήρου καὶ τὴν θερμότητα καύσεως τοῦ N_2 (ἔπερ συνήθως περιέχει τὸ χρησιμοποιούμενον δξυγόνον) πρὸς νιτρικὸν ὀξύ, ή ποσότης τοῦ ὁποίου προσδιορίζεται ἐν τῷ ὕδατι τῆς ὀβίδος ὀγκομετρικῶς δι' ἐξουδετερώσεως με ἄλκαλι.

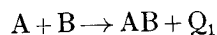
§ 5. Ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τοῦ τόνου ἀντιδράσεων. Ὁ νόμος τοῦ Kirchhoff.

Μία πολὺ ἐνδιαφέρουσα καὶ πρακτικῆς σημασίας ἐφαρμογὴ τοῦ τύπου (1) εἶναι καὶ ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ θερμικοῦ συντελεστοῦ τοῦ τόνου μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως ἢ τῆς λανθάνουσῆς θερμότητος μετατροπῆς τῆς φυσικῆς καταστάσεως οἰουδήποτε συστήματος, ἐκ τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως. Ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ πρώτου ἀξιώματος ἄγει εἰς τὴν ὑπὸ τοῦ Kirchhoff ἀνακαλυφθεῖσαν σχέσιν :

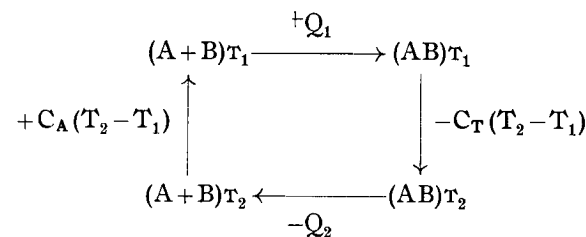
$$\frac{dQ}{dT} = C_A - C_T \quad (2)$$

ἥτις λέγει ὅτι ή παράγωγος τοῦ ποσοῦ τῆς θερμότητος Q , ὅπερ ἐκλύεται ἢ ἀπορροφᾶται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν, ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν T ἰσοῦται με τὴν διαφορὰν τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων τῆς ἀρχικῆς (C_A) καὶ τῆς τελικῆς (C_T) καταστάσεως τοῦ συστήματος, δηλ. εἰς τὴν περίπτωσιν μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως, με τὴν διαφορὰν τῆς εἰδικῆς θερμότητος τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν καὶ τῆς εἰδικῆς θερμότητος τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως.

Ἡ παραγωγὴ τοῦ νόμου τοῦ Kirchhoff διὰ μίαν ἐξωθερμικὴν ἀντίδρασιν τοῦ τύπου :



δύναται νὰ γίνη διὰ μιᾶς κυκλικῆς μεταβολῆς κατὰ τὸν ἐξῆς τρόπον :



Αὕτη περιλαμβάνει τὰς ἐξῆς τέσσαρας μετατροπὰς :

1. Τὰ στοιχεῖα A καὶ B ἀντιδρῶσιν εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_1 σχηματίζοντα τὴν ἔνωσιν AB τῆς αὐτῆς θερμοκρασίας, ὑπὸ ἔκλυσιν τοῦ ποσοῦ θερμότητος Q_1 .
2. Θερμαίνομεν τὴν ἔνωσιν AB ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας T_1 εἰς τὴν ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν T_2 διὰ προσφορᾶς τοῦ ποσοῦ θερμότητος $-C_T(T_2 - T_1)$, ἔνθα C_T σημαίνει τὴν εἰδικὴν θερμότητα τῆς τελικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος τοῦτέστι τῆς ἐνώσεως AB .
3. Ἀποσυνθέτομεν τὴν ἔνωσιν AB εἰς τὰ στοιχεῖα A καὶ B εἰς τὴν ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν T_2 κατὰ τὴν ἀποσύνθεσιν ἀπορροφᾶται τὸ ποσὸν θερμότητος $-Q_2$.
4. Τέλος ἐπαναφέρομεν τὸ σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν, ψύχοντες τὰ στοιχεῖα A καὶ B ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας T_2 εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_1 : κατὰ τὴν ψύξιν αὐτὴν ἐκλύεται τὸ ποσὸν θερμότητος $+C_A(T_2 - T_1)$, ἔνθα C_A εἶναι ή θερμοχωρητικότης τοῦ ἀρχικοῦ συστήματος, τοῦτέστι τὸ ἄθροισμα τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων τῶν στοιχείων A καὶ B .

Τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα τῶν τεσσάρων αὐτῶν ποσῶν ἐνεργείας πρέπει συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (1) νὰ ἰσοῦται με τὸ μηδέν, διότι ή ὅλη μεταβολὴ ἦτο κυκλικὴ καὶ τὸ σύστημα ἐπανῆλθε τελικῶς εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν. Συνεπῶς :

$$\begin{aligned} Q_1 - Q_2 + C_A(T_2 - T_1) - C_T(T_2 - T_1) &= 0 \\ Q_1 - Q_2 + (C_A - C_T)(T_2 - T_1) &= 0 \\ \frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} &= C_A - C_T \quad \text{καὶ} \\ \frac{dQ}{dT} &= C_A - C_T \end{aligned}$$

Δι' ὀλοκληρώσεως τῆς ἐξίσωσεως (2) προκύπτει ἐξίσωσις, ἥτις περιεῖ τὴν ἐξάρτησιν τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

Εἰς περιπτώσιν καθ' ἣν δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν τὴν διαφορὰν τῶν εἰδικῶν θερμότητων ὡς ἀνεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας, ἡ ἐξίσωσις ἔχει τὴν ἀπλὴν μορφήν (3)

$$\int dQ = \int (C_A - C_T) dT$$

$$Q = (C_A - C_T)T + C \quad (3)$$

ἐνθα C παριστᾷ τὴν σταθερὰν τῆς ὀλοκληρώσεως. Ἀπὸ φυσικῆς ἀπόψεως ἡ σταθερὰ C σημαίνει τὸν τόνον τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν· διότι διὰ $T=0$ τὸ Q γίνεται ἴσον μὲ C. Δυνάμεθα λοιπὸν νὰ γράψωμεν ἀντὶ C τὸ σύμβολον Q_0 ὥστε νὰ προκύψῃ ἡ ἐξίσωσις:

$$Q_T = (C_A - C_T)T + Q_0 \quad (3')$$

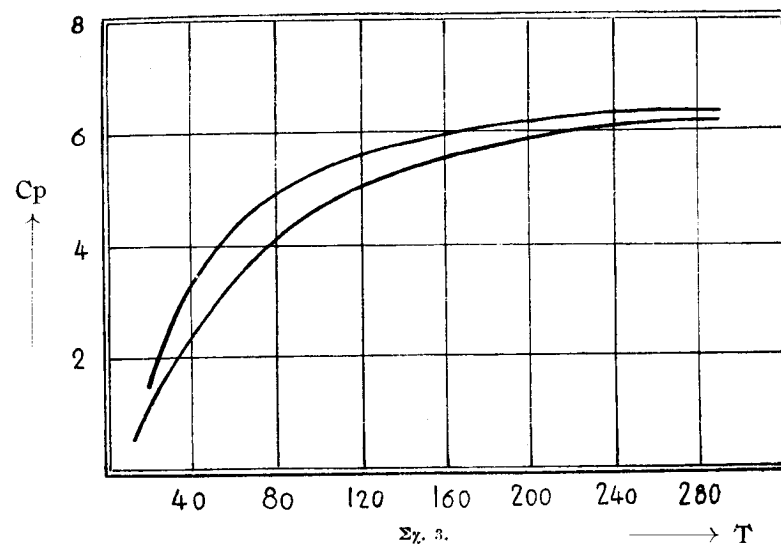
Εἶναι προφανές, ὅτι ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν Q_0 δὲν εἶναι ἀπ' εὐθείας προσδιορίσιμος. Ἀφ' ἑνὸς μὲν διότι ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς δὲν εἶναι ἐφικτὴ¹⁾, ἀφ' ἑτέρου δὲ διότι εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας αἱ ταχύτητες τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων ἐλαττοῦνται ὀραδαίως, ὥστε νὰ μὴ λαμβάνῃ κἄν χώραν ἔνωσις τῶν στοιχείων. Τὸ Q_0 εἶναι ὅμως μαθηματικῶς ὑπολογίσιμον, ὅταν εἶναι γνωστά, ἡ τιμὴ τοῦ ὀλοκληρώματος $\int (C_A - C_T) dT$ μέχρι χαμηλωτάτων θερμοκρασιῶν πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς καὶ ἡ τιμὴ τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως εἰς μίαν οἰανδήποτε θερμοκρασίαν. Ἀφ' ἑτέρου τὸ ὀλοκλήρωμα εἶναι τότε μόνον ὑπολογίσιμον, ὅταν εἶναι γνωστὴ ἡ μορφή τῆς ἐξαρτήσεως τῶν εἰδικῶν θερμότητων ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Διότι καὶ αἱ εἰδικαὶ θερμότητες πίπτουσι, ταπεινουμένης τῆς θερμοκρασίας καὶ πιθανώτατα μηδενίζονται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός.

Ἐς χρησιμεύση ὡς παράδειγμα ὁ θερμοκὸς συντελεστὴς τῆς θερμότητος μετατροπῆς τοῦ λευκοῦ κασιτέρου εἰς τεφρόν.

Αἱ ἀτομικαὶ θερμότητες τῶν δύο ἄλλοτροπικῶν μορφῶν τοῦ κασιτέρου εἶναι γνωσταὶ μέχρι χαμηλωτάτων θερμοκρασιῶν αἱ καμπύλαι τοῦ σχήματος (3) δεικνύουσι ὅτι αἱ τιμαὶ αὐτῶν ἐλαττοῦνται, ταπεινουμένης τῆς θερμοκρασίας, τείνουσαι πρὸς τὸ μηδέν διὰ $T=0$. Τὸ ἔμβადόν, ὅπερ περικλείουσι αἱ δύο καμπύλαι, παριστᾷ τὴν τιμὴν τοῦ ὀλοκληρώματος $\int (C_A - C_T) dT$, ὥστε νὰ εἶναι δυνατὸς ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως μέχρι χαμηλωτάτων θερμοκρασιῶν. Ἡ καμπύλη τοῦ σχήματος (4) παριστᾷ οὕτω τὴν ὑπολογισθεῖσαν ἐξάρτησιν τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως

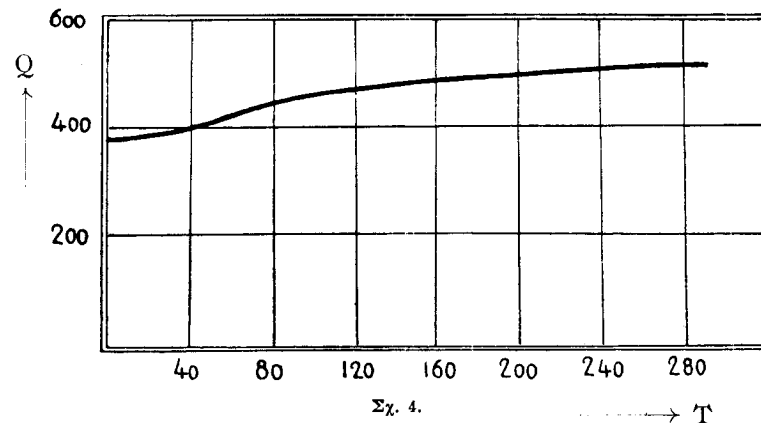
¹⁾ Ἴδὲ τρίτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα, θεώρημα τοῦ Nernst.

ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Διὰ συνήθη θερμοκρασίαν (19°) ἡ θερμότης με-



Σχ. 3. Ἀτομικαὶ θερμότητες τοῦ λευκοῦ καὶ τεφροῦ κασιτέρου.

τατροπῆς ἀνέρχεται εἰς 522,5 θερμ., ἐνῶ διὰ τὸ ἀπόλυτον μηδέν αὕτη ὑπολογίζεται εἰς 386 θερμίδας.



Σχ. 4. Θερμότης μετατροπῆς τῶν δύο ἄλλοτροπικῶν μορφῶν τοῦ κασιτέρου.

Τὸ γεγονός, ὅτι τὸ Q δὲν μηδενίζεται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός, δηλοῖ ὅτι τὸ περιεχόμενον τῆς ἐνεργείας τοῦλάχιστον ἑνὸς τῶν δύο σωμάτων εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν εἶναι διάφορον τοῦ μη-

δενός, ἀφοῦ ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως, εἰς τὴν περίπτωσιν μὴ παραγωγῆς ἐξωτερικοῦ μηχανικοῦ ἔργου, παριστᾷ τὴν διαφορὰν τοῦ ἐνεργητικοῦ περιεχομένου τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Ἐξ αὐτῶν ἀγόμεθα εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδὲν τὰ σώματα διατηροῦσι ποσὸν τι ἐνεργείας, ὅπερ θὰ ὀνομάσωμεν ἐνέργειαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός.

Ἡ νεωτέρα ἐξέλιξις τῆς θεωρίας τῶν κουάντων ¹⁾ ἐπεβεβαίωσε τὴν ὑπόθεσιν αὐτήν, ὀρίσασα τὴν ἐνέργειαν τοῦ γραμμικοῦ δονητοῦ εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδὲν διὰ τῆς σχέσεως:

$$E = \frac{1}{2} h\nu$$

ἐνθα ν εἶναι ἡ συχνότης, μεθ' ἧς δονοῦνται τὰ ἄτομα εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός καὶ h ἡ σταθερὰ τοῦ Planck.

§ 6. Ἐσωτερικὴ ἐνέργεια, θερμότης, μηχανικὸν ἔργον.

Διὰ τοῦ συμβόλου U παρεστάθη ἡ μεταβολὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἐνὸς συστήματος, δηλ. αἱ μεταβολαὶ ὄλων ἐν γένει τῶν μορφῶν ἐνεργείας, τὰς ὁποίας δύναται νὰ περικλύσῃ τὸ σύστημα. Ἐκ τῆς πληθώρας τῶν μορφῶν τῆς ἐνεργείας, αἵτινες συμβολίζονται διὰ τοῦ U , ἡ θερμοδυναμικὴ θεωρεῖ μίαν μόνον ἰδιαιτέρως, λόγῳ τῆς ἐντελῶς ἰδιαζούσης ἐσωτερικῆς τῆς φύσεως, τὴν θερμότητα. Καὶ τοῦτο διότι ἡ θερμότης, ὡς θὰ ἴδωμεν εἰς τὸ δεύτερον ἀξίωμα, εἶναι ἡ μόνη μορφή ἐνεργείας, ἣτις μόνον μερικῶς μετατρέπεται εἰς ὠφέλιμον μηχανικὸν ἔργον. Θὰ χαρακτηρίσωμεν τὴν μὲν θερμότητα διὰ τοῦ συμβόλου Q , τὰς δὲ λοιπὰς μορφὰς ἐνεργείας, αἵτινες εἶναι καθ' ὅλοκληρίαν μετατρέπται εἰς μηχανικὸν ἔργον, διὰ τοῦ συμβόλου A . Ὡστε ἡ θερμοδυναμικὴ ἀρκεῖται διὰ τὸν τέλειον ἐνεργητικὸν χαρακτηρισμὸν ἐνὸς συστήματος εἰς τὸν χωρισμὸν τῆς πληθῆος τῶν ἐνεργειῶν, αἵτινες ἐμπεριέχονται εἰς τὴν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν U , εἰς δύο μόνον μορφὰς, τὴν θερμότητα Q καὶ τὸ μηχανικὸν ἔργον A .

Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ χωρισμοῦ αὐτοῦ τὸ πρῶτον ἀξίωμα διατυπῶνται ἀναλυτικώτερον ὡς ἑξῆς: Ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας U ἐνὸς μεταβαλλομένου συστήματος πρέπει νὰ ἰσοῦται μὲ τὸ ὑπὸ τοῦ συστήματος παραχθέν μηχανικὸν ἔργον A , ἢ λαττωμένον κατὰ τὸ ποσὸν θερμότητος Q , ὅπερ προσήχθη εἰς τὸ σύστημα, ἥτοι:

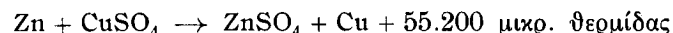
$$U = A - Q \quad (5)$$

¹⁾ Ἰδὲ κεφάλαιον VI ἀτομικῆς θεωρίας.

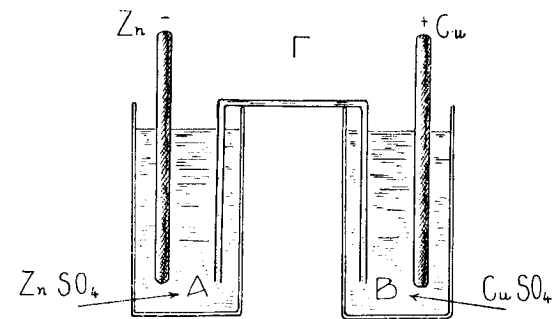
Σύμφωνα μὲ τὸν ὀρισμὸν αὐτὸν τὰ σύμβολα U , A , Q , τὰ ὁποῖα εἶναι διαφορικά, διότι παριστῶσι τὰς διαφορὰς τῶν ἐνεργητικῶν καταστάσεων, εἶναι συνδεδεμένα μὲ ὀρισμένα σημεῖα δι' ὀρισμένας κατευθύνσεις τῆς ῥοῆς τῆς ἐνεργείας. Οὕτω λογίζονται θετικῶς τὰ ὑπὸ τοῦ συστήματος ἀποδιδόμενα ποσὰ ἐσωτερικῆς ἐνεργείας καὶ μηχανικοῦ ἔργου ὡς καὶ τὰ ὑφ' ἡμῶν εἰς τὸ σύστημα προσαγόμενα ποσὰ θερμότητος. Αἱ ἀντίστροφοι ῥοαὶ ἐνεργείας χαρακτηρίζονται δι' ἀρνητικοῦ σημείου.

Ὡς ἀνωτέρω ἀνεπύχθη, τὸ διαφορικὸν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας U εἶναι ἀνεξάρτητον τῆς ὁδοῦ, ἣν ἀκολουθοῦμεν κατὰ τὴν ἀλλοίωσιν τοῦ συστήματος, δηλαδὴ εἶναι ἐν τέλειον διαφορικόν. Δὲν συμβαίνει ὅμως τὸ αὐτὸ μὲ τὰ διαφορικά τοῦ μηχανικοῦ ἔργου καὶ τῆς θερμότητος, dA καὶ dQ , τὰ ὁποῖα γενικῶς δὲν εἶναι τέλεια διαφορικά. Τόσον τὸ μηχανικὸν ἔργον, ὅσον καὶ ἡ θερμότης, ἄτινα συνοδεύουν τὰς ἀλλοιώσεις τῆς καταστάσεως ἐνὸς συστήματος, ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὸν τρόπον κατὰ τὸν ὁποῖον γίνονται αἱ μετατροπαὶ αὐταί.

Προκειμένου λόγου χάριν περὶ τῆς ἐξωθερμικῆς ἀντιδράσεως



ἣτις συνίσταται εἰς τὴν ἐκτόπισιν τοῦ χαλκοῦ ἐκ τοῦ θεϊκοῦ χαλκοῦ διὰ τοῦ ἠλεκτροαρνητικωτέρου ψευδαργύρου ὑπὸ ἔκλυσιν 55.200 μικρῶν θερμίδων, δυνάμεθα νὰ ἐξεύρωμεν τρόπον διεξαγωγῆς τῆς αὐτῆς ἀκριβῶς ἀντιδράσεως μὲ ἐλαχίστην ἔκλυσιν θερμότητος, παραγομένου ἀντ' αὐτῆς ὠφέλιμου μηχανικοῦ ἔργου. Ὁ τρόπος αὐτὸς συνίσταται εἰς τὴν κατασκευὴν ἐνὸς γαλβανικοῦ στοιχείου παράγοντος ἠλεκτρικὸν ρεῦμα



Σχ. 5.

ἐξ αὐτῆς ταύτης τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως. Τὸ γαλβανικὸν αὐτὸ στοιχεῖον (σχ. 5) ἀποτελεῖται ἐξ ἐνὸς ἐλάσματος Zn ἐμβαπτισμένου ἐντὸς διαλύματος $ZnSO_4$ καὶ ἐξ ἐνὸς ἐλάσματος Cu ἐμβαπτισμένου ἐντὸς διαλύματος $CuSO_4$. Τὰ δύο, τοὺς ἠλεκτρολύτας περιέχοντα, δοχεῖα A καὶ B συνδέονται δι' ἐνὸς ἠλεκτρολυτικοῦ συνδέσμου Γ . Τὰ μεταλλικὰ ἐλάσματα παρουσιάζουν διαφορὰν ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ, ἴσην πρὸς 1,10 Volt· κατὰ τὴν σύνδεσίν των δι' ἐνὸς μεταλλικοῦ ἀγωγοῦ ῥέει δι' αὐτοῦ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα. Ἐφ' ὅσον τὸ ρεῦμα διέρχεται διὰ τοῦ συστήματος παρατηροῦμεν διάλυσιν

τοῦ ἐλάσματος τοῦ ψευδαργύρου καὶ ἀπόθεσιν μεταλλικοῦ χαλκοῦ ἐπὶ τοῦ ἐλάσματος τοῦ χαλκοῦ δηλ. παρατηροῦμεν τὴν ἄνω ἀντίδρασιν κατανεμημένην εἰς τὰ δύο δοχεῖα A καὶ B. Τὸ ἠλεκτρικὸν ῥεῦμα μετατρέπεται καθ' ὁλοκληρίαν εἰς μηχανικὸν ἔργον ἰσοδύναμον πρὸς 50.400 θερμίδας. Τοποθετοῦντες τὸ στοιχεῖον ἐντὸς θερμομέτρου, παρατηροῦμεν ὅτι τὸ ποσὸν τῆς ταυτοχρόνως ἐκλυομένης θερμότητος, ἐφ' ὅσον τὸ στοιχεῖον ἐργάζεται παράγον μηχανικὸν ἔργον, ἀνέρχεται μόλις εἰς 4800 θερμίδας κατὰ γραμμάτομον ἀποτεθέντος χαλκοῦ. Κατ' ἀκολουθίαν τροποποιήσαντες τὴν διεξαγωγὴν τῆς ἀντιδράσεως, δηλαδὴ ἀκολουθήσαντες μίαν ἄλλην ὁδὸν διὰ τὴν μεταφορὰν τοῦ συστήματος ἀπὸ τὴν κατάστασιν A ($Zn + CuSO_4$) εἰς τὴν κατάστασιν B ($ZnSO_4 + Cu$) παρηγάγομεν μεγάλην ποσότητα μηχανικοῦ ἔργου μικρὰν δὲ θερμότητος. Ἐξ αὐτῶν ἀποδεικνύεται ὁ ἰσχυρισμὸς μας ὅτι dA καὶ dQ δὲν εἶναι τέλεια διαφορικά.

Οἰαδιήποτε ὅμως καὶ ἂν εἶναι αἱ τιμαὶ τοῦ dA καὶ dQ , ταῦτα ἀλλοιοῦνται κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἡ διαφορὰ αὐτῶν $dA - dQ$ νὰ εἶναι πάντοτε ἡ αὐτὴ, ἀνεξαρτήτως τῆς ὁδοῦ τὴν ὁποίαν ἀκολουθοῦμεν, διότι αὕτη ἰσοῦται μὲ τὸ dU , ὅπερ εἶναι τέλειον διαφορικόν. Τὸ διαφορικὸν τοῦ ἔργου dA ὡς καὶ τὸ διαφορικὸν τῆς θερμότητος dQ εἶναι ἐπίσης τέλεια διαφορικά μόνον εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν

$$dQ = 0 \text{ ἢ } dA = 0,$$

διότι τότε συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (5) ἐξισοῦνται μὲ τὸ dU .

§ 7. Περὶ καταστατικῶν ἐξισώσεων. Γενικὴ ἐξίσωσις τῶν εἰδικῶν θερμότητων.

Διὰ τὸν τέλειον χαρακτηρισμὸν τῆς καταστάσεως ἑνὸς συστήματος ἀπαιτεῖται σειρὰ δεδομένων, ἐκ τῶν τιμῶν τῶν ὁποίων σχηματίζομεν σαφῆ εἰκόνα τῆς καταστάσεως, εἰς τὴν ὁποίαν εὐρίσκεται τὸ σύστημα. Τὰ δεδομένα ταῦτα ὀνομάζονται μεταβληταὶ τοῦ συστήματος, καθόσον αἱ τιμαὶ αὐτῶν δὲν εἶναι σταθεραὶ, ἀλλὰ μεταβάλλονται συμφώνως πρὸς τὰς ἀλλοιώσεις τοῦ συστήματος. Ἡ θερμοδυναμικὴ ἀρκεῖται εἰς τὰς ἐξῆς τέσσαρας μεταβλητὰς πρὸς χαρακτηρισμὸν τοῦ συστήματος, τὴν μᾶζαν m , τὸν ὄγκον v , τὴν πίεσιν p καὶ τὴν θερμοκρασίαν T . Αἱ μεταβληταὶ δὲν εἶναι ἀνεξάρτητοι ἀλλήλων· ὁ τρόπος τῆς ἀμοιβαίας αὐτῶν ἐξαρτήσεως χαρακτηρίζει πάλιν τὴν φυσικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος. Δυνάμεθα, ἐκλέγοντες τὸν ὄγκον ὡς ἀνεξάρτητον μεταβλητὴν, νὰ παραστήσωμεν αὐτὸν ὡς ἐξάρτησιν τοῦ ἄλλου κατὰ τὸν ἐξῆς τρόπον

$$v = F(m, p, T).$$

Ἡ μορφή τῆς συναρτήσεως F εἶναι διάφορος διὰ τὴν ἀέριον, ὑγρὸν

καὶ στερεὰν κατάστασιν τῆς ὕλης καὶ χαρακτηρίζει αὐτάς. Ἡ ἐξίσωσις ἐκείνη, ἥτις δι' ἐκάστην κατάστασιν τῆς ὕλης ὁρίζει τὸν τρόπον τῆς ἐξαρτήσεως τῶν μεταβλητῶν ἀπ' ἀλλήλας, ὀνομάζεται καταστατικὴ ἐξίσωσις, ὡς χαρακτηρίζουσα τὴν κατάστασιν πρὸς τὴν ὁποίαν ἀναφέρεται.

Εἶναι ὅμως δυνατόν, ἀνεξαρτήτως πάσης καταστατικῆς ἐξισώσεως δι' ὅλας δηλ. τὰς καταστάσεις τῆς ὕλης, νὰ παραχθῶσι σχέσεις τινὲς μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν, αἵτινες δὲν στεροῦνται πρακτικῆς σημασίας. Οὔτω πρέπει νὰ ὑφίσταται ἡ κάτωθι σχέσις (6) μεταξὺ τοῦ θερμοικοῦ συντελεστοῦ ὄγκου ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, τοῦ ἐλαστικοῦ συντελεστοῦ ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ καὶ τοῦ θερμοικοῦ συντελεστοῦ πίεσεως ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = - \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} \quad (6)$$

ὥστε διὰ μετρήσεως μόνον τῶν δύο ἐξ αὐτῶν νὰ δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὸν τρίτον.

Πρὸς παραγωγὴν τῆς ἐξισώσεως (6) θεωροῦμεν μεταβολὴν τινὰ τοῦ ὄγκου dv διὰ ταυτοχρόνου μεταβολῆς πίεσεως καὶ θερμοκρασίας¹⁾. Κατὰ τοὺς κανόνας τῆς μερικῆς διαφορήσεως θὰ ἰσχύη:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT$$

δηλ. ἡ ὀλικὴ μεταβολὴ τοῦ ὄγκου θὰ ἰσοῦται μὲ τὸ ἄθροισμα τῶν μεταβολῶν τοῦ ὄγκου διὰ μεταβολῆς τῆς πίεσεως ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$ καὶ τῆς μεταβολῆς αὐτοῦ διὰ μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT$. Θέτοντες $dv = 0$ ἔχομεν:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT = 0$$

καὶ ἐξ αὐτῆς δι' ἀπλῶν ἀλγεβρικῶν μετατροπῶν καταλήγομεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (6).

Αἱ τιμαὶ τῶν παραγῶγων αὐτῶν ἐξαρθῶνται, ἐννοεῖται, ἐκ τῆς εἰδικῆς

¹⁾ Ὅλαι αἱ περαιτέρω ἐξισώσεις θὰ ἀναφέρωνται εἰς ἓν γραμμομόριον τοῦ ὁμογενοῦς συστήματος, ὥστε νὰ μὴ ἔχωμεν ἀνάγκην συμπεριλήψεως τῆς μεταβλητῆς τῆς μάζης.

μορφής της καταστατικής εξίσωσης του θεωρουμένου συστήματος, η οποία δύναται να είναι λίαν απλή, ως εις την περίπτωσιν τῶν ιδανικῶν αερίων, ἢ καὶ ἄκρως πολύπλοκος, ὡς εις τὴν περίπτωσιν τῶν ὑγρῶν. Πάντοτε ὁμως δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν διὰ τῆς γενικῆς εξίσωσης (6) ἕνα τῶν τριῶν αὐτῶν συντελεστῶν ἐκ τῶν δύο ἄλλων, πειραματικῶς ἐξακριβωθέντων.

Οὕτω π. χ. διὰ 0° καὶ πίεσιν ἀτμοσφαιρικὴν ὁ μὲν θερμικὸς συντελεστής τῆς διαστολῆς $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ τοῦ Hg εἶναι $1,8 \cdot 10^{-4}$ ὁ δὲ ἔλαστικὸς $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ ἴσος πρὸς $3,9 \cdot 10^{-6}$. Ἐξ αὐτῶν ὑπολογίζεται ὁ θερμικὸς συντελεστής πίεσεως:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{3,9 \cdot 10^{-6}} = 46$$

δηλ. ἡ πίεσις τοῦ ὑδραργύρου αὐξάνεται κατὰ 46 ἀτμοσφαιρας, ὅταν ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον ἢ θερμοκρασίαν αὐτοῦ αὐξηθῇ κατὰ ἕνα βαθμὸν. ἵνα κρατήσωμεν τὸν ὄγκον τοῦ ὑδραργύρου σταθερὸν κατὰ τὴν αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας του κατὰ ἕνα βαθμὸν, πρέπει νὰ ἐξασκήσωμεν ἐπ' αὐτοῦ πίεσιν 46 ἀτμοσφαιρῶν.

Καθ' ὅμοιον τρόπον δύναται νὰ παραχθῶσι γενικαὶ ἐξισώσεις διὰ τὰς εἰδικὰς θερμότητας τῶν σωμάτων, ἰσχύουσαι δι' ὅλας τὰς καταστάσεις αὐτῶν.

Ἐνομάζομεν εἰδικὴν θερμότητα ἑνὸς σώματος τὸ ποσὸν θερμότητος, ὅπερ ἀπαιτεῖ ἢ μονὰς τῆς μάζης τοῦ θεωρουμένου σώματος δι' αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας του κατὰ ἕνα βαθμὸν, τοῦτέστι τὴν παράγωγον $\frac{dQ}{dT}$ ἀναφερομένην εἰς ἕν γραμμάριον. Τὴν εἰδικὴν θερμότητα ἑνὸς γραμμορίου ἢ ἑνὸς γραμματίμου ὀνομάζομεν μοριακὴν θερμότητα ἢ ἀτομικὴν θερμότητα.

Σχηματίζομεν τὴν παράγωγον τῆς θερμότητος Q ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν T εἰς τὴν ἐξίσωσιν (3), ἀφοῦ ἀντικαταστήσωμεν τὸ διαφορικὸν τοῦ ἔργου A διὰ τοῦ ἰσοδυνάμου του p · dv, διαφοροποιῶμεν δηλαδὴ τὴν ἐξίσωσιν

$$Q = p \, dv - U$$

ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν καὶ παρατηροῦμεν ὅτι πρέπει νὰ διακρίνωμεν δύο περιπτώσεις τῆς μεταβολῆς τοῦ Q, ὅταν ὁ ὄγκος εἶναι σταθερὸς καὶ ὅταν ἡ πίεσις παραμένῃ σταθερὰ μεταβαλλομένου τοῦ ὄγκου. Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ἔχομεν:

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (7)$$

δηλαδὴ ἡ εἰδικὴ θερμότης ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον ἰσοῦται μὲ τὴν παράγωγον τῆς ὀλικῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν. Εἰς τὴν περίπτωσιν σταθερᾶς πίεσεως καὶ μεταβλητοῦ ὄγκου ἔχομεν.

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$$

καὶ ἐπειδὴ

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

ἀντικαθιστῶντες ἔχομεν

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p = \left[p - \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (8)$$

Σχηματίζοντες τὴν διαφορὰν τῶν δύο μοριακῶν θερμοτήτων δι' ἀφαιρέσεως τῶν δύο ἐξισώσεων (7) καὶ (8) κατὰ μέλη, καταλήγομεν εἰς τὴν γενικὴν σχέσιν:

$$C_p - C_v = \left[p - \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (9)$$

Ἡ ἐνεργητικὴ διαφορὰ τῶν δύο μοριακῶν θερμοτήτων C_p καὶ C_v συνίσταται εἰς τὸ μηχανικὸν ἔργον, ὅπερ παρήγαγε τὸ σύστημα κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν αὐτοῦ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν κατὰ τὴν αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ κατὰ ἕνα βαθμὸν. Τὸ δεξιὸν μέλος τῆς ἐξίσωσης (9) παριστᾷ πράγματι τὸ μηχανικὸν τοῦτο ἔργον δι' ὅλας ἐν γένει τὰς καταστάσεις τῆς ὕλης, διότι οὐδεμία παραδοχὴ σχετικὴ μὲ τὴν φυσικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος ἐγένετο κατὰ τὴν παραγωγὴν τῆς ἐξίσωσης. Ἐννοεῖται, ὅτι διὰ τὴν ἀνεύρεσιν τῆς ἀριθμητικῆς τιμῆς τοῦ μηχανικοῦ ἔργου τῆς ἐκάστοτε θεωρουμένης καταστάσεως τοῦ συστήματος πρέπει νὰ εὔρωμεν τὰς τιμὰς τῶν παραγῶγων $\left(\frac{dU}{dv}\right)_T$ καὶ $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς καταστατικῆς αὐτῆς ἐξίσωσης.

Διὰ τὰ ἰδανικὰ αέρια π. χ. τῶν ὁποίων ἡ καταστατικὴ ἐξίσωσις εἶναι:

$$p v = R T$$

ἐνθα R εἶναι μία σταθερὰ ἀνεξάρτητος ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ αερίου,

$$\text{τὸ μὲν } \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \text{τὸ δὲ } \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

Δι' αντικαταστάσεως τῶν τιμῶν αὐτῶν εἰς τὴν ἑξίσωσιν (9) εὐρίσκομεν:

$$C_p - C_v = R \quad (10)$$

Ἄρα ἡ σταθερὰ τῶν ἀερίων R εἶναι τὸ ὑπὸ τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου παραγόμενον μηχανικὸν ἔργον κατὰ τὴν θέρμασιν του κατὰ ἓνα βαθμὸν, ὥστε θερμότης ἐμφανίζεται ἰσοδύναμος μὲ μηχανικὸν ἔργον. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον εὗρε τὸ πρῶτον ὁ $J. R. Mayer$ τὴν ἀρχὴν τοῦ ἰσοδυναμίου.

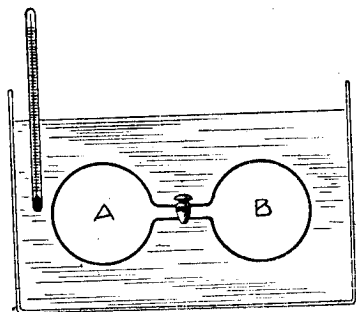
§ 8. Τὸ ἰδανικὸν ἀέριον. Ἡ καταστατικὴ τοῦ ἑξίσωσις καὶ τὸ φαινόμενον τοῦ Joule.

Τὸ ἀπλούστερον θερμοδυναμικὸν σύστημα τὸ ὁποῖον, λόγῳ τῆς ἀπλότητός του, ὠδήγησεν εἰς τὴν ἀνεύρεσιν πολλῶν κανονικοτήτων, προσεγγζόν οὕτω μεγάλας ὑπηρεσίας εἰς τὴν Φυσικοχημείαν, εἶναι τὸ ἰδανικὸν ἀέριον. Θερμοδυναμικῶς ὀρίζεται τὸ ἰδανικὸν ἀέριον διὰ τῆς ἑξίσωσεως:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (11)$$

ὡς ἐκεῖνο τὸ σύστημα τοῦ ὁποίου ἡ ἑσωτερικὴ ἐνέργεια δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν ὄγκον, ὅταν ἡ θερμοκρασία εἶναι σταθερά.

Ὁ Joule ἔδειξε πρῶτος ὅτι μίᾳ σειρά ἀερίων τῶν τότε ὀνομαζομένων μονίμων ἀερίων, ὡς τὸ N_2 , H_2 , O_2 , ἐκπληροῦσι τὸν ὅρον αὐτόν, ὅταν ἡ πικνότης των εἶναι μικρά. Ἐντὸς θερμοιδρομέτρου τῆς θερμοκρασίας T (σχ. 6) ἑτοποθέτησε τὰ δοχεῖα A καὶ B , ἅτινα συνδεόντο διὰ σωλῆνος φέροντος στρόφιγγα. Τὸ δοχεῖον A ἦτο πλήρες ἀερίου, τὸ δοχεῖον B ἦτο κενόν. Διὰ στροφῆς τῆς στρόφιγγος ἀπεκατέστησε τὴν συγκοινωνίαν μεταξὺ αὐτῶν, ἑξισωθεῖσης οὕτω τῆς πίεσεως. Τὸ θερμομέτρον ἔδειξεν, ὅτι κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν αὐτοῦ τοῦ ἀερίου ἀπὸ τὸν ὄγκον A εἰς τὸν ὄγκον $A + B$



Σχ. 6.

ἡ θερμοκρασία δὲν μετεβλήθη. Συνεπῶς τὸ ἀέριον οὔτε ἀπέδωκε, οὔτε ἀπερρόφησε ποσὸν τι θερμότητος. Τὸ περιεχόμενον τῆς ἐνεργείας του εἶναι τὸ αὐτό, εἴτε τοῦτο κατέχει τὸν ὄγκον A , εἴτε τὸν μεγαλύτερον ὄγκον $A + B$. Ἡ ἑσωτερικὴ του ἐνέργεια εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου.

Τὴν ἀνεξαρτησίαν αὐτῆς τῆς ἑσωτερικῆς ἐνεργείας ἀπὸ τὸν ὄγκον συναντῶμεν πάντοτε ὅταν, ὡς ἐξηγεῖ ἡ κινητικὴ θεωρία τῶν ἀερίων ¹⁾,

¹⁾ Ἴδὲ κινητικὴν θεωρίαν, κεφάλαιον II § 7.

μεταξὺ τῶν μορίων τοῦ ἀερίου δὲν ὑφίστανται δυνάμεις συνοχῆς καὶ ὅταν ὁ πραγματικὸς ὄγκος αὐτῶν εἶναι παραμελητὸς ἔναντι τῶν ἐνδιαμέσων κενῶν μεταξὺ τῶν ἀτόμων.

Ἄλλὰ διὰ τὴν θερμοδυναμικὴν παραγωγὴν οἰαιδήποτε ἐρμηνεῖται εἶναι ἀδιάφοροι. Ἡ θερμοδυναμικὴ ἀρκεῖται εἰς τὴν παρατήρησιν καὶ τὴν μαθηματικὴν διατύπωσιν τῶν φαινομένων χωρὶς νὰ ἐπιχειρῇ νὰ ἐξηγῇ αὐτά.

Καὶ ἡ παρατήρησις λέγει ὅτι, ὅταν ἓν ἀέριον ἐκπληρῇ τὸν τύπον $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0$ τότε ἰσχύουν δι' αὐτὸ καὶ δύο ἄλλοι νόμοι χαρακτηρίζοντες τὴν ἰδανικὴν κατάστασιν, ὁ νόμος τῶν Boyle-Marriotte καὶ ὁ νόμος τοῦ Gay-Lussac διὰ συμπτύξεως δὲ αὐτῶν εἰς μίαν ἑξίσωσιν παράγεται ἡ καταστατικὴ ἑξίσωσις τῶν ἰδανικῶν ἀερίων.

Κατὰ τὸν νόμον Boyle-Marriotte ὁ ὄγκος τῶν ἀερίων εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς πίεσεως, ὅταν ἡ θερμοκρασία εἶναι σταθερά, ἦτοι:

$$v_1 = \frac{K}{p_1}$$

ἔνθα K εἶναι ἡ σταθερὰ τῆς ἀναλογίας.

Ἀφ' ἑτέρου ὁ νόμος τοῦ Gay-Lussac ὀρίζει τὴν σχέσιν μεταξὺ ὄγκου καὶ θερμοκρασίας ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν. Δι' αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ ἓνα βαθμὸν Κελσίου ὁ ὄγκος ἑνὸς ἰδανικοῦ ἀερίου αὐξάνει κατὰ τὸ $\frac{1}{273}$ τοῦ ὄγκου, τὸν ὁποῖον τὸ ἀέριον κατέχει εἰς 0° δηλ.

$$v_t = v_0 + \frac{v_0}{273} t \quad (12)$$

ἔνθα t εἶναι ἡ θερμοκρασία εἰς βαθμοὺς Κελσίου, v_t ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν καὶ v_0 ὁ ὄγκος εἰς τὴν θερμοκρασίαν 0° . Ἡ ἑξίσωσις (12) μετατραπομένη εἰς τὴν ἑξίσωσιν:

$$v_t = v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \quad \text{καὶ} \quad v_t = v_0 \left(\frac{273 + t}{273}\right)$$

δεικνύει ὅτι δυνάμεθα νὰ ὀρίσωμεν ἓνα νέον σημεῖον ὡς τὸ μηδὲν τῆς θερμομετρικῆς κλίμακος, τοῦτέστιν τὸ -273° . Ἡ οὕτω κατασκευαζομένη νέα θερμομετρικὴ κλίμαξ τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου συνδέεται μὲ τὴν κλίμακα Κελσίου διὰ τῆς ἀπλῆς σχέσεως

$$T = t + 273$$

Τὸ μηδὲν τῆς κλίμακος τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου ἦτοι ἡ θερμοκρασία -273°

είναι εκείνη η θερμοκρασία εις την οποίαν συμφώνως προς την εξίσωσιν

$$v_i = v_0 \frac{T}{273}$$

ό όγκος του αερίου θα έμηδενίζετο, εάν, έννοείται, ίσχυεν ό νόμος του Gay - Lussac μέχρι των χαμηλών αυτών θερμοκρασιών. Έπειδή η κατάσταση του ιδανικού αερίου δύναται να πραγματοποιηθῆ ύφ' όλων έν γένει των σωμάτων, άρκει η θερμοκρασία των να είναι αρκετά ύψηλή η δε πίεσις μικρά, η έκλογή του συντελεστού θερμοκῆς διαστολῆς του ιδανικού αερίου ως μέσου μετρήσεως τῆς θερμοκρασίας, άποτελει μικράν μόνον αύθαιρεσίαν έν συγκρίσει προς την αύθαιρεσίαν του ύδραργυρικού θερμομέτρου, συνισταμένην εις την έκλογήν του θερμοκῆς συντελεστού διαστολῆς ενός τυχόντος ύγρου, ως του ύδραργύρου. Έπί πλέον η θερμομετρική κλίμαξ του ιδανικού αερίου συμπίπτει πλήρως, ως θέλομεν δείξει επί τῆ βάσει του δευτέρου θερμοδυναμικού αξιώματος, με την λεγομένην άπόλυτον η θερμοδυναμικήν θερμομετρικήν κλίμακα.

Οί δύο νόμοι, ό νόμος του Boyle - Marriotte και ό νόμος του Gay - Lussac συμπύσσονται εις μίαν εξίσωσιν παριστῶσαν την άμοιβαίαν εξάρτησιν και των τριών μεταβλητῶν πίεσεως, όγκου και θερμοκρασίας άπ' άλλήλων κατά τόν εξῆς τρόπον. Έν γραμμομόριον ιδανικού τινος αερίου κατέχει τόν όγκον v_1 ύπό πίεσιν p_1 και θερμοκρασίαν T_1 : ίνα μεταφέρωμεν αυτό εις την κατάστασιν v_2, p_2, T_2 , μεταβάλλομεν άρχικῶς μόνον πίεσιν και όγκον τηροῦντες την θερμοκρασίαν T_1 σταθεράν. Τότε θα ίσχύη:

$$v_1 \cdot p_1 = p_2 \cdot v'$$

Τό αέριον εύρίσκεται εις την κατάστασιν v', p_2, T_1 : κρατοῦντες την πίεσιν p_2 σταθεράν μεταφέρωμεν αυτό άπό του όγκου v' εις τόν όγκον v_2 δια μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας άπό T_1 εις T_2 . Τότε θα ίσχύη συμφώνως προς τόν νόμον του Gay - Lussac.

$$\frac{v'}{v_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Διά συνδυασμοῦ των δύο αυτῶν εξισώσεων εύρίσκομεν:

$$\frac{v_1 \cdot p_1}{T_1} = \frac{v_2 \cdot p_2}{T_2}$$

Δηλαδή, τό γινόμενον του όγκου επί την πίεσιν διαιρούμενον δια τῆς άπολύτου θερμοκρασίας είναι πάντοτε τό αυτό δι' όλας τας καταστάσεις του αερίου, έχον μίαν σταθεράν τιμήν, την οποίαν παριστῶμεν δια του

R και ονομάζομεν σταθεράν των αερίων. Η καταστατική εξίσωσις των ιδανικῶν αερίων γράφεται κατ' ακολουθίαν ως:

$$\frac{p \cdot v}{T} = R \quad \eta \quad p \cdot v = RT \quad (13)$$

Η παραγωγή αυτῆς έγινετο δι' έν γραμμομόριον. Διά τυχούσαν ποσότητα γραμμομορίων ίσχύει κατ' αναλογίαν

$$p \cdot v = n RT$$

όπου n παριστῶ τόν αριθμόν των γραμμομορίων, δηλαδή τόν λόγον του βάρους τῆς θεωρουμένης ποσότητος του αερίου εις γραμμάρια προς τό μοριακόν αυτού βάρος, ἦτοι:

$$n = \frac{gr.}{M} \quad (14)$$

§ 9. Προσδιορισμός του μοριακού βάρους. Θερμική διάσπασις.

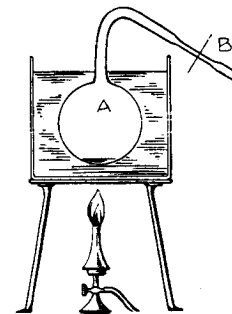
Η καταστατική εξίσωσις:

$$p \cdot v = \frac{gr.}{M} RT \quad (13')$$

έπιτρέπει τόν προσδιορισμόν του μοριακού βάρους M αερίου τινός η και εξαερωσίμου ύγρου η στερεάς ούσίας δια προσδιορισμοῦ πίεσεως, όγκου και θερμοκρασίας ποσότητος τινος τῆς ούσίας έκπεφρασμένης εις γραμμάρια $gr.$ Η παλαιότερα μέθοδος του Dumas (1877) έπιλαμβάνεται του προσδιορισμοῦ των μεταβλητῶν αυτῶν ως εξῆς:

Έντός μικρῆς υαλίνης σφαιρας A (σχ. 7), γνωστοῦ βάρους, εξαεροῦται ποσότης τις τῆς ούσίας δια θερμάνσεως του λουτροῦ μέχρι θερμοκρασίας κατά τι ύψηλοτέρας του σημείου ζέσεως αυτῆς. Μετά την άποκατάστασιν τῆς θερμοκῆς ίσοροπίας, έπερχομένης μετά την τελείαν εξαέρωσιν τῆς ούσίας, συντήκομεν τό άκρον B του λαιμοῦ τῆς φιάλης και ζυγίζομεν αυτήν εξακριβοῦντες οὔτω τόν αριθμόν των γραμμαρίων, όστις, ύπό άτμοσφαιρικήν πίεσιν και θερμοκρασίαν ίσην με την θερμοκρασίαν του λουτροῦ, καταλαμβάνει τόν όγκον τῆς σφαιρικής φιάλης. Ο όγκος δε αυτός ύπολογίζεται δια ζυγίσεως αυτῆς πεπληρωμένης ύδατος. Έκ των δεδομένων αυτῶν ύπολογίζεται τό μοριακόν βάρος M τῆς ούσίας.

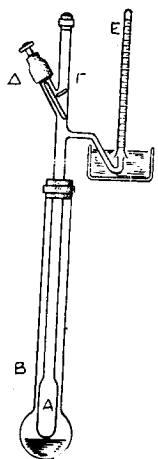
Η μέθοδος του Victor Mayer, κατά πολὺ άκριβεστέρα τῆς μεθόδου



Σχ. 7.

Προσδιορισμός μοριακοῦ βάρους κατά τόν Dumas.

τοῦ Dumas, συνίσταται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ὄγκου τοῦ ἀέρος, τὸν ὁποῖον ὠρισμένα γραμμαῖα τῆς οὐσίας, τῆς ὁποίας ζητεῖται τὸ μοριακὸν βᾶρος, ἐκτοπίζουσι κατὰ τὴν ἐξαέρωσιν αὐτῶν. Ἐντὸς δοχείου Β (σχ. 8) περιέχοντος ὑγρὸν, τοῦ ὁποίου τὸ σημεῖον ζέσεως εἶναι ὑψηλότερον τοῦ σημείου ζέσεως τῆς ἐξεταζομένης οὐσίας οὕτως, ὥστε νὰ δύναται διὰ θερμάνσεως αὐτοῦ νὰ χρησιμεύσῃ ὡς θερμὸν λουτρόν, εἰσέρχεται δευτέρον δοχεῖον Α συγκοινωνοῦν διὰ πλευρικοῦ σωλήνος μετὰ τοῦ εὐδιόμετρου Ε.



Σχ. 8.

Προσδιορισμὸς μοριακοῦ βάρους κατὰ τὸν V. Mayer.

Εἰς τὴν θέσιν Γ τοῦ δοχείου Α τοποθετεῖται ἡ ἀκριβῶς ζυγισθεῖσα οὐσία, ὑπὸ μορφὴν μικρᾶς παστίλλας ἢ εἰς περίπτωσιν ἑνὸς ὑγροῦ ἐγκλεισμένη ἐντὸς μικρᾶς λεπτοτοίχου ὑαλίνης σφαίρας. Μετὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ δοχείου Α ὑπεράνω τοῦ σημείου τῆς ζέσεως τῆς οὐσίας, διὰ θερμάνσεως τοῦ λουτροῦ, σύρουμεν τὴν δι' ἐλαστικοῦ συγκρατουμένην ῥάβδον Δ πρὸς τὰ ἔξω οὕτως, ὥστε νὰ πέσῃ ἡ οὐσία εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου· ἐκεῖ θερμαινομένη ἐξαεροῦται πλήρως καὶ ἐκτοπίζει ἴσον ὄγκον ἀέρος, εἰσερχομένου εἰς τὸ εὐδιόμετρον. Ὁ ὄγκος τοῦ ἀέρος εἰς τὸ εὐδιόμετρον εἶναι ἴσος μὲ τὸν ὄγκον, τὸν ὁποῖον θὰ κατελάμβανε καὶ ἡ οὐσία εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν, δι' ἧς καὶ ἡ γνῶσις τῆς θερμοκρασίας τῆς ἐξαερώσεως δὲν εἶναι ἀναγκαία, ἀρκεῖ νὰ μετρηθῇ μετ' ἀκριβείας ἡ θερμοκρασία, ἣν ἔχει ὁ ἀῆρ εἰς τὸ εὐδιόμετρον.

Ἐκ τοῦ ὄγκου τοῦ ἐκτοπισθέντος ἀέρος, τῆς πίεσεως ὑπὸ τὴν ὁποίαν οὗτος εὐρίσκεται (ἀτμοσφαιρικῆ πίεσις ἠλαττωμένη κατὰ τὴν τάσιν ἀτμῶν ὕδατος καὶ τὴν πίεσιν τῆς ὑδατίνης στήλης τοῦ εὐδιόμετρου) καὶ τῶν ζυγισθέντων γραμμαρίων τῆς οὐσίας ὑπολογίζομεν τὸ μοριακὸν βᾶρος αὐτῆς, ἐφαρμόζοντες τὸν τύπον (13').

Τέλος, ἡ μέθοδος τοῦ Hoffmann συνίσταται εἰς τὴν ἐξαέρωσιν ζυγισθείσης ποσότητος τῆς οὐσίας εἰς τὸ κενὸν τοῦ Toricelli καὶ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ὄγκου, τὸν ὁποῖον αὕτη καταλαμβάνει ὑπὸ ὠρισμένην πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν.

Αἱ πυκνότητες μιᾶς σειρᾶς οὐσιῶν, ὡς τὸ PCl_5 , NH_4Cl , προσδιορισθεῖσαι τῇ βοηθείᾳ τῶν μεθόδων αὐτῶν, εὐρέθησαν κατὰ πολὺ μικρότεροι τῶν ἰδανικῶν πυκνοτήτων. Ἡ ἀπλουστεῖα ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου τούτου, συμβιβασομένη καὶ μὲ ἄλλα φυσικοχημικὰ δεδομένα, εἶναι ἡ παραδοχὴ ὅτι εἰς τὴν ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ἡ οὐσία ὑπέστη θερμοκὴν διάσπασιν, διὰ τῆς ὁποίας ἠῤῥήθη ὁ ἀριθμὸς τῶν σωματίων καὶ κατὰ συνέπειαν ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου.

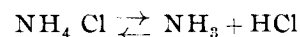
Ἀριθμητικῶς ὀρίζομεν τὴν διάσπασιν διὰ τοῦ βαθμοῦ διασπάσεως, ὅστις εἶναι ὁ λόγος τῶν ἐν διασπᾶσει μορίων πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν μορίων πρὸ τῆς διασπάσεως.

Ὁ βαθμὸς τῆς διασπάσεως ὑπολογίζεται ὡς ἐξῆς ἐκ τῆς παρατηρουμένης πυκνότητος d' καὶ τῆς ἰδανικῆς πυκνότητος d τοῦ ἀερίου. Ὑποθετήσω, ὅτι πρὸ τῆς διασπάσεως ὑπῆρχε εἰς τὸν θεωρούμενον χώρον ἐν γραμμομόριον τῆς οὐσίας· ἐπελθούσης τῆς θερμοκῆς διασπάσεως, ἥτις γενικῶς δὲν εἶναι τελεία, περέμειναν $(1-a)$ ἀδιάσπαστα μόρια, ἔνθα a χαρακτηρίζει τὸν βαθμὸν τῆς διασπάσεως. Τὰ ἐκ τῆς διασπάσεως προκύψαντα σωματῖα θὰ εἶναι Za , ἔνθα Z εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν σωματιδίων εἰς τὰ ὁποῖα διασπᾶται ἓν μόριον τῆς οὐσίας. Συνεπῶς ὁ ὀλικὸς ἀριθμὸς τῶν σωματιδίων ἐν τῷ χώρῳ, μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς θερμοκῆς ἰσορροπίας, θὰ εἶναι $(1-a) + Za = 1 + (Z-1)a$. Ἡ πυκνότης τοῦ ἀερίου a εἶναι ἀφ' ἐτέρου τόσο μικρότερα, ὅσον μεγαλύτερος ὁ ἀριθμὸς τῶν μετὰ τὴν διάσπασιν ἀτόμων, ὥστε νὰ ἰσχύη:

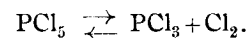
$$\frac{d'}{d} = \frac{1}{1 + (Z-1)a} \quad \text{καὶ ἐξ αὐτοῦ}$$

$$a = \frac{d-d'}{d'(Z-1)}$$

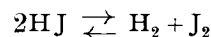
Ἐννοεῖται ὅτι διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς τῶν πυκνοτήτων εἶναι προσδιορισμοὶ οἱ βαθμοὶ διασπάσεων ἐκείνων μόνον τῶν θερμοκῶν ἀποσυνθέσεων, αἵτινες συνοδεύονται ὑπὸ ἀυξήσεως ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων καὶ συνεπῶς τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου ὡς π. χ.



καὶ



Ὑπάρχουν ὅμως καὶ θερμοκαὶ διασπάσεις, ὡς π. χ. ἡ ἀποσύνθεσις τοῦ ὑδροϊωδίου εἰς ὑδρογόνον καὶ ἰώδιον συμφώνως πρὸς τὸν τύπον:



καθ' ὅς ὁ ὄγκος παραμένει ἀμετάβλητος διότι ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων δὲν ἀλλοιοῦται κατὰ τὴν διάσπασιν.

Εἰς τοιαύτας περιπτώσεις καταφεύγομεν, πρὸς εὔρεσιν τοῦ βαθμοῦ τῆς διασπάσεως, εἰς τὴν μέτρησιν ἄλλων φυσικῶν σταθερῶν, περὶ τῶν ὁποίων θὰ ὀμιλήσωμεν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς χημικῆς ἰσορροπίας.

§ 10. Ίσόθερμος καταστατική μεταβολή ιδανικοῦ αερίου καὶ μηχανικὸν ἔργον.

Ἡ ἐξίσωσις τῆς παραγωγῆς μηχανικοῦ ἔργου κατὰ τὴν ἰσόθερμον ἐκτόνωσιν ἰδανικοῦ αερίου τυγχάνει πολλαπλῶν ἐφαρμογῶν εἰς τὴν θεωρίαν τῶν διαλυμάτων καὶ εἰς τὴν Ἠλεκτροχημίαν, ὥστε νὰ ἐπιβάληται εἰς τὴν θέσιν αὐτὴν ἡ λεπτομερὴς ἐξέτασις τῶν προϋποθέσεων ἐπὶ τῶν ὁποίων αὕτη στηρίζεται.

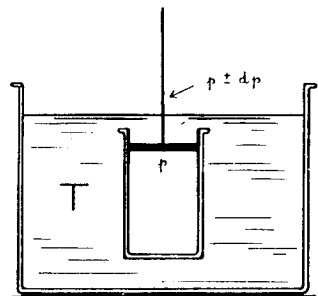
Ἡ ἰσόθερμος, τοῦτέστιν ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, ἐκτόνωσις ἑνὸς ἰδανικοῦ αερίου ἐπιφέρουσα αὔξησιν τοῦ ὄγκου του διὰ ὑπερνικήσεως τῆς ἐξωτερικῆς πίεσεως, δὲν συνεπάγεται οὐδεμίαν μεταβολὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας αὐτοῦ, διότι αὕτη, κατὰ τὸν ὁρισμὸν τοῦ ἰδανικοῦ αερίου, εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου του (ἐξίσωσις 11). Συνεπῶς, ἀφοῦ $dU = 0$, πρέπει κατὰ τὴν ἐξίσωσιν (5) νὰ ἰσχύη διὰ τὴν ἰσόθερμον καταστατικὴν μεταβολὴν :

$$dA = dQ \quad (15)$$

πρέπει δηλ. ἀντὶ τοῦ παραχθέντος μηχανικοῦ ἔργου νὰ ἀπορροφηθῇ ἰσοδύναμον ποσὸν θερμότητος. Ἡ τιμὴ τοῦ παραχθέντος μηχανικοῦ ἔργου θὰ εἶναι ἡ μεγίστη δυναμένη νὰ ἐπιτευχθῇ ἀντὶ τοῦ ποσοῦ θερμότητος dQ .

Ἴδωμεν ὁμως ποίους ὄρους πρέπει νὰ ἐκπληρῇ τὸ σύστημα τῆς ἐκτόνωσεως, ἵνα κατορθωθῇ αὕτη ἡ ἰσόθερμος τελεία μετατροπὴ θερμότητος εἰς μηχανικὸν ἔργον.

Φαντασθῶμεν τὸ ἰδανικὸν αέριον ἐγκλεισμένον ἐντὸς κυλινδρικοῦ δοχείου ἐστεγασμένου δι' ἑνὸς κινητοῦ ἔμβολου. Τὸ δοχεῖον εὐρίσκεται ἐντὸς θερμοστάτου, θερμοκρασίας T , τοῦ ὁποίου ἡ θερμο-



Σχ. 9.

χωρητικότης εἶναι ἄπειρος οὕτως, ὥστε ἡ παροχὴ ἢ ἀφαίρεσις ποσοῦ τινος θερμότητος νὰ μὴ ἀλλοιῶνῃ τὴν θερμοκρασίαν του (σχημ. 9).

Ἡ παραδοχὴ ἑνὸς ταιούτου θερμοστάτου μὲ ἄπειρον θερμοχωρητικότητα δὲν εἶναι θεωρητικὸν ἐπινόημα ἀποσκοποῦν τὴν ἐξιδανίκευσιν τῶν συνθηκῶν διὰ τὴν εὐκολωτέραν μαθηματικὴν παραγωγὴν τῶν ἐξισώσεων, ὡς παραδοχαὶ τινές, τὰς ὁποίας θὰ κάμνωμεν κατωτέρω, ἀλλὰ δύναται νὰ πραγματοποιηθῇ δι' οἰουδήποτε διαφαικτοῦ συστήματος περιέχοντος στερεὰν καὶ ὑγρὰν φάσιν, τῆς αὐτῆς οὐσίας, ἐν θερμοκτικῇ ἰσορροπία. Μίγμα πάγου καὶ ὕδατος λ. χ. εἰς τὴν θερμοκρασίαν 0° , δηλ. τὴν θερμοκρασίαν τῆς θερμοκτικῆς αὐτῶν ἰσορροπίας ὑπὸ ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν, θὰ ἠδύνατο νὰ χρησιμεύσῃ ὡς θερμοστάτης ἄπειρου θερμοχωρητικότητος. Διότι ποσόν τι θερμότητος προσφερόμενον εἰς τὸ σύστημα δὲν ἐπιφέρει αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ, ἀλλὰ καταναλίσκεται πλήρως διὰ τὴν μετατροπὴν τῆς στερεᾶς φάσεως εἰς ὑγρὰν, ἀπορροφώμενον ὡς λανθάνουσα θερμότης τῆξεως.

Διὰ κινήσεως τοῦ ἔμβολου πρὸς τὰ ἄνω τὸ αέριον ἐκτονούμενον παρῶν μηχανικὸν ἔργον ὑπὸ ταυτόχρονον ἀπορρόφησιν τοῦ ἰσοδύναμου ποσοῦ θερμότητος ἐκ τοῦ θερμοστάτου. Μετακινούμεντες τὸ ἔμβολον πρὸς τὰ κάτω, συμπιέζομεν τὸ αέριον προσφέροντες μηχανικὸν ἔργον, τοῦ ὁποίου ἡ ἰσοδύναμος ποσότης θερμότητος, ἀναπτυσσομένη ἐν αὐτῷ, μεταδίδεται εἰς τὸν θερμοστάτην.

Ἡ ἄνευ ἀπωλειῶν ἀμοιβαία μετατροπὴ τῶν δύο μορφῶν ἐνεργείας, τῆς θερμότητος καὶ τοῦ μηχανικοῦ ἔργου, εἶναι τότε μόνον δυνατή, ὅταν ἡ μεταβολὴ τοῦ ὄγκου τοῦ αερίου γίνεται ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστρεπτικῶς. Ἀντιστρεπτικὴν δὲ ὀνομάζομεν μίαν μεταβολὴν, ὅταν δυνάμεθα νὰ ἐπαναφέρωμεν τὸ δι' αὐτῆς μεταβληθὲν σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν, προσφέροντες ἀκριβῶς τὸ ποσὸν τῆς κατὰ τὴν μεταβολὴν ἐκλυθείσης ἐνεργείας. Κατὰ τὴν μὴ ἰσόθερμον μετατροπὴν θερμότητος εἰς μηχανικὸν ἔργον μέρος μόνον αὐτῆς μετατρέπεται εἰς μηχανικὴν ἐνέργειαν, ὡς ἀποδεικνύει ὁ κύκλος τοῦ Sadi Carnot (βλ. § 14). Συνεπῶς ἐπιτυγχάνομεν τὴν μεγίστην δυνατὴν τιμὴν τοῦ μηχανικοῦ ἔργου μόνον κατὰ τὴν ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρεπτικὴν μεταβολὴν. Πρὸς τοῦτο πρέπει νὰ ἀποφύγωμεν ἀπωλείας ἐνεργείας διὰ τριβῆς τοῦ ἔμβολου καὶ νὰ διατηρήσωμεν τὴν θερμοκρασίαν τοῦ αερίου ἴσην μὲ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ θερμοστάτου ἢ διὰ τὴν ῥοὴν τῆς θερμότητος ἀπὸ τοῦ θερμοστάτου εἰς τὸ αέριον καὶ ἀντιθέτως ἀπαιτουμένη διαφορὰ θερμοκρασίας πρέπει νὰ μὴ εἶναι μεγαλυτέρα τοῦ ἀπειροελαχίστου dT . Ἡ θερμοκτικὴ ἀγωγιμότης τῶν τοιχωμάτων ὑποτίθεται ὅτι εἶναι ἰδανικὴ. Ἡ κίνησις τοῦ ἔμβολου πρέπει νὰ γίνεται ἄνευ τριβῆς καὶ νὰ εἶναι ἀπείρως βραδεία, δι' ἣ καὶ ἡ διαφορὰ πίεσεως μεταξὺ ἔσω καὶ ἔξω, ἥτις προκαλεῖ τὴν κίνησιν τοῦ ἔμβολου, πρέπει νὰ εἶναι ἀπειροελαχίστη. Οὐσιαστικῶς τὸ ἔμβολον κατὰ τὴν ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρεπτικὴν ἐκτόνωσιν τοῦ αερίου ἀκίνηται, διατελοῦν ἐν ἰσορροπία.

Συνεπῶς, κατ' αὐτὰ, ἡ καθαρῶς ἀντιστρεπτικὴ μετατροπὴ εἶναι μία συνεχῆς ἀκολουθία καταστάσεων ἰσορροπίας. Εἶναι προφανές, ὅτι μία τελείως ἀντιστρεπτικὴ μεταβολὴ δὲν εἶναι πραγματοποιήσιμος, λόγῳ τῶν ἰδανικῶν ὄρων τοὺς ὁποίους πρέπει νὰ ἐκπληρῇ καὶ λόγῳ τῆς ἐλαχίστης ταχύτητος, μεθ' ἧς θὰ ἐπροχώρῃ.

Ἡ παραχθεῖσα πρότασις δὲν ἰσχύει μόνον διὰ τὴν ἀφηγηθεῖσαν ἐκτόνωσιν τοῦ ἰδανικοῦ αερίου, ἀλλὰ δι' οἰονδήποτε μεταβαλλόμενον σύστημα. Ἡ ἐνέργεια μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως λ. χ. ἀποδίδει τότε τὴν μεγίστην αὐτῆς τιμὴν εἰς μηχανικὸν ἔργον, ὅταν αὕτη διεξαχθῇ κατὰ τρόπον ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρεπτικόν, τοῦτέστι τοιουτοτρόπως, ὥστε αἱ ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἀντιδρῶσαι οὐσίαι νὰ εὐρίσκωνται εἰς κάθε χρονικὴν στιγμὴν ἐν ἰσορροπία, δυνάμεναι νὰ ἐπαναφερθῶσι εἰς τὴν ἀρχικὴν των κα-

τάστασιν διὰ δυνάμεως μόνον κατὰ ἓν ἀπειροελάχιστον μεγαλυτέρας τῆς δυνάμεως, ἣτις κινεῖ τὴν ἀντίδρασιν εἰς τὴν θεωρουμένην κατεύθυνσιν καὶ ἣτις εἶναι ἀντίρροπος πρὸς αὐτήν. Πρὸς τὴν ἰδανικῶς ἀντιστρεπτὴν διεξαγωγὴν μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως πλησιάζομεν διὰ κατασκευῆς γαλβανικοῦ στοιχείου (βλπ. παράδειγμα σελίδος 19) τοῦ ὁποίου ἡ ἠλεκτρογεω-
 τικὴ δύναμις προέρχεται ἐκ τῆς θεωρουμένης ἀντιδράσεως, ὡς λεπτομε-
 ρῶς θὰ δεῖξωμεν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς Ἡλεκτροχημείας. Ἀντισταθμίζον-
 τες τὸ δυναμικὸν τοῦ στοιχείου διὰ μιᾶς ἀντιρρόπου ἠλεκτρογεωττικῆς δυνά-
 μεως κατὰ ἓν ἀπειροελάχιστον μικροτέρας τῆς τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου,
 φέρομεν τὴν ἀντίδρασιν μέχρι τέλους κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν διατρέχον-
 τες διαδοχικῶς καταστάσεις ἰσορροπίας. Ἐννοεῖται, ὅτι πρακτικῶς δὲν θὰ
 εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ ἐκμεταλευθῶμεν τὴν τελείαν αὐτὴν μετατροπὴν χημι-
 κῆς ἐνεργείας εἰς μηχανικὸν ἔργον, διότι τὸ στοιχεῖον δὲν θὰ παρῆχε
 ἠλεκτρικὸν ῥεῦμα, λόγῳ τῆς σχεδὸν τελείας αὐτοῦ ἀντισταθμίσεως.

Ἴδωμεν, πῶς ἐκ τῶν τιμῶν τῶν μεταβλητῶν (p, v, T) τῆς ἀρχικῆς
 καὶ τελικῆς καταστάσεως τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου ὑπολογίζεται τὸ μέγεθος
 τοῦ παραγομένου ἔργου.

Ἐστω, ὅτι μία μικρὰ ἀνύψωσις τοῦ ἐμβόλου ἐναντίον τῆς ἐξωτερικῆς
 πίεσεως p ἐπιφέρει μίαν αὔξησιν τοῦ ὄγκου κατὰ dv . Τὸ παραχθὲν ἔργον
 θὰ ἰσοῦται μὲ τὸ γινόμενον τῆς πίεσεως ἐπὶ τὴν μεταβολὴν τοῦ ὄγκου:

$$dA = p dv \quad (16)$$

Ὁ ἔλεγχος τῶν διαστάσεων τῶν δύο μελῶν τῆς ἐξισώσεως πείθει περὶ τῆς ὁρ-
 θότητος αὐτῆς. Τὸ ἔργον ἔχει τὴν διάστασιν τῆς ἐνεργείας ἤτοι: δύναμις \times διά-
 σταμα = $m. cm^2 sec^{-2}$. Τὸ γινόμενον $p dv$ ἔχει τὴν αὐτὴν διάστασιν, διότι πίεσις
 $p = \frac{\text{δύναμις}}{cm^2}$ καὶ πίεσις \times ὄγκον = $\frac{\text{δύναμις } cm^3}{cm^2} = \text{δύναμις} \times \text{διάστημα} = m. cm^2. sec^{-2}$

Προκειμένου περὶ μιᾶς πεπερασμένης ἐκτονώσεως τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου
 ἀπὸ τὸν ὄγκον v_1 εἰς τὸν ὄγκον v_2 τὸ μηχανικὸν ἔργον θὰ ἰσοῦται μὲ
 τὸ ὀλοκλήρωμα:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

Διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ὀλοκληρώσεως εἶναι ἀναγκαῖον νὰ ἀντικαταστή-
 σωμεν τὴν πίεσιν p διὰ τῆς συναρτήσεως αὐτῆς τοῦ ὄγκου, διότι μετα-
 βαλλομένης τῆς πίεσεως μεταβάλλεται καὶ ὁ ὄγκος κατ' ἀντίστροφον λόγον,
 ὡς δεικνύει ἡ ἰσόθερμος καμπύλη τοῦ σχήματος (10).

Ἀντικαθιστῶντες τὸ p διὰ τοῦ ἴσου τοῦ $\frac{RT}{v}$ ἔχομεν:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} RT \frac{dv}{v} = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

καὶ μετὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ὀλοκληρώσεως μεταξὺ τῶν ὀρίων v_2 καὶ v_1

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (17)$$

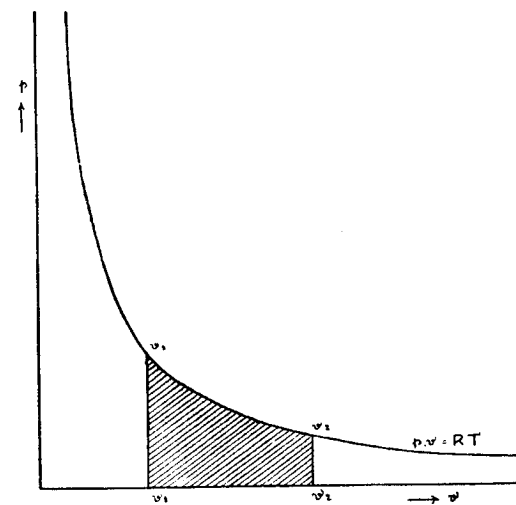
Ἡ θεμελιώδης αὕτη ἐξίσωσις λέγει, ὅτι τὸ μηχανικὸν ἔργον εἶναι
 ἀνεξάρτητον τῆς φύσεως τοῦ ἐκτονουμένου ἀερίου
 ἐξαρτώμενον μόνον ἀπὸ
 τὴν ἀπόλυτον θερμοκρα-
 σίαν καὶ ἀπὸ τὸν φυσικὸν
 λογάριθμον¹ τοῦ λόγου
 τῶν ὄγκων τῆς ἀρχικῆς
 καὶ τῆς τελικῆς αὐτοῦ
 καταστάσεως.

Τῆς ἐξισώσεως (17)
 θέλει γίνῃ εὐρυτάτη χρῆ-
 σις εἰς τὰ ἐπόμενα κεφά-
 λαια.

Προκειμένου περὶ ἰσο-
 θέρμον ἐκτονώσεως ἑνὸς
 ἀερίου ὑπὸ σταθερὰν πίε-
 σιν, ὡς συμβαίνει κατὰ
 τὴν παραγωγὴν ἀτμῶν ἐξ
 ὑγρᾶς φάσεως ἢ κατὰ τὴν
 ἔκλυσιν ἑνὸς ἀερίου ὡς προϊόντος χημικῆς ἀντιδράσεως ὑπὸ σταθερὰν πίε-
 σιν, τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ὀλοκληρώσεως εἶναι ἀπλοῦστερον, διότι ἡ πίεσις
 δὲν ἐξαορτᾶται ἀπὸ τὸν ὄγκον, ὁπότε ἔχομεν:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p \int_{v_1}^{v_2} dv = p (v_2 - v_1) \quad (18)$$

¹) Φυσικὸς λογάριθμος ὀνομάζεται ὁ λογάριθμος, οὐτινος ἡ βᾶσις εἶναι ὁ ἀσύμ-
 μετρος ἀριθμὸς $e = 2,7182...$



Σχ. 10.

Ἔργον κατὰ τὴν ἰσόθερμον μεταβολὴν ἰδανικοῦ ἀερίου.

τοῦτέστιν, τὸ παραχθέν ἔργον ἰσοῦται μὲ τὸ γινόμενον τῆς πίεσεως ἐπὶ τὴν διαφορὰν τοῦ τελικοῦ ὄγκου ἀπὸ τὸν ἀρχικόν.

§ 11. Ἀδιαβατικὴ μεταβολὴ καταστάσεως τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου.
Ἡ ἐξίσωσις τοῦ Poisson.

Κατὰ τὴν λεγομένην ἀδιαβατικὴν μεταβολὴν τῆς καταστάσεως ἐνὸς συστήματος, τοῦτο εὐρίσκεται ἐν τελείᾳ θερμοκλιμῇ μονώσει ἀπὸ τοῦ περιβάλλοντος. Φαντασθῶμεν, ὅτι τὸ ἰδανικὸν ἀέριον, τοῦ ὁποίου τὴν ἀδιαβατικὴν μεταβολὴν θέλομεν ἐξετάσει, εὐρίσκεται ἐντὸς δοχείου ἐστεγασμένου δι' ἐμβόλου κινουμένου ἀνευ τριβῆς, τοῦ ὁποίου τὰ τοιχώματα εἶναι ἰδανικοὶ μονωταὶ θερμότητος μὴ ἐπιτρέποντες τὴν διόδον αὐτῆς. Τὸ ἀέριον, ἐκτονούμενον καὶ παράγον μηχανικὸν ἔργον, λαμβάνει ἐκ τῆς ἐσωτερικῆς αὐτοῦ ἐνεργείας τὸ ἀπαιτούμενον ποσὸν θερμότητος. Συνεπῶς ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ πίπτει. Ἀντιθέτως, συμπιέζοντες τὸ ἀέριον ἀδιαβατικῶς, μετατρέπομεν ἔργον εἰς θερμότητα, ἥτις μὴ δυναμένη νὰ διέλθῃ διὰ τῶν τοιχωμάτων παραμένει ἐν τῷ ἀερίῳ ἀυξάνουσα τὴν θερμοκρασίαν του. Ὡς ἐκ τούτου αἱ σχέσεις μεταξὺ πίεσεως καὶ ὄγκου κατὰ τὰς ἀδιαβατικὰς μεταβολὰς θὰ εἶναι διάφοροι τῶν ἰσοθέρων.

Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν ἰσόθερον ἀλλοίωσιν, ἐπειδὴ $dQ = 0$, θὰ ἰσχύη κατὰ τὴν ἀδιαβατικὴν:

$$dU = dA \quad (19)$$

Ἡ κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν ἐπελθοῦσα ψῆξις τοῦ ἀερίου ἐπιφέρει μίαν ἐλάττωσιν τῆς ἐσωτερικῆς αὐτοῦ ἐνεργείας dU ἴσην πρὸς $C_v dT$ (ἐνθα C_v σημαίνει τὴν μοριακὴν θερμότητα ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον καὶ dT τὴν παρατηρηθεῖσαν διαφορὰν θερμοκρασίας) καὶ ἰσοδύναμον πρὸς τὸ παραχθέν ἔργον dA , ὅπερ θὰ ἰσοῦται μὲ $p dv$. Συνεπῶς θὰ ἔχωμεν:

$$C_v dT = p dv \quad (20)$$

ἢ

$$C_v dT = \frac{RT}{v} dv$$

ἐξ οὗ

$$C_v \frac{dT}{T} = R \frac{dv}{v}$$

Προκειμένου περὶ πεπερασμένων μεταβολῶν ὄγκου, ὀλοκληροῦμεν μεταξὺ τῶν ὀρίων v_2 καὶ v_1 καὶ τῶν ὀρίων T_2 καὶ T_1 λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν ὅτι, ἐὰν $v_2 > v_1$ θὰ ἰσχύη διὰ τὰς ἀντιστοιχοῦσας θερμοκρασίας $T_2 < T_1$, διότι τὸ ἀέριον ἐκτονούμενον ψύχεται ὥστε:

$$\int_{T_2}^{T_1} C_v \frac{dT}{T} = \int_{v_1}^{v_2} R \frac{dv}{v}$$

καὶ θεωροῦντες τὸ C_v ἀνεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας,

$$C_v \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = R \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

ἐξ οὗ

$$C_v \int_{T_2}^{T_1} d \ln T = R \int_{v_1}^{v_2} d \ln v$$

$$C_v \ln \frac{T_1}{T_2} = R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Ἀντικαθιστώντες τὸ R διὰ τῆς διαφορᾶς $C_p - C_v$ συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (10) ἔχομεν:

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \ln \frac{v_2}{v_1}$$

καὶ παριστῶντες τὸν λόγον τῶν δύο μοριακῶν θερμοτήτων διὰ γ ἥτοι $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ ἔχομεν

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = (\gamma - 1) \ln \frac{v_2}{v_1}$$

καὶ

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\gamma - 1} \quad \text{ἢ} \quad T_1 v_1^{\gamma - 1} = T_2 v_2^{\gamma - 1}$$

Ἐπειδὴ δὲ $T = \frac{pv}{R}$ ἀντικαθιστώντες ἔχομεν,

$$\frac{p_1 v_1^{\gamma - 1}}{R} = \frac{p_2 v_2^{\gamma - 1}}{R} \quad \text{καὶ}$$

$$p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma = \text{σταθερὸν} \quad (21)$$

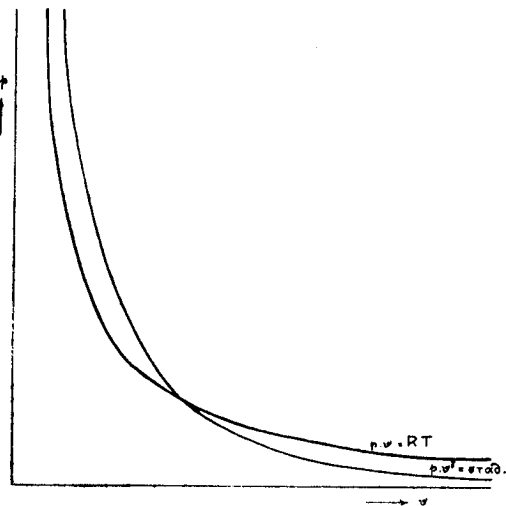
Ἡ ἐξίσωσις (21), παραχθεῖσα ὑπὸ τοῦ Poisson (1822), χαρακτηρίζεται

την αμοιβαίαν εξάρτησιν πίεσεως και ὄγκου κατά την αδιαβατικὴν μεταβολὴν και διαφέρει τῆς ἰσοθέρμου

$$pv = \text{σταθερὸν}$$

κατὰ τὸ ὅτι ὁ ὄγκος v ἐμφανίζεται ὑψωμένος εἰς μίαν δύναμιν γ , ἥτις εἶναι ὁ λόγος τῶν δύο μοριακῶν θερμοτήτων $\frac{C_p}{C_v}$.

Ἡ σύγκρισις τῶν γραφικῶν παραστάσεων τῶν δύο συναρτήσεων (σχ. 11) δεικνύει τὰς διαφορὰς μεταξὺ ἰσοθέρμου και αδιαβατικῆς μεταβολῆς.



Σχ. 11.

Σύγκρισις ἰσοθέρμου και αδιαβατικῆς μεταβολῆς τῆς καταστάσεως ἰδανικοῦ ἀερίου.

Ἡ κλίσις τῆς αδιαβατικῆς εἶναι μεγαλύτερα τῆς ἰσοθέρμου, ὅπερ σημαίνει ὅτι ἡ συμπεστικότητα τοῦ ἀερίου εἶναι μικρότερα. Προφανῶς τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἀερίου κατὰ τὴν αδιαβατικὴν συμπίεσιν, ἥτις ἀντιδρᾷ εἰς τὴν ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου.

Τὸ μηχανικὸν ἔργον, ὅπερ παράγεται κατὰ τὴν αδιαβατικὴν ἐκτόνω-

σιν ἰδανικοῦ ἀερίου ἀπὸ τοῦ ὄγκου v_1 εἰς τὸν ὄγκον v_2 ὑπολογίζεται ὡς ἀκολούθως. Εἰς τὴν ἐξίσωσιν,

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

ἀντικαθιστῶμεν τὴν πίεσιν p διὰ τοῦ ἴσου τῆς $\frac{K}{v^\gamma}$, συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν τοῦ Poisson και ἔχομεν,

$$A = K \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^\gamma} = -K \left[\frac{v^{-(\gamma-1)}}{(\gamma-1)} \right]_{v_1}^{v_2} = -\frac{K}{\gamma-1} \left(\frac{1}{v_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{v_1^{\gamma-1}} \right)$$

Ἐπειδὴ $p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma = K$ δι' ἀντικαταστάσεως προκύπτει:

$$A = -\frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{p_2 v_2^\gamma}{v_2^{\gamma-1}} - \frac{p_1 v_1^\gamma}{v_1^{\gamma-1}} \right) = -\frac{1}{\gamma-1} (p_2 v_2 - p_1 v_1) = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{\gamma-1}$$

Ἀλλὰ τὸ γινόμενον $p_1 v_1$ ἰσοῦται με RT_1 (ἐξίσωσις 13) ἄρα:

$$A = \frac{R}{\gamma-1} (T_1 - T_2) \quad (22)$$

Ἡ ἐξίσωσις (22) λέγει, ὅτι τὸ κατὰ τὴν αδιαβατικὴν ἐκτόνωσιν ἰδανικοῦ ἀερίου παραγόμενον μηχανικὸν ἔργον εἶναι ἀνεξάρτητον τοῦ ἀρχικοῦ ὄγκου και τῆς ἀρχικῆς πίεσεως, ἐξαρτώμενον ἐκ τοῦ λόγου τῶν δύο εἰδικῶν θερμοτήτων και ἐκ τῆς κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν δημιουργουμένης διαφορᾶς θερμοκρασίας. Συνεπῶς τὸ μηχανικὸν ἔργον, ὅπερ παράγει τὸ ἰδανικὸν ἀέριον κατὰ τὴν αδιαβατικὴν αὐτοῦ μεταφορὰν ἀπὸ μιᾶς ἰσοθέρμου εἰς ἄλλην, εἶναι τὸ αὐτὸ ἀνεξαρτήτως τῆς ὁδοῦ τὴν ὁποίαν ἀκολουθοῦμεν. Τοῦ πορίσματος τούτου θέλομεν κάμει χρῆσιν κατὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ θεωρήματος τοῦ Carnot.

Κατωτέρω περιγράφομεν τὰς σπουδαιότερας μεθόδους προσδιορισμοῦ τῶν μοριακῶν θερμοτήτων τῶν ἀερίων.

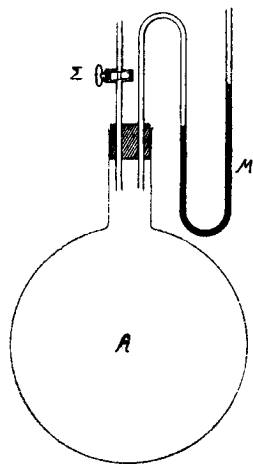
§ 12. Μέθοδοι προσδιορισμοῦ μοριακῶν θερμοτήτων ἀερίων.

Πρὸς προσδιορισμὸν τῆς εἰδικῆς θερμοτήτος ἀερίου τινὸς ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν διοχετεύομεν τὸ θερμὸν ἀέριον δι' ὀφιοειδοῦς μεταλλικοῦ σωλῆνος ἐμβαπτισμένου ἐντὸς θερμοδομέτρου και μετροῦμεν τὸ ποσὸν τῆς θερμοτήτος, ὅπερ ἀπέδωκε τοῦτο κατὰ τὴν ψύξιν αὐτοῦ εἰς τὸ θερμοδομέτρον. Ἐκ τῆς πτώσεως τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἀερίου κατὰ τὴν δίοδον αὐτοῦ διὰ τοῦ θερμοδομέτρου, τῆς ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας τοῦ θερμοδομέτρου και τῆς διοχετευθείσης ποσότητος τοῦ ἀερίου, ὑπολογίζομεν τὴν ζητουμένην εἰδικὴν θερμοτήτα ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἐκ τῆς ὁποίας διὰ πολλαπλασιασμοῦ μετὰ τοῦ μοριακοῦ βάρους προκύπτει ἡ μοριακὴ θερμοτήτος τοῦ ἀερίου.

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς μοριακῆς θερμοτήτος ἀερίου τινος ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον εἶναι κατὰ πολὺ δυσχερέστερος, διότι ἡ θερμοχωρητικότης τοῦ περικλείοντος τὸ ἀέριον δοχείου εἶναι πολὺ μεγαλύτερα τῆς ὑπὸ μέτρῃσιν θερμοχωρητικότητος τοῦ ἀερίου· ἡ εἰδικὴ θερμοτήτος τοῦ ἀερίου προκύπτει οὕτω ὡς διαφορὰ δύο μεγάλων κατὰ τι μόνον διαφερόντων ἀριθμῶν, ὥστε τὰ σφάλματα τῆς μετρήσεως νὰ ἐπηρεάζωσι πολὺ τὸ ἀποτέλεσμα. Πρὸς

ἀποφυγὴν τούτου ἐπροτάθη ὑπὸ τοῦ Eucken (1912) ἡ μέτρησις τῆς μοριακῆς θερμότητος ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, ἔνθα ἡ εἰδικὴ θερμότης τοῦ στερεοῦ δοχείου εἶναι σημαντικῶς ἡλαττωμένη, ἀκολουθοῦσα τὴν γενικὴν πτῶσιν τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων τῶν σωμάτων, ταπεινουμένης τῆς θερμοκρασίας.

Μία ἄλλη ἄμεσος μέθοδος ἐπιτρέπουσα τὸν προσδιορισμὸν τοῦ C_v μὲ-
 χρις ὑψηλοτάτων θερμοκρασιῶν εἶναι καὶ ἡ ὑπὸ τοῦ Bunsen (1867) ἐπι-
 νοηθεῖσα, μέθοδος τοῦ κροτοῦντος ἀερίου, ἣτις ἀργότερον ἐτελειοποι-
 ῆθη ὑπὸ τοῦ Pier (1909). Ἐντὸς μικρᾶς ὀβίδος, φερούσης ἀντὶ τμήματος
 τοῦ τοιχώματός της μικρὰν τεταμένην μεμβράνην, ἐγκλείεται ποσὸν κροτοῦν-
 τος ἀερίου ἀναμεμιγμένον μετὰ τοῦ ἀερίου, τοῦ
 ὁποίου ζητεῖται ἡ εἰδικὴ θερμότης. Δι' ἡλεκτρι-
 κοῦ σπινθῆρος προκαλοῦμεν ἔκρηξιν τοῦ μίγμα-
 τος καὶ μετρώμεν τὴν μεγίστην τιμὴν τῆς
 κατ' αὐτὴν ἀναπτυσσομένης πίεσεως διὰ παρα-
 τηρήσεως τῆς κυρτώσεως τῆς μεμβράνης. Ἡ
 μεμβράνη ἀποδίδει σχεδὸν ἄνευ ἀδρανεῖας τὴν
 ἐν τῷ ἐσωτερικῷ ἀνάπτυχθεισαν ὑπερπίεσιν ἢ
 τὴν κύρτωσιν αὐτῆς ἐξακριβοῦται ἐκ τῆς ἀποκλί-
 σεως, τὴν ὁποίαν ὑφίσταται φωτεινὴ ἀκτίς ἀνα-
 κλωμένη ἐπὶ μικροῦ κατόπτρου προσκεκολλημέ-
 νου ἐπ' αὐτῆς. Ἐκ τῆς μεγίστης πίεσεως ὑπο-
 λογίζομεν τὴν μεγίστην τιμὴν τῆς κατὰ τὴν
 ἔκρηξιν ἀναπτυχθείσης θερμοκρασίας καὶ ἐξ
 αὐτῆς καὶ τοῦ γνωστοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως
 τοῦ H_2 καὶ O_2 πρὸς H_2O ὑπολογίζομεν τὴν
 εἰδικὴν θερμότητα τοῦ συνυπάρχοντος ἀερίου.
 Ἡ θέρμανσις αὐτοῦ ἦτο τόσον ταχεῖα, ὥστε
 νὰ δύναιτο νὰ θεωρηθῆ ὡς γενομένη ἀδιαβα-
 τικῶς ὡς πρὸς τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου.



Σχ. 12.

Μέθοδος εὔρεσεως τοῦ
 λόγου $\frac{C_p}{C_v}$ κατὰ τοὺς Cle-
 ment-Desormes.

Ἡ μοριακὴ θερμότης ἀερίων ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον δύναται νὰ εὔρεθῆ
 ἐμμέσως καὶ διὰ προσδιορισμοῦ τῆς τιμῆς τοῦ λόγου $\frac{C_p}{C_v}$ καὶ συνδυασμοῦ
 αὐτοῦ μετὰ τῆς ἐξίσωσως (10) :

$$C_p - C_v = R = 1,963 \text{ θερμ.}$$

Πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ λόγου $\frac{C_p}{C_v}$ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ οἰαδῆ-

ποτε ἀδιαβατικὴ μεταβολὴ τῆς καταστάσεως τοῦ ἀερίου, καθ' ὅσον ἡ διέ-
 πουσα αὐτὰς ἐξίσωσις τοῦ Poisson (21) περιέχει τὸ γ .

Ἡ εὐχρηστοτέρα μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ γ εἶναι ἡ τῶν Cle-
 ment-Desormes. Ἐντὸς μεγάλης σφαιρικῆς φιάλης (60–120 λίτρων) A
 (σχ. 12) συνδεομένης μετὰ μανομέτρου M καὶ συγκοινωνούσης μετὰ τῆς ἀτμο-
 σφαιρας διὰ τῆς στρόφιγγος Σ, ἐγκλείομεν τὸ ἀέριον ὑπὸ πίεσιν p_1 κατὰ
 τι μεγαλυτέραν τῆς ἐξωτερικῆς ἀτμοσφαιρικῆς πίεσεως P. Ἀνοίγομεν ἐπι-
 βραχὺ χρονικὸν διάστημα τὴν στρόφιγγα Σ οὕτως, ὥστε νὰ ἐξισωθῶσι
 αἱ πίεσεις καὶ κλείομεν πάραυτα αὐτήν. Μετ' ὀλίγον ἀποκαθίσταται ἐντὸς
 τοῦ δοχείου νέα πίεσις p_2 , διότι τὸ ἀέριον ψυχρὸν κατὰ τὴν ταχεῖαν ἀδια-
 βατικὴν ἐκτόνωσιν θερμαίνεται πάλιν μέχρι θερμοκρασίας δωματίου, ἀξια-
 νομένης οὕτω τῆς πίεσεώς του. Ἐκ τῶν τριῶν πίεσεων p_1 , P καὶ p_2 ὑπο-
 λογίζεται τὸ γ κατὰ τὸν τύπον :

$$\gamma = \frac{\log p_1 - \log P}{\log p_1 - \log p_2} \quad (23)$$

Ἡ σχέσις αὕτη μεταξὺ τοῦ γ καὶ τῶν τριῶν πίεσεων προκύπτει ἐκ
 τοῦ ἐξῆς συλλογισμοῦ. Κατὰ τὴν ἀδιαβατικὴν ἐκτόνωσιν ἀπὸ τοῦ ὄγκου
 v_1 εἰς τὸν ὄγκον v_2 ἡ ἀρχικὴ πίεσις p_1 ἐγένετο ἴση μετὰ τὴν ἀτμοσφαιρι-
 κὴν πίεσιν P. Ἡ ἀμοιβαία αὐτῶν ἐξάρτησις ὀρίζεται διὰ τῆς σχέσεως :

$$\frac{p_1}{P} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^\gamma$$

Τὸ εἰς τὸν ὄγκον v_2 εὑρισκόμενον ἀέριον, θερμαινόμενον μέχρι τῆς
 θερμοκρασίας τοῦ δωματίου, ἀποκτᾷ τὴν πίεσιν p_2 , ἣτις συνδέεται μετὰ
 τῆς πίεσεως p_1 καὶ τοῦ ὄγκου v_1 διὰ τῆς ἰσοθέρμου σχέσεως :

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad \eta \quad \text{καὶ} \quad \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^\gamma = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^\gamma$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεως αὐτῶν προκύπτει ἡ ἐξίσωσις :

$$\frac{p_1}{P} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^\gamma$$

καὶ ἐξ αὐτῆς διὰ λογαριθμώσεως ἡ σχέσις (23).

Μία ἄλλη μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ γ βασίζεται ἐπὶ τῆς μετρήσεως
 τῆς ταχύτητος τῆς διαδόσεως τοῦ ἤχου c ἐν τῷ ἐξεταζομένῳ ἀερίῳ, ἣτις
 συνδέεται μετὰ τοῦ γ διὰ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Laplace :

$$c = \sqrt{\frac{p}{d} \gamma}$$

ἔνθα p σημαίνει τὴν πίεσιν καὶ d τὴν πυκνότητα τοῦ ἀερίου. Σχετικῶς
 μετὰ τὴν τεχνικὴν τοῦ πειραματικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ταχύτητος τοῦ ἤχου

(μέθοδος τῶν Kundt καὶ Warburg) παραπέμπομεν εἰς τὰ διδασκτικὰ βιβλία τῆς Φυσικῆς.¹

Ὁ λόγος τῶν δύο μοριακῶν θερμοτήτων $\frac{C_p}{C_v}$ ἔχει σημασίαν διὰ τὴν σπουδὴν τῆς κατασκευῆς τοῦ μορίου· διότι εὐρίσκομεν πειραματικῶς ὅτι, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος 3, διὰ μὲν τὰ μονοατομικὰ ἀέρια ἡ τιμὴ τοῦ $\frac{C_p}{C_v}$ εἶναι $\frac{5}{3}$ διὰ δὲ τὰ πολυατομικὰ μικροτέρα τοῦ $\frac{5}{3}$, τείνουσα πρὸς τὴν μονάδα ὅσον μεγαλύτερος γίνεται ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων τῶν ἀπαρτιζόντων τὸ μόριον.

Πίναξ 3.
Μοριακαὶ θερμοότητες ἀερίων.

Ἀέριον	C_p	C_v	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	Ἀέριον	C_p	C_v	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
Hg	5,0	3,0	1,67	HCl	7,04	5,00	1,41
Ar	4,97	2,98	1,666	Cl ₂	8,10	6,00	1,35
He	4,97	2,98	1,666	NH ₃	8,80	6,65	1,315
N ₂	6,925	4,93	1,405	H ₂ O	8,67	6,47	1,34
O ₂	7,025	5,03	1,396	CH ₂ = CH ₂	10,25	8,20	1,25
				CH ₃ - CH ₃	12,35	10,30	1,20

Τὴν ἐξήγησιν τῆς περιέργου αὐτῆς κανονικότητος δίδει κατὰ ἀπλοῦν τρόπον ἡ κινητικὴ θεωρία τῶν ἀερίων (Κεφάλαιον II § 5).

Εἰς τὴν Φύσιν συναντῶμεν πολλὰς ἀδιαβατικὰς ἀλλοιώσεις τῆς πυκνότητος ἀερίων. Ἡ διάδοσις τοῦ ἤχου διὰ μέσου ἀερίου τινος εἶναι φαινόμενον ἀδιαβατικῶν συμπυκνώσεων καὶ ἀραιώσεων αὐτοῦ. Ὁ σχηματισμὸς τῶν συννέφων ὀφείλεται εἰς τὴν συμπύκνωσιν τῶν ὑδρατμῶν κατὰ τὴν ψῦξιν τῶν ἀνερχομένων ἀερίων στιβάδων, αἵτινες συναντῶσαι μικροτέραν πίεσιν ἐκτονοῦνται ἀδιαβατικῶς. Ἐπίσης οἱ κατὰ τὰς θερινὰς ἐποχὰς εἰς ὄρεινὰς περιοχὰς παρατηρούμενοι θερμοὶ ἄνεμοι (Föhn) προκαλοῦνται διὰ τῆς ἀδιαβατικῆς συμπίεσεως κατερχομένων ὀρεμμάτων.

§ 13. Τὸ δευτέρον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα. Ἀντιστρεπὰ καὶ μὴ ἀντιστρεπὰ φαινόμενα.

Ὅπως τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα εἶναι ἀποτέλεσμα μακροχρονίων ἀρνητικῶν προσπαθειῶν, ὅπως κατασκευασθῆ τὸ ἀεικίνητον, οὕτω

¹) Γ. Ἀθανασιάδης. Ἐπίτομος Φυσικὴ Δευτέρα ἔκδοσις σελ. 187, Λ. Χόνδρου, Μαθήματα Φυσικῆς. Τόμος I σελ. 349.

καὶ τὸ δευτέρον ἀξίωμα εἶναι τὸ καταστάλαγμα τῆς ἀνθρωπίνης πείρας, ὅτι εἶναι ἀδύνατον νὰ κατασκευασθῆ μηχανὴ μετατρέπουσα καθ' ὄλοκληρίαν θερμότητα εἰς μηχανικὸν ἔργον.

Αἱ ἐπανειλημμένα ἀποτυχία τῶν ἐρευνητῶν, ὅπως κατασκευάσωσι μίαν τοιαύτην θερμοκίνητην μηχανήν, ἔπεισαν αὐτούς, ὅτι ἡ ἐκπλήρωσις τῆς ἐπιθυμίας των προσκρούει εἰς νόμον τινα, παραμείναντα ἀγνωστον μέχρι τῆς ἐποχῆς ἐκείνης. Καὶ ὁ νόμος αὐτὸς διευτυπώθη, ὅπως ἀρχικῶς ὅλοι οἱ νόμοι καὶ αἱ ἔννοιαι τῆς Φυσικῆς, κατὰ τρόπον ἀνθρωποκεντρικὸν δηλ. θέτοντα ὡς βᾶσιν καὶ κέντρον τὸν ἀνθρώπον καὶ τὰς ἱκανότητας αὐτοῦ: Δὲν δυνάμεθα νὰ κατασκευάσωμεν μηχανὴν μετατρέπουσαν θερμότητα ποσοτικῶς εἰς ὠφέλιμον μηχανικὸν ἔργον.

Ἡ χειραφέτησις τοῦ νόμου αὐτοῦ ἀπὸ τὸν ἀνθρώπον, ἡ προβολὴ του εἰς τὸν ἔξω ἀντικειμενικὸν κόσμον, σημαίνουσα βαθυτέραν ἀντίληψιν τοῦ μηχανισμοῦ τῶν φαινομένων τῆς Φύσεως, ἐγένετο δι' ἐφαρμογῆς τῶν ἰδεῶν τῆς κινητικῆς θεωρίας, κορυφουμένης εἰς τὴν στατιστικὴν ἐρμηνείαν τῆς ἐννοίας τῆς ἐντροπίας, δι' ἧς αὕτη σχετίζεται μὲ τὴν πιθανότητα μιᾶς καταστάσεως. Εἰς τὸ κεφάλαιον ὅμως τοῦτο, τηροῦντες τὸν γενικὸν χαρακτήρα τῆς θερμοδυναμικῆς, δὲν θὰ ἀναζητήσωμεν τὴν αἰτίαν, τὴν μηχανικὴν οὕτως εἰπεῖν εἰκόνα τῆς τοιαύτης ἀδυναμίας τοῦ ἀνθρώπου, ἀλλὰ θὰ περιορισθῶμεν εἰς τὴν παρατήρησιν καὶ τὰ ἐξ αὐτῆς πορίσματα, δίδοντες εἰς αὐτὰ τὴν γενικωτέραν δυνατὴν μαθηματικὴν ἔκφρασιν.

Ἐξ ἴσου ἀδύνατος ἀπεδείχθη ἡ κατασκευὴ μιᾶς μηχανῆς, τῆς ὁποίας ἡ δρᾶσις θὰ συνίστατο εἰς τὴν ἰσόθερμον ἀπορρόφησιν θερμότητος τοῦ περιβάλλοντος καὶ μετατροπὴν αὐτῆς εἰς μηχανικὸν ἔργον κατὰ τρόπον συνεχῆ δηλ. ἡ ὁποία θὰ ἠργάζετο κυκλικῶς ἀποδίδουσα μηχανικὸν ἔργον εἰς βάρος τῆς θερμότητος τοῦ περιβάλλοντος Μία τοιαύτη μηχανὴ δὲν θὰ ἀντέκειτο εἰς τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα, διότι δὲν ἐπιχειρεῖ δημιουργίαν ἐνεργείας ἐκ τοῦ μηδενός, ἀλλὰ συμφώνως πρὸς αὐτὸ μετατροπὴν τῆς θερμότητος τοῦ περιβάλλοντος εἰς μηχανικὸν ἔργον· ἐπειδὴ δὲ ἡ θερμότης εὐρίσκεται διασκορπισμένη εἰς τὸ περιβάλλον εἰς τεραστίας ποσότητας ὡς π. χ. εἰς τὴν θάλασσαν, ἡ μηχανὴ αὕτη θὰ παρήγαγε μηχανικὸν ἔργον ἄνευ οὐσιαστικῆς ἐλαττώσεως τοῦ τεραστίου αὐτοῦ ἐνεργητικοῦ ἀποθέματος. Ἡ ἀναφερθεῖσα κατασκευὴ θὰ ἦτο ἐν εἶδος ἀεικινήτου, ἐν ἀεικίνητον δευτέρου εἴδους, ὡς τοῦτο ὠνομάσθη ὑπὸ τοῦ W. Ostwald. Τὸ κάτωθι δραστηκὸν παράδειγμα θέλει χρησιμεύσει διὰ τὴν παραστατικὴν περιγραφὴν τῆς δρᾶσεως μιᾶς τοιαύτης θερμοκίνητης μηχανῆς.

Ἀτμόπλοϊόν τι ὀπλισμένον μὲ αὐτὴν τὴν θερμοκίνητην μηχανὴν ἀπορροφᾷ θερμότητα ἐκ τῆς θαλάσσης καὶ μετατρέπει αὐτὴν εἰς μηχανικὴν ἐνεργείαν, ἥτις περιστρέφει τὸν ἕλικα τοῦ πλοίου καὶ θέτει αὐτὸ εἰς κί-

νησιν. Μέρος τῆς κινητικῆς αὐτῆς ἐνεργείας μετατρέπεται διὰ τῆς τριβῆς τοῦ ἔλικος καὶ τοῦ κινουμένου πλοίου μετὰ τῶν κυμάτων πάλιν εἰς θερμότητα, ἣτις ἐπανέρχεται εἰς τὴν θάλασσαν. Τὸ περιεχόμενον τῆς θερμότητος τῆς θαλάσσης δὲν θὰ ἡλλοιοῦτο κἄν ἐκ τῆς μετατροπῆς αὐτῆς. Τὸ πλοῖον θὰ ἠδύνατο πρακτικῶς νὰ κινήται συνεχῶς, ἐπαναλαμβανομένου τοῦ ἀνωτέρω κύκλου, χωρὶς νὰ ἔχη ἀνάγκην ἀνθράκων ἢ ἄλλης καυσίμου ὕλης διὰ τὴν κίνησίν του.

Δυστυχῶς, ὡς ἤδη ἐλέχθη, μηχανὴ τοιούτου εἴδους δὲν ἐφευρέθη, ἀλλ' οὔτε θέλει ποτὲ ἐφευρεθῆ διότι, ὡς τώρα γνωρίζομεν, ἀντίκειται εἰς ἓνα τῶν θεμελιωδεστέρων νόμων τῆς Φύσεως, εἰς τὸ δευτερον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα, τὸ ὁποῖον, πολὺ περισσότερον ἀπὸ τὸ πρῶτον ἀξίωμα, φέρει τὴν σφραγίδα τῆς τύχης τοῦ κόσμου εἰς τὸν ὁποῖον ζῶμεν. Καὶ ἡ τύχη αὐτοῦ ἐκδηλοῦται σαφῶς εἰς τὴν μονόπλευρον πορείαν τῶν φυσικῶν φαινομένων. Ὅταν συμβαίη τι ἀφ' ἑαυτοῦ ἄνευ ἀνθρωπίνης ἐπεμβάσεως τότε τοῦτο ἔχει πάντοτε μίαν καὶ μόνην ὠρισμένην κατεύθυνσιν τείνουσαν πρὸς ἐξίσωσιν ὑπαρχουσῶν διαφορῶν, εἴτε θερμοκρασίας, εἴτε πίεσεως, εἴτε συγκεντρώσεως, εἴτε οἰασδῆποτε ἄλλης διαφορᾶς ἐνεργητικοῦ περιεχομένου. Ἡ ῥοὴ θερμότητος ἀφ' ἑαυτῆς λαμβάνει πάντοτε χώραν ἀπὸ τόπους ὑψηλῆς θερμοκρασίας εἰς τόπους χαμηλῆς θερμοκρασίας, ἡ ῥοὴ ἀερίου ἀπὸ θέσεως ὑψηλῆς πίεσεως εἰς θέσεις χαμηλῆς πίεσεως, τὸ φαινόμενον τῆς διαχύσεως ἐν διαλύσει γίνεται πάντοτε ἀπὸ θέσεις μεγάλης συγκεντρώσεως εἰς θέσεις μικροτέρας συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος. Οὐδέποτε παρετηρήθη ἡ ἀντίστροφος κατεύθυνσις τῶν φαινομένων τούτων, ἐφ' ὅσον δὲν καταβάλλομεν ἔργον ἵνα ἀναστρέψωμεν τὴν φορὰν αὐτῶν. Βεβαίως εἶναι δυνατόν διὰ καταναλώσεως μηχανικῆς ἐνεργείας νὰ μεταφέρωμεν θερμότητα ἀπὸ ψυχροῦ τινος σώματος εἰς θερμότερον, καθιστῶντες τοῦτο ἀκόμη θερμότερον εἰς βάρος τοῦ ψυχροτέρου. Ἀλλὰ ἡ ῥοὴ τῆς θερμότητος γίνεται πάντοτε ἀπὸ τοῦ θερμοῦ εἰς τὸ ψυχρὸν σῶμα, ὅταν δὲν ἐπεμβῶμεν διὰ προσφορᾶς ἐνεργείας, ἀφίνοντες εἰς αὐτὰ τὴν ἐκλογὴν τῆς τελικῆς τῶν καταστάσεως.

Ἡ λεπτὴ συλλογιστικὴ παρακολούθησις τῶν γεγονότων αὐτῶν ἤγαγεν εἰς τὸν συστηματικὸν χωρισμὸν καὶ τὴν διάκρισιν τῶν φαινομένων εἰς δύο ῥιζικῶς διαφόρους κατηγορίας, εἰς τὰ ἀντιστρεπτά καὶ μὴ ἀντιστρεπτά φαινόμενα. Ἀντιστρεπτὴν ὀνομάζομεν ἐκείνην τὴν μεταβολὴν συστήματος τινός, ἣτις δύναται νὰ ἀναστραφῆ ἄνευ ἀλλοιώσεως ἄλλου συστήματος ἐκτὸς τοῦ θεωρουμένου. Ἡ ἐπαναφορὰ τοῦ μεταβληθέντος συστήματος εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν τελεῖται διὰ προσφορᾶς ἀκριβῶς τοῦ αὐτοῦ ποσοῦ ἐνεργείας ὅπερ παρήχθη κατὰ τὴν μεταβολὴν τοῦ συστήματος. Μὴ ἀντιστρεπτά φαινόμενα εἶναι τὰ μὴ πληροῦντα τὸν ὅρον αὐτόν. Ὅλα τὰ μηχανικὰ καὶ ἠλεκτρομαγνητικὰ φαινόμενα εἶναι ἀν-

τιστρεπτά, ἐφ' ὅσον αἱ συνθῆκαι εἶναι τοιαῦται, ὥστε νὰ ἀποφευχθῶσι φαινόμενα τριβῆς καὶ δι' αὐτῶν ἐμφάνις θερμότητος.

Ἐκκρεμές π. χ. δονούμενον περὶ ἄξονα ἄνευ τριβῆς εἶναι παράδειγμα ἀντιστρεπτοῦ φαινομένου, διότι δι' αὐτοῦ τελεῖται συνεχῆς μετατροπὴ κινητικῆς ἐνεργείας εἰς δυναμικὴν, συνεχῆς μεταβολὴ καὶ ἐπαναφορὰ τοῦ συστήματος εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν. Μία ἰδανικῶς ἐλαστικὴ σφαῖρα πίπτουσα ἐπὶ ἰδανικῶς ἐλαστικοῦ βάρου ἀνακλᾶται καὶ ἀνυψοῦται ἀφ' ἑαυτῆς εἰς τὸ ὕψος ἀπὸ τοῦ ὁποῖου ἔπεσε· τὸ φαινόμενον εἶναι ἀντιστρεπτόν. Ἐὰν ἡ σφαῖρα δὲν εἶναι ἐλαστικὴ, ὁπότε αὕτη παραμένει προσκεκολλημένη ἐπὶ τοῦ βάρου, τότε ὁλόκληρος ἡ κινητικὴ αὐτῆς ἐνέργεια μεταβάλλεται κατὰ τὴν κρούσιν εἰς θερμότητα, ἣτις διασκορπίζεται εἰς τὸ περιβάλλον. Τὸ φαινόμενον εἶναι μὴ ἀντιστρεπτόν· διότι οὐδέποτε θερμότης τοῦ περιβάλλοντος θέλει ἀφ' ἑαυτῆς εἰσβάλλει εἰς τὴν ἐπὶ τοῦ βάρου, ἐν ἡρεμίᾳ διατελοῦσαν σφαῖραν καὶ ἀνυψώσει αὐτὴν εἰς ὕψος, ἔνθα ἡ δυναμικὴ τῆς ἐνέργειας θὰ ἀντιστοιχῆ πρὸς τὸ ποσοῦν τῆς ἀπορροφηθείσης θερμότητος. Ἡ φορὰ αὕτη τοῦ φαινομένου οὐδέποτε παρετηρήθη.

Ἡ διάχυσις ἐνὸς ἀερίου, ἡ αὐθόρμητος κατάληψις μεγαλυτέρου ὄγκου, εἶναι φαινόμενον μὴ ἀντιστρεπτόν· διότι κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν αὐτοῦ ἡ ἔσωτερικὴ του ἐνέργεια δὲν μεταβάλλεται (πεῖραμα Joule) καὶ συνεπῶς θὰ ἄφειλε, ἐὰν τὸ φαινόμενον ἦτο ἀντιστρεπτόν, ἄνευ οὐδεμιᾶς προσφορᾶς ἐνεργείας νὰ δύναται νὰ ἐπανέλθῃ εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν δηλ. νὰ συμπίεσθῃ. Τοῦτο ὅμως οὐδέποτε παρετηρήθη· οὐδέποτε ἀερίον τι συνεπιέσθη ἀφ' ἑαυτοῦ. Πρὸς τοῦτο ἀπαιτεῖται πάντοτε ὕψος καταβάλλομεν μηχανικὴν ἐνέργειαν. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει, ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, καὶ διὰ τὴν ῥοὴν τῆς θερμότητος καὶ διὰ τὰς ἐξισώσεις συγκεντρώσεων.

Τὰ ἀντιστρεπτά φαινόμενα παριστῶσι ἀκράϊας ἰδανικὰς περιπτώσεις, μὴ πραγματοποιησίμους. Οὕτω καταλήγομεν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι ὅλα τὰ πραγματικὰ φαινόμενα εἶναι μὴ ἀντιστρεπτά. Καὶ εἰς τὸ γεγονός τοῦτο ἔγκειται ὅ,τι ἀνωτέρω ὀνομάσαμεν τὴν τύχην τοῦ κόσμου εἰς τὸν ὁποῖον ζῶμεν· τὸ μὴ ἀντιστρεπτόν τῶν φαινομένων ὀρίζει τὴν φορὰν μίαν καὶ μόνην κατεύθυνσιν ἐκτύλιξιν τῶν γεγονότων, τὴν μονόπλευρον, πρὸς ἓν τέρμα τείνουσαν, ἐξέλιξιν αὐτῶν.

Αὐστηρῶς, θὰ ἔπρεπε νὰ ὀμιλῶμεν οὐχὶ περὶ ἀντιστρεπτῶν καὶ μὴ ἀντιστρεπτῶν φαινομένων ἀλλὰ περὶ ἀντιστρεπτῆς καὶ μὴ ἀντιστρεπτῆς διεξαγωγῆς αὐτῶν. Διότι δι' ὅλα σχεδὸν τὰ φαινόμενα δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ἐξιδανικευμένας συνθήκας, ὑπὸ τὰς ὁποίας ταῦτα γίνονται ἀντιστρεπτά. Ἀντὶ π. χ. νὰ ἀφήσωμεν τὸ ἀερίον νὰ καταλάβῃ μεγαλυτέρον ὄγκον διὰ διαχύσεως, δυνάμεθα νὰ φθάσωμεν εἰς τὸ αὐτὸ ἀποτελεσμα κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν δι' ἐνὸς ἰδανικοῦ ἐμβόλου κινουμένου ἐν-

τὸς δοχείου ἄνευ τριβῆς (σελ. 30). Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὴν ἐξίσωσιν συγκεντρώσεων διαλύματος τινος ὡς καὶ διὰ τὴν ῥοὴν θερμότητος ἀπὸ ὑψηλῆς εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν.

Κατὰ ποῖον τρόπον εἶναι δυνατὸν νὰ διεξαγάγωμεν ἀντιστρεπτῶς καὶ αὐτὴν τὴν ῥοὴν θερμότητος ἀπὸ ὑψηλῆς θερμοκρασίας εἰς χαμηλὴν δεικνύει ἡ περίφημος κυκλικὴ μεταβολὴ τοῦ Sadi Carnot, ἣτις ὀρίζει καὶ τὸ ὑπὸ ὠρισμένας συνθήκας θερμοκρασίας εἰς μηχανικὸν ἔργον μετατρεπτὸν ποσὸν θερμότητος, ἀποτελοῦσα οὕτω τὴν ποσοτικὴν ἔκφρασιν τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος.

§ 14. Ὁ κύκλος τοῦ Sadi Carnot. Ὁ οικονομικὸς συντελεστὴς θερμικῶν μηχανῶν.

Εἰς ἐποχὴν καθ' ἣν τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα δὲν εἶχεν εἰσέτι διατυπωθῆ σαφῶς, πολὺ δ' ὀλιγότερον εἶχε γίνεαι ἀποδεκτὸν ὑπὸ

τῶν ἐπιστημόνων, ὁ νεαρὸς Γάλλος Sadi Carnot, ἀξιωματικὸς τοῦ πυροβολικοῦ, ἔθεσε τὰς βάσεις τοῦ δευτέρου ἀξιώματος, ὑπολογίσας τὴν μεγίστην δυνατὴν τιμὴν τοῦ μηχανικοῦ ἔργου, ἣτις δύναται νὰ ἐπιτευχθῆ κατὰ τὴν πτώσιν, ὡς οὗτος ἐξεφράζετο, ποσοῦ τινος θερμότητος ἀπὸ ὑψηλῆς εἰς χαμηλότεραν θερμοκρασίαν.

Ἡ κυκλικὴ μεταβολὴ τοῦ Sadi Carnot, ἣτις χρησιμοποιεῖ τὸ ἰδανικὸν ἄεριον ὡς ὑλικὸν μέσον διὰ τοῦ ὁποίου γί-

νεται ἡ μετατροπὴ θερμότητος εἰς ἔργον, ἀποτελεῖται ἀπὸ τὰς ἐξῆς τέσσαρας βαθμίδας (βλ. σχ. 13).

1. Ἐν γραμμομόριον ἰδανικοῦ τινος ἀερίου τῆς θερμοκρασίας T_2 ἐκτονοῦται ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστρεπτῶς, καθ' ὃν τρόπον ἐδείχθη εἰς τὴν σελίδα (30), ἀπὸ τοῦ ὄγκου v_1 εἰς τὸν ὄγκον v_2 . Τὸ ὑπ' αὐτοῦ παραγόμενον μηχανικὸν ἔργον ἰσοῦται μὲ $+RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1}$, ἐνῶ ἰσοδύναμον ποσὸν

θερμότητος Q_2 , ἀπεροφᾶται ἐκ τοῦ θερμοστάτου τῆς θερμοκρασίας T_2 .

2. Τὸ ἄεριον ἐκτονοῦται περαιτέρω ἀπὸ τοῦ ὄγκου v_2 εἰς τὸν ὄγκον v_3 ἀδιαβατικῶς, ἀλλὰ πάλιν κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν. Τὸ ὑπ' αὐτοῦ παραγόμενον μηχανικὸν ἔργον ἰσοῦται συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (22) μὲ $\frac{R}{\gamma-1}(T_2 - T_1)$. Ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου πίπτει ἀπὸ T_2 εἰς T_1 .

3. Συμπιέζομεν τὸ ἄεριον ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστρεπτῶς ἀπὸ τοῦ ὄγκου v_3 εἰς τὸν ὄγκον v_4 . Τὸ καταναλισκόμενον ἔργον ἰσοῦται μὲ $-RT_1 \ln \frac{v_4}{v_3}$, ὅπερ εἶναι ἰσοδύναμον μὲ ποσὸν θερμότητος Q_1 , τὸ ὁποῖον τὸ ἄεριον δίδει εἰς τὸν θερμοστάτην τῆς θερμοκρασίας T_1 .

4. Τέλος, συμπιέζομεν τὸ ἄεριον ἀδιαβατικῶς κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτὸν ἀπὸ τοῦ ὄγκου v_4 εἰς τὸν ὄγκον v_1 καταναλίσκοντες τὸ μηχανικὸν ἔργον $-\frac{R}{\gamma-1}(T_2 - T_1)$. Διὰ τῆς τελευταίας αὐτῆς μεταβολῆς ἐπαναφέρομεν τὸ ἄεριον εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν (p_1, v_1, T_1) .

Ἐπειδὴ ἡ ὅλη μεταβολὴ ἦτο κυκλικὴ ἢ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια τοῦ ἀερίου δὲν μετεβλήθη· συνεπῶς, ἀφοῦ $dU=0$, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν (5) τὸ ἄθροισμα τῶν ποσῶν θερμότητος θὰ ἰσοῦται μὲ τὸ ἄθροισμα τῶν μηχανικῶν ἔργων. Ἐὰν δὲ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν, ὅτι αἱ μηχανικαὶ ἐνέργειαι τῆς δευτέρας καὶ τετάρτης βαθμίδος εἶναι ἴσαι καὶ ἀντίθετοι ἀναιροῦσαι ἀλλήλας (βλ. σελ. 37) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν τὸν ἐνεργητικὸν ἰσολογισμὸν τοῦ κύκλου τοῦ Carnot, ὡς ἐξῆς:

$$Q_1 - Q_2 + RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1} - RT_1 \ln \frac{v_3}{v_4} = 0$$

καὶ ἐξ αὐτῆς:

$$Q_2 - Q_1 = RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1} - RT_1 \ln \frac{v_3}{v_4} \quad (24)$$

Οἱ ὄγκοι v_2 καὶ v_1 ἀφ' ἑνὸς καὶ v_3 καὶ v_4 ἀφ' ἑτέρου εἶναι ὄγκοι δύο ἀδιαβατικῶν, διὰ τοὺς ὁποίους ἰσχύει ἡ σχέσις

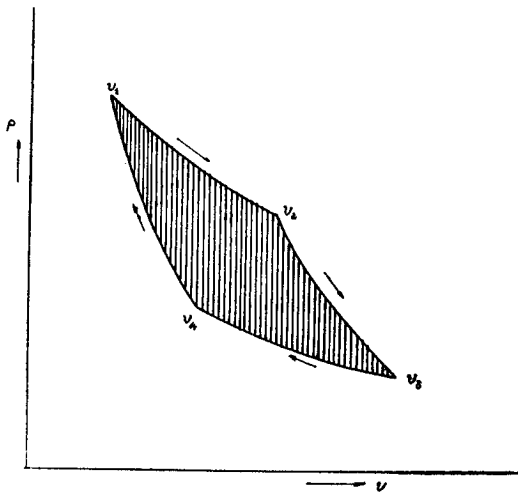
$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}$$

ὡς ἐνκόλως δύναται νὰ παραχθῆ ἐκ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Poisson.

Τότε ἡ ἐξίσωσις (24) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$Q_2 - Q_1 = R \ln \frac{v_2}{v_1} (T_2 - T_1) \quad (25)$$

Διατρέχοντες τὸν κύκλον τοῦ Carnot εἰς τὴν ὑπὸ τῶν βελῶν δεικνυ-



Σχ. 13.

Ὁ κύκλος τοῦ Sadi Carnot.

μένην φοράν, μεταφέρομεν θερμότητα ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας T_2 εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_1 μετατροπόμενης κατ' αὐτὴν εἰς μηχανικὸν ἔργον μόνον τῆς διαφορᾶς $Q_2 - Q_1$, ἀφοῦ τὸ ποσὸν Q_1 ἀπεδόθη εἰς τὸν θερμοστάτην τῆς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας T_1 , τὸν λεγόμενον ψυκτῆρα. Ἀντιθέτως διανύοντες τὸν κύκλον εἰς τὴν ἀντίθετον φοράν, καὶ τοῦτο εἶναι δυνατόν ἀφοῦ ὁ κύκλος ἀποτελεῖται ἐκ σειρᾶς ἀντιστρεπτῶν μεταβολῶν, καταβάλλομεν ἔργον ἴσον πρὸς $R \ln \frac{v_2}{v_1} (T_2 - T_1)$ ἵνα μεταφέρωμεν τὸ ποσὸν

τῆς θερμότητος $Q_2 - Q_1$ ἀπὸ τῆς χαμηλῆς θερμοκρασίας T_1 εἰς τὴν ὑψηλοτέραν T_2 . Ἡ διάταξις δρᾷ ὡς ψυκτικὴ μηχανή. Τὴν διαφορὰν $Q_2 - Q_1$ θὰ χαρακτηρίσωμεν ὡς ἔργον διὰ τοῦ A . Τοῦτο παρίσταται διὰ τοῦ ἐμβαδοῦ τῆς κλειστῆς καμπύλης $v_1 v_2 v_3 v_4 v_1$.

Διαιροῦντες τὴν ἑξίσωσιν (25) διὰ τοῦ ποσοῦ θερμότητος Q_2 , ὅπερ ἐπεχειρήσαμεν νὰ μετατρέψωμεν εἰς μηχανικὸν ἔργον, κερδίζομεν τὴν ἔκφρασιν διὰ τὸν λεγόμενον οἰκονομικὸν συντελεστὴν τῆς θερμοκτικῆς μηχανῆς δηλ. τὸν λόγον τοῦ παραχθέντος ἔργου πρὸς τὸ διατεθὲν ποσὸν θερμότητος, τοῦτέστιν:

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{A}{Q_2} = \frac{R \ln \frac{v_2}{v_1} (T_2 - T_1)}{RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1}}$$

καὶ ἔξ αὐτῆς δι' ἀπλοποιήσεως:

$$\frac{A}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

ἢ καὶ γενικώτερον:

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T} \quad (26)$$

Ἐκ τῆς ἑξισώσεως αὐτῆς προκύπτει ἐμφανῶς, ὅτι κατὰ τὴν ῥοὴν τοῦ ποσοῦ τῆς θερμότητος Q_2 ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας T_2 εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_1 μέρος μόνον αὐτῆς μετατρέπεται εἰς μηχανικὸν ἔργον, ἔξαρτώμενον ἀπὸ τὴν διαφορὰν τῶν θερμοκρασιῶν τῶν δύο θερμοστατῶν, τοῦ λέβητος καὶ τοῦ ψυκτῆρος. Ὁ οἰκονομικὸς συντελεστὴς αὐξάνει αὐξανόμενης τῆς διαφορᾶς τῶν δύο θερμοκρασιῶν καὶ γίνεται ἴσος πρὸς τὴν μονάδα διὰ $T_1 = 0$. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἐὰν ποσὸν τι θερμότητος μεταφερθῆ ἀπὸ τυχούσης θερμοκρασίας εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν, τότε δύναται νὰ μετατραπῆ κατ' ὀλοκληρίαν εἰς μηχανικὸν ἔργον.

Διὰ τὴν παραγωγὴν τῆς θεμελιώδους αὐτῆς ἑξισώσεως οὐδεμία ἄλλη ἐγένετο παραδοχὴ, εἰμὴ τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα, ὅπερ ὁ Sadi Carnot παρεδέχτο, ὡς φαίνεται, ὡς αὐτονόητον.

Ἰσχυριζόμενοι ὅμως, ὅτι δὲν ὑπάρχει ἄλλη μηχανὴ τῆς ὁποίας ὁ οἰκονομικὸς συντελεστὴς θὰ ἦτο μεγαλύτερος τῆς κυκλικῆς μεταβολῆς τοῦ Carnot, εἰσάγομεν τὴν ιδέα τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος. Διὰ τοῦ κύκλου τοῦ Carnot κατορθώθη ἡ ἀντιστρεπτὴ μεταφορὰ θερμότητος ἀπὸ ὑψηλῆς εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν. Πᾶσα ἄλλη μηχανή, ἐργαζομένη μὴ ἀντιστρεπτῶς, πρέπει νὰ ἔχη μικρότερον οἰκονομικὸν συντελεστὴν τῆς μηχανῆς τοῦ Carnot.

Πρὸς ἀπόδειξιν τούτου ὑποθέσωμεν, ὅτι ὑπάρχει ἄλλη τις θερμοκτικὴ συσκευὴ τῆς ὁποίας ὁ οἰκονομικὸς συντελεστὴς N εἶναι μεγαλύτερος τοῦ οἰκονομικοῦ συντελεστοῦ τοῦ κύκλου τοῦ Carnot N_C . Δι' αὐτῆς μεταφέρομεν τὸ ποσὸν θερμότητος Q_2 ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας T_2 εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_1 , κερδίζοντες τὸ ἔργον A' ὅπερ, κατὰ τὴν προϋπόθεσιν, εἶναι μεγαλύτερον τοῦ ἔργου A τοῦ κύκλου τοῦ Carnot καὶ ἰσοδύναμον πρὸς τὴν διαφορὰν $Q_2 - Q'_1$. Συνεπῶς θὰ εἶναι $Q_2 - Q'_1 > Q_2 - Q_1$. Κατόπιν, μεταφέρομεν διὰ τῆς μηχανῆς τοῦ Carnot, τὸ ποσὸν θερμότητος $Q_2 - Q_1$ ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας T_1 εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_2 καταβάλλοντες τὸ ἔργον A καὶ ἐπαναφέροντες οὕτω τὸ σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν. Ταυτοχρόνως προκύπτει ὡς κέρδος ἡ διαφορὰ τῶν ἔργων $A' - A$, δημιουργηθῆσα ἐκ τῆς διαφορᾶς τῶν ποσῶν θερμότητος αἵτινα ἀπεδόθησαν εἰς τὸν ψυκτῆρα ὑπὸ τῶν δύο μηχανῶν ἤτοι $Q'_1 - Q_1$. Οὕτω τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος $Q'_1 - Q_1$ μετετρέπεται κατ' ὀλοκληρίαν εἰς μηχανικὸν ἔργον. Ὁ κύκλος θὰ ἠδύνατο νὰ ἐπαναληφθῆ ἀπειραριθμὸς φορᾶς, οὕτως ὥστε ὁ συνδυασμὸς τῶν δύο μηχανῶν νὰ ἀπετελεῖ πραγματοποιήσιν τοῦ ἀεικινήτου δευτέρου εἴδους, διότι θὰ ἐπετυγχάνετο τελεία μετατροπὴ θερμότητος εἰς μηχανικὸν ἔργον διὰ μηχανῆς κυκλικῶς ἐργαζομένης. Ὅτι τοῦτο δὲν εἶναι δυνατόν, διότι οὐδέποτε παρατηρήθη συνεχῆς ἐμφάνισις μηχανικοῦ ἔργου δι' ἀπορροφήσεως θερμότητος ἐκ τοῦ περιβάλλοντος, ἀποτελεῖ τὸ κύριον περιεχόμενον τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος, ὅπερ, ὡς ἐλέχθη, ἔχει καθαρῶς ἐμπειρικὰς βάσεις.

Συνεπῶς εἶναι ἀδύνατον νὰ κατασκευασθῆ θερμοκτικὴ μηχανή, τῆς ὁποίας ὁ οἰκονομικὸς συντελεστὴς θὰ ἦτο μεγαλύτερος τοῦ οἰκονομικοῦ συντελεστοῦ τῆς μηχανικῆς τοῦ Sadi Carnot. Πᾶσα ἄλλη θερμοκτικὴ μηχανή, μὴ ἐργαζομένη κατὰ τὸν ἀντιστρεπτὸν τρόπον τῆς τοῦ Sadi Carnot, θὰ ἔχη ἀναγκαστικῶς μικρότερον οἰκονομικὸν συντελεστὴν.

Ἀναπολοῦντες νῦν τὰ ὅσα ἐλέχθησαν εἰς τὴν σελίδα (30) περὶ τῆς ἰσοθέριου καὶ ἀντιστρεπτῆς ἐκτονώσεως ἰδανικοῦ αερίου, ἐννοοῦμεν τοὺς τόσους ἰδανικοὺς ὄρους τοὺς ὁποίους ἐπεβάλαμεν εἰς τὸ σύστημα, ἵνα ἐπιτύχωμεν ἰσοθέριον μετατροπὴν θερμότητος εἰς ἔργον, ἤτοι $dA = dQ$, ἥτις ὅμως καὶ πάλιν θὰ συνέβαινε μόνον ἐφ' ἅπαξ, διότι τὸ σύστημα δὲν θὰ ἐργάζετο κυκλικῶς, τοῦτέστι κατὰ τρόπον συνεχῆ.

§ 15. Συνέπειαι και εφαρμογαί τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος. Ἡ ἐξίσωσις τῶν Clausius–Clapeyron.

Ἡ ἐξίσωσις (26) διέπει πᾶσαν ἀντιστρεπτήν μεταβολήν. Συνεπῶς δυνάμεθα τῇ βοήθειᾳ αὐτῆς νὰ ὑπολογίσωμεν τὸ ποσοῦν θερμότητος, ὅπερ ἀπαιτεῖ μεταβολή τις τοῦ συστήματος ἐκ τοῦ κατ' αὐτὴν παραγομένου μηχανικοῦ ἔργου, δηλαδὴ ἐκ τῶν μηχανικῶν δεδομένων αὐτοῦ καὶ ἀντιστρόφως. Οὕτω ὑπολογίζεται ἡ λανθάνουσα θερμότης ἐξατμίσεως ὑγροῦ τινος ἐκ τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν αὐτοῦ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Ἡ ἐξίσωσις τῶν Clausius–Clapeyron, ἣτις δίδει τὴν σχέσιν μεταξὺ τάσεως ἀτμῶν καὶ θερμότητος ἐξαερώσεως, παράγεται ἐκ τῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως (26) κατὰ τὸν ἐξῆς τρόπον:

Φαντασθῶμεν, ὅτι ἓν γραμμάριον τοῦ ὑγροῦ, εὐρισκόμενον ἐντὸς κυλίνδρου ἐστεγασμένου δι' ἐμβόλου, ἐξαεροῦται διὰ μετακινήσεως τοῦ ἐμβόλου ὑπὸ τὴν σταθερὰν πίεσιν p ἀντιστοιχοῦσαν εἰς σταθερὰν πίεσιν τῶν ἀτμῶν αὐτοῦ εἰς τὴν θερμοκρασίαν T . Τὸ ὑπ' αὐτοῦ παραγόμενον ἔργον ἰσοῦται συμφώνως πρὸς τὸν τύπον (18) πρὸς:

$$A = p (v_a - v_v)$$

ἐνθα v_a σημαίνει τὸν μοριακὸν ὄγκον τῆς ἀερίου καὶ v_v τὸν τῆς ὑγρᾶς φάσεως. Ἡ ἐξάτμισις γενομένη ἰσοθέρμως συνοδεύεται ὑπὸ ταυτοχρόνου ἀπορροφήσεως τοῦ ποσοῦ θερμότητος λ , τῆς μοριακῆς θερμότητος ἐξατμίσεως. Ἐὰν ἡ ἐξάτμισις διὰ μετακινήσεως τοῦ ἐμβόλου, ἐγένετο εἰς μίαν κατὰ τι ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν $T + dT$, ἐνθα ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ εἶναι $p + dp$, τότε τὸ παραγόμενον ἔργον A' θὰ ἰσοῦτο πρὸς:

$$A' = (p + dp) (v_a - v_v)$$

καὶ ἡ διαφορὰ αὐτῶν μὲ

$$dA = dp (v_a - v_v).$$

Διαιροῦντες διὰ τῆς διαφορᾶς τῆς θερμοκρασίας dT καταλήγομεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dp (v_a - v_v)}{dT}$$

Ἀλλά, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν (26), ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τοῦ μηχανικοῦ ἔργου ἰσοῦται μὲ τὴν μετατραπέϊσαν θερμότητα, τὴν θερμότητα ἐξατμίσεως λ , διηρημένην διὰ τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας, τοὔτέστιν μὲ τὴν ὀνομαζομένην ἀνηγμένην θερμότητα $\frac{\lambda}{T}$. Συνεπῶς:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dp (v_a - v_v)}{dT} = \frac{\lambda}{T}$$

Ἐὰν παραμελήσωμεν τὸν ὄγκον τοῦ ὑγροῦ v_v ἔναντι τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου v_a , ὅστις συνήθως εἶναι 1600 φορὰς μεγαλύτερος τοῦ πρώτου καὶ ἀντικαταστήσωμεν τὸ v_a διὰ τοῦ $\frac{RT}{p}$, παραδεχόμενοι ὅτι οἱ ἀτμοὶ ἀκολουθοῦν τοὺς νόμους τῶν ἰδανικῶν ἀερίων, ἡ τελευταία ἐξίσωσις λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\frac{dp \left(\frac{RT}{p} \right)}{dT} = \frac{\lambda}{T}$$

καὶ τροποποιοῦντες,

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \quad (27)$$

Ἡ ἐξίσωσις (27) λέγει, ὅτι ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τοῦ λογαρίθμου τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν ὑγροῦ τινος εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν μοριακὴν θερμότητα ἐξατμίσεως τοῦ ὑγροῦ καὶ ἀντιστρόφως ἀνάλογος πρὸς τὸ τετράγωνον τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας. Ἴνα εὐρωμεν τὴν ἐξάρτησιν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν θερμότητα ἐξαερώσεως προβαίνομεν εἰς ὀλοκλήρωσιν τῆς ἐξισώσεως (27) θεωροῦντες προσωρινῶς τὸ λ ἀνεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας:

$$\int d \ln p = \int \frac{\lambda}{RT^2} dT \quad (28)$$

καὶ ἐξ αὐτοῦ:

$$\ln p = - \frac{\lambda}{RT} + C. \quad (29)$$

C σημαίνει τὴν σταθερὰν τῆς ὀλοκληρώσεως, ἣτις ἀπαλείφεται ἐὰν ἀφαιρέσωμεν κατὰ μέλη δύο ἐξισώσεις δύο διαφόρων θερμοκρασιῶν ἦτοι:

$$\ln p_1 - \ln p_2 = \frac{\lambda}{RT_2} - \frac{\lambda}{RT_1} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

καὶ

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (30)$$

Τῇ βοήθειᾳ τῆς ἐξισώσεως (30) εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ ἡ θερμότης ἐξατμίσεως οἰουδήποτε ὑγροῦ ἐκ τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν αὐτοῦ εἰς δύο διαφόρους θερμοκρασίας. Οὕτω ἀνήχθη μία πολύπλοκος καὶ πολυδάπανος μέτρησις θερμότητος ἐξαερώσεως εἰς τὴν κατὰ πολὺ εὐκολωτέραν μέτρησιν τῆς τάσεως ἀτμῶν.

Ἡ συνάρτησις ἀποδίδει τὴν πραγματικότητα μόνον κατὰ προσέγγισιν

καὶ δὴ ἐφ' ὅσον αἱ διαφοραὶ τῶν δύο θερμοκρασιῶν T_2 καὶ T_1 δὲν εἶναι μεγάλαι, διότι ἡ θερμότης ἑξατμίσεως εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας. Εἰς τὴν κρίσιμον θερμοκρασίαν π. χ., ἔνθα ὑγρὰ καὶ ἀέριος φάσις δὲν διαφέρουν πλέον, ἡ θερμότης ἑξατμίσεως μηδενίζεται.

Δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ λ διὰ τῆς ἑξαρθήσεως αὐτοῦ ἐκ τῆς θερμοκρασίας παράγεται ἑξίσωσις, ἣτις ἰσχύει διὰ μεγάλας περιοχὰς θερμοκρασιῶν. Τὴν μεταβολὴν τοῦ λ , μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας, ἐκφράζει ἡ γενικὴ σχέσις τοῦ Kirchhoff (βλ. σελ. 14):

$$\frac{d\lambda}{dT} = (C_v - C_a)$$

καὶ διὰ $C_v - C_a$ ἑξαρθώμενον ἐκ τῆς θερμοκρασίας

$$\lambda = \int_0^T (C_v - C_a) dT + \lambda_0, \quad (31)$$

ἔνθα λ_0 σημαίνει τὴν ὑποθετικὴν θερμότητα ἑξατμίσεως εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν, C_v τὴν μοριακὴν θερμότητα τῆς ὑγρᾶς καὶ C_a τὴν τῆς ἀερίου φάσεως. Συνδυάζοντες τὴν ἑξίσωσιν (28) μετὰ τῆς ἑξισώσεως (31) ἔχομεν:

$$\ln p = \int_0^T \frac{\lambda_0 dT}{RT^2} + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_v - C_a) dT$$

καὶ ἐξ αὐτῆς

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_v - C_a) dT + i \quad (32)$$

Ἡ ἑξίσωσις (32) εἶναι ἡ γενικωτέρα δυνατὴ μορφή ἑξαρθήσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν ὑγρᾶς ἢ καὶ στερεᾶς φάσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Περιλαμβάνει ἐκτὸς τῆς λανθανούσης θερμότητος μετατροπῆς τῆς μιᾶς φάσεως εἰς τὴν ἄλλην εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν λ_0 , τὸ ὁλοκλήρωμα τῆς ἑξαρθήσεως τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ μίαν σταθερὰν τῆς ὁλοκληρώσεως i , διὰ τὴν ὁποίαν ὁ Nernst ἔδειξε, ὅτι εἶναι μία χαρακτηριστικὴ σταθερὰ ἐκάστης ἐνώσεως ἢ στοιχείου, ὀνομάσας αὐτὴν χημικὴν σταθερὰν. Ἡ τιμὴ τῆς χημικῆς σταθερᾶς δὲν ἑξαρθάται ἀπὸ τὴν κατάστασιν εἰς τὴν ὁποίαν εὐρίσκεται ἡ οὐσία, δηλ. ἐὰν αὐτὴ εἶναι ὑγρὰ ἢ στερεά, οὔτε ἀπὸ μίαν τυχὸν διάφορον διάταξιν τῶν μο-

ρίων ἐν τῷ κρυσταλλικῷ πλέγματι, τοὔτεστιν ἀπὸ τὰς ἀλλοτροπικὰς μορφὰς αὐτῆς.

Συνήθως ἀρκούμεθα εἰς ἐμπειρικοὺς τύπους τῶν ὁποίων ὅμως κοινὸν γνώρισμα εἶναι ἡ ἐκθετικὴ μορφή τῆς ἑξαρθήσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

§ 16. Περὶ χημικῆς ἰσορροπίας. Ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν καὶ ἡ θερμοδυναμικὴ αὐτοῦ παραγωγή.

Ἡ ἑξίσωσις τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος, ἐφαρμοζομένη εἰς τὰς χημικὰς ἰσορροπίας, ἐπιτρέπει τὴν ἑξακρίβωσιν τῆς θέσεως τῆς χημικῆς ἰσορροπίας, τοὔτεστιν τῆς χημικῆς συνθέσεως ἀντιδρώντος μίγματος, εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Πρὶν προβῶμεν εἰς τὴν ἐφαρμογὴν αὐτὴν εἶναι ἀναγκαῖον, ὅπως καθορίσωμεν τὴν ἔννοιαν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας καὶ τὴν μετ' αὐτῆς συνδεομένην ἔννοιαν τῆς χημικῆς συγγενείας.

Ἡ ἔννοια τῆς ἰσορροπίας ἀνεπτύχθη τὸ πρῶτον εἰς τὴν Μηχανικὴν. Σῶμα τι εὐρίσκεται ἐν καταστάσει ἰσορροπίας, ὅταν ἡ θέσις αὐτοῦ δὲν μεταβάλλεται ἐν τῷ χρόνῳ συναρτήσῃ τοῦ χρόνου. Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἀποφαινόμεθα, ὅτι μίγμα τι διαφόρων χημικῶν οὐσιῶν εὐρίσκεται ἐν καταστάσει χημικῆς ἰσορροπίας, ὅταν ἡ σύνθεσις αὐτοῦ δὲν μεταβάλλεται συναρτήσῃ τοῦ χρόνου.

Πρέπει ὅμως νὰ γίνῃ ἀσθηρὰ διάκρισις μεταξὺ αὐτῆς τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας, ἣτις, ὡς θὰ ἴδωμεν, ὀρίζεται ἐκ τοῦ σχετικοῦ ἐνεργητικοῦ περιεχομένου τῶν ἐν ἰσορροπία οὐσιῶν καὶ μιᾶς ψευδοἰσορροπίας προκυπτούσης μόνον ἐξ ἐνδεχομένης μικρᾶς ταχύτητος, μεθ' ἧς γίνεται ἡ ἀλλοίωσις τῆς συνθέσεως τοῦ μίγματος δηλ. μεθ' ἧς χωρεῖ τὸ σύστημα πρὸς τὴν θερμοδυναμικὴν ἰσορροπίαν, τὴν κατάστασιν πραγματικῆς ἠρεμίας.

Τοιούτου εἶδους φαινομενικαὶ ἰσορροπίαί, αἵτινες εἶναι παραβληταὶ μὲ κινήσεις ὑλικῶν σωμάτων τελουμένας μετὰ πολὺ μικρᾶς ταχύτητος λόγῳ μηχανικῶν τριβῶν, εἶναι πολὺ διαδεδομένα εἰς τὴν Φύσιν. Μίγμα ὑδρογόνου καὶ ὀξυγόνου π. χ. εἰς συνήθη θερμοκρασίαν εἶναι σύστημα διατελοῦν ἐν φαινομενικῇ καταστάσει ἰσορροπίας, καθ' ὅσον δὲν εἶναι ἀνιχνεύσιμος μεταβολὴ τις τῆς συνθέσεως αὐτοῦ εἰς πεπερασμένα χρονικὰ διαστήματα. Ἐν τούτοις τὸ σύστημα δὲν εὐρίσκεται ἐν πραγματικῇ, θερμοδυναμικῇ, ἰσορροπία, ἣτις παρίσταται εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ὑπὸ τῆς ἐνώσεως H_2O , ἀλλὰ βαίνει πρὸς αὐτὴν μετὰ τόσον μικρᾶς ταχύτητος, ὥστε νὰ μὴ δύναται νὰ παρατηρηθῇ ἀλλοίωσις τις τοῦ συστήματος. Ὅτι πράγματι ἡ ὑπαρξὶς χημικῶν, οὕτως εἰπεῖν, τριβῶν παρεμπο-

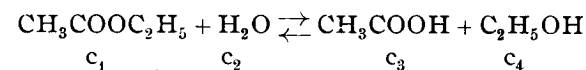
δίδει την αποκατάστασιν τῆς πραγματικῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας, πείθει τὸ γεγονός ὅτι ἡ προσθήκη καταλύτου τινος ὡς π. χ. λευκοχρόσου εἰς τὸ φαινομενικῶς ἡρεμοῦν σύστημα ἐπιφέρει ραγδαίαν μεταβολὴν τῆς συνθέσεως αὐτοῦ, ἐπερχομένης ἐνώσεως τοῦ ὕδρογόνου καὶ ὀξυγόνου πρὸς ὕδωρ. Ἡ προσθήκη τοῦ καταλύτου, ἡ ἀπομάκρυνσις τῶν ἐμποδίων, ἔφερε τὸ σύστημα εἰς τὴν πραγματικὴν του κατάστασιν ἰσορροπίας. Ἐξ αὐτῶν συνάγομεν τὸ συμπέρασμα, ὅτι τὸ ἀμετάβλητον τῆς χημικῆς συνθέσεως δὲν ἀποτελεῖ ἐπαρκῆς κριτήριον διὰ τὴν ὑπαρξίν πραγματικῆς, θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας. Μόνον ἀφ' οὗ βεβαιωθῶμεν, ὅτι διὰ προσθήκης σειρᾶς καταλυτῶν, ἢ συνθέσις τοῦ μίγματος δὲν μεταβάλλεται, δυνάμεθα νὰ ἀποφανθῶμεν, ὅτι τὸ σύστημα εὐρίσκεται ἐν χημικῇ ἰσορροπία. Εἰς περιπτώσεις καθ' ἃς δὲν εἶναι γνωστὸς καταλύτης ἐπιταχύνων τὴν ἐν λόγῳ ἀντίδρασιν, εἶναι δυνατόν νὰ ἐπιταχύνωμεν τὴν ἀποκατάστασιν τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας δι' ἀδξήσεως τῆς θερμοκρασίας. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει τὸ σύστημα ἐπαναφερόμενον εἰς τὴν ἀρχικὴν του θερμοκρασίαν θὰ ἔχη ἄλλην ποσοτικὴν χημικὴν σύνθεσιν.

Εἰς τὸ γεγονός ὅμως, ὅτι τὰ πλεῖστα τῶν συναντωμένων συστημάτων δὲν εὐρίσκονται ἐν θερμοδυναμικῇ ἰσορροπία, ἀλλὰ βαίνουν πρὸς αὐτὴν μετὰ μεγάλης ἢ μικρᾶς ἢ καὶ ἀπειροελαχίστου ταχύτητος, ὀφείλεται ἡ ὑπαρξίς πάσης κινήσεως καὶ ζωῆς ἐπὶ τοῦ πλανήτου μας. Τὰ χημικὰ ἐμπόδια ἢ αἱ χημικαὶ τριβαί, περὶ τῶν ὁποίων ἀνωτέρω ὠμίλησαμεν, συντελοῦν εἰς τὴν διατήρησιν τῶν δυναμικῶν ἐκείνων, ἅτινα εἶναι ἀναγκαῖα διὰ δημιουργίαν κινήσεως καὶ ζωῆς. Ἄνευ τῶν ἐμποδίων αὐτῶν, καταστελλόντων τὴν ταχύτητα τῶν ἀντιδράσεων, δὲν θὰ ἦτο π. χ. δυνατὴ ἡ ἀποθήκευσις ἀνθράκων ἐν τῇ ἀτμοσφαιρᾷ, διότι οὗτοι ἐνούμενοι μετὰ τοῦ ὀξυγόνου θὰ ἐσχημάτιζον CO₂, ὅπερ θερμοδυναμικῶς ἀποτελεῖ τὴν πιθανωτέραν κατάστασιν συνυπάρξεως ἀνθράκος καὶ ὀξυγόνου. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ πληθώραν ἄλλων βιολογικῶς σπουδαίων ἀντιδράσεων. Οἱ διάφοροι βιολογικοὶ ὄργανισμοὶ πρωτίστως ἀποτελοῦσι θανάσιον οἰκοδόμημα τοιοῦτων χημικῶν δυναμικότητων τῶν ὁποίων ἡ ἐξίσωσις βαίνει μετὰ ἐλαχίστης ταχύτητος. Διὰ παρεμβολῆς τοῦ καταλύτου εἰς τὴν κατάλληλον χρονικὴν στιγμήν ὁ ὄργανισμὸς ἐπιταχύνει τὴν ἀποκατάστασιν μιᾶς χημικῆς ἰσορροπίας, ἀντλῶν ἐκ τῆς οὕτω κινητοποιουμένης ἀντιδράσεως τὸ ποσὸν ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον χρειάζεται διὰ τὰς ἐκάστοτε ἀνάγκας του.

Μετὰ τὸν καθορισμὸν τῆς ἐννοίας τῆς χημικῆς ἰσορροπίας θέλομεν ἀναζητῆσαι τὸν τύπον, ὅστις μᾶς δίδει τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν. Διὰ τὰς περισσοτέρας τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων παρετηρήθη, ὅτι αὐταὶ δὲν χωροῦσι μέχρι τέλους, ἀλλὰ παύουσι ὅταν αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν καὶ τῶν προϊόντων τῆς ἀν-

τιδράσεως προσλάβωσι ὀρισμένας τιμὰς. Γεννᾶται νῦν τὸ ἐρώτημα, ἐὰν ὑπάρχη σχέσις τις μεταξὺ τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἐνώσεων μιᾶς ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως ἐκ τῆς ὁποίας σχέσεως θὰ ἠδυνάμεθα νὰ σχηματίσωμεν σαφῆ εἰκόνα περὶ τῆς θέσεως τῆς χημικῆς ἰσορροπίας. Ἡ πειραματικὴ ἔρευνα ἔδειξε, ὅτι πάντοτε τὸ γινόμενον τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν, διαιρούμενον διὰ τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως ἔχει τιμὴν σταθεράν, χαρακτηρίζουσαν τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας δι' ὀρισμένην θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν τοῦ μίγματος.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς σαπωνοποιήσεως π. χ. τοῦ ὀξικοῦ αἰθυλεστέρος κατὰ τὸν τύπον :



παρατηρεῖται, ὅτι ὅταν παύση ἡ ἀντίδρασις, τὸ μίγμα διατηρεῖ ποσὸν ἀμεταβλήτου ἐστέρος, ὅπερ εἶναι τὸ αὐτὸ ὅπως ἴσως καὶ ἂν φθάσωμεν εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας, ἔστω καὶ ἂν π. χ. ἡ ἀφετηρία μας εἶναι ἡ δεξιὰ πλευρὰ τῆς ἀντιδράσεως δηλ. τὸ ὀξικὸν ὀξὺ καὶ ἡ αἰθυλικὴ ἀλκοόλη. Ἐὰν χαρακτηρίσωμεν τὰς συγκεντρώσεις¹ τῶν ἐνώσεων, εἰς τὸ ἡρεμῆσαν μίγμα, διὰ τῶν συμβόλων c_1, c_2, c_3, c_4 , τότε θὰ ἰσχύη ἡ σχέσις :

$$\frac{c_1 c_2}{c_3 c_4} = K \quad (33)$$

ἐνθα K εἶναι σταθερὸν καὶ ἐξαρτᾶται οὐχὶ πλέον ἐκ τῆς τυχούσης περισεείας τῆς μιᾶς ἢ τῆς ἄλλης τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν, ἀλλὰ μόνον ἐκ τῆς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως. Θὰ ὀνομάσωμεν τὸ K , σταθερὰν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας.

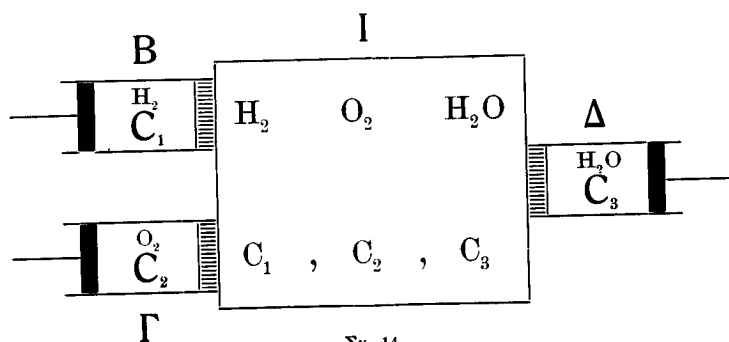
Ἡ σχέσις (33), ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, εὐρεθεῖσα τὸ πρῶτον ὑπὸ τῶν Guldberg καὶ Waage κατὰ τὰς ἐρεῦνας αὐτῶν ἐπὶ τῆς θερμοκῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ PCl₅, ἔχει γενικωτάτην ἰσχὺν καὶ ἀποτελεῖ, ὡς θέλομεν ἀμέσως δεῖξει, ἀναγκαίαν συνέπειαν τοῦ πρώτου ἀξιώματος τῆς Θερμοδυναμικῆς.

Φαντασθῶμεν μίγμα ὀξυγόνου καὶ ὕδρογόνου ἐν ὑψηλῇ θερμοκρασίᾳ εἰς κατάστασιν χημικῆς ἰσορροπίας μετὰ τοῦ ὕδατος, συμφώνως πρὸς τὴν ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν :



¹) Δυνάμεθα νὰ ὀρίσωμεν τὴν περιεκτικότητα μίγματος εἰς οὐσίαν τινα κατὰ διαφόρους τρόπους. Συγκέντρωσιν θὰ ὀνομάσωμεν τὸν ἀριθμὸν τῶν γραμμομολίων τῆς οὐσίας τῶν ὑπαρχόντων εἰς 1000 cm³ τοῦ διαλύματος.

Θὰ παραστήσωμεν διὰ τῶν συμβόλων c_1, c_2, c_3 , τὰς συγκεντρώσεις τοῦ H_2, O_2 καὶ H_2O (ἀέριον) εἰς κατάστασιν χημικῆς ἰσορροπίας, εὐρισκομένης ἐν τῷ κιβωτίῳ I (σχ. 14) τῷ ὀνομαζομένῳ κιβώτιον ἰσορροπίας ἢ κιβώτιον τοῦ van t'Hoff. Εἰς τὰ τρία παράπλευρα δοχεῖα B, Γ, Δ εὐρίσκονται H_2, O_2 καὶ H_2O εἰς τὰς τυχούσας συγκεντρώσεις C_1, C_2, C_3 . Ἐρωτῶμεν ποῖον εἶναι τὸ μέγιστον δυνατὸν μηχανικὸν ἔργον, ὅπερ παράγεται ὅταν, συμφώνως πρὸς τὸν τύπον (34), 2 γραμμομόρια H_2 τῆς συγκεντρώσεως C_1 ἐνωθῶσι μεθ' ἑνὸς γραμμομορίου O_2 τῆς συγκεντρώσεως C_2 πρὸς H_2O τῆς συγκεντρώσεως C_3 . Πρὸς εὐρεσιν τούτου φανταζόμεθα τὴν ἔνωσιν αὐτὴν διεξαγομένην ἰσοθέρμως καὶ ἀντι-



Σχ. 14.

Τὸ κιβώτιον ἰσορροπίας τοῦ van t'Hoff.

στρεπτῶς, χρησιμοποιοῦντες τὴν ἐν τῷ κιβωτίῳ κατάστασιν τῶν ἀερίων ὡς ἐνδιάμεσον βαθμίδα :

Δύο γραμμομόρια ὑδρογόνου μεταφέρονται ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστρεπτῶς διὰ κινήσεως τοῦ ἐμβόλου, ἀπὸ τοῦ κυβωτίου B εἰς τὸ κιβώτιον I. Τὸ παραγόμενον μηχανικὸν ἔργον θὰ ἰσοῦται μετὰ $2RT \ln \frac{C_1}{c_1}$. Ὁμοίως μεταφέρομεν 1 γραμμομόριον ὀξυγόνου ἀπὸ τοῦ δοχείου Γ εἰς τὸ κιβώτιον I, κερδίζοντες τὸ ἔργον $RT \ln \frac{C_2}{c_2}$. Ἐν τῷ κιβωτίῳ I ἐπέρχεται ἔνωσις αὐτῶν πρὸς δύο H_2O , τὰ ὅποια ὅμως μεταφέρομεν ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστρεπτῶς εὐθὺς μετὰ τὸν σχηματισμὸν των εἰς τὸ δοχεῖον Δ, καταβάλλοντες τὸ ἔργον $-2RT \ln \frac{C_3}{c_3}$ οὕτως, ὥστε αἱ συγκεντρώσεις τοῦ κιβωτίου τῆς ἰσορροπίας νὰ παραμείνωσι ἀμετάβλητοι. Τὸ συνολικῶς παραχθὲν μηχανικὸν ἔργον θὰ παρίσταται διὰ τοῦ ἀλγεβρικοῦ ἀθροίσματος αὐτῶν δηλ. :

$$A = 2RT \ln \frac{C_1}{c_1} + RT \ln \frac{C_2}{c_2} - 2RT \ln \frac{C_3}{c_3}$$

ὅπερ διασκευαζόμενον μετατρέπεται εἰς τὴν ἐξίσωσιν :

$$A = RT \ln \frac{C_1^2 C_2}{C_3^2} - RT \ln \frac{c_1^2 c_2}{c_3^2} \quad (35)$$

Τὸ κατὰ τὴν ἔνωσιν τοῦ H_2 καὶ O_2 πρὸς H_2O παραγόμενον μηχανικὸν ἔργον παρίσταται, κατ' ἀκολουθίαν, διὰ δύο ὄρων ἐκ τῶν ὁποίων ὁ πρῶτος περιέχει τὰς τυχούσας συγκεντρώσεις τῆς ἀφειρησίας καὶ τοῦ τέρατος, ὁ δὲ δευτέρος τὰς συγκεντρώσεις τῆς καταστάσεως τῆς ἰσορροπίας. Ἡ κατάσταση ὅμως τῆς ἰσορροπίας, τοῦτέστιν αἱ συγκεντρώσεις ἐν τῷ κιβωτίῳ I δὲν διατηράσθην ἐὰν ἐκ τῆς παραγωγῆς τοῦ ἔργου A ἄρα τὸ ἔργον A πρέπει νὰ εἶναι ἀνεξάρτητον τοῦ δευτέρου ὄρου τῆς ἐξισώσεως (35), ὅπερ εἶναι μόνον δυνατόν, ὅταν $RT \ln \frac{C_1^2 C_2}{C_3^2}$ εἶναι σταθερόν. Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι καὶ ἡ ἔκφρασις $\frac{C_1^2 C_2}{C_3^2}$ θὰ εἶναι σταθερά, τοῦτέστιν :

$$\frac{C_1^2 C_2}{C_3^2} = \text{σταθερόν} \quad (36)$$

Ἡ σχέση (36) δὲν εἶναι ἄλλο τι εἰμὴ ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, προκύψας ἀναγκαιῶς ἐκ τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ αξιώματος. Ἀργότερον, εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς κινητικῆς τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, θέλομεν γνωρίσει μίαν παραστατικωτέραν παραγωγὴν αὐτοῦ, στηριζομένην ἐπὶ τῆς κινητικῆς θεωρίας τῶν ἀερίων.

§ 17. Τὸ μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας.

Ἡ ἔννοια τῆς χημικῆς συγγενείας ὑπέστη πολλὰς μεταβολὰς καὶ περιπετείας διὰ μέσου τῶν αἰώνων. Οἱ ἀλχημισταί, βασιζόμενοι ἐπὶ παλαιότερων ἑλληνικῶν θεωριῶν, ὁμίλουν περὶ τῆς ἀγάπης καὶ ἔχθρας τῶν στοιχείων, ἵνα χαρακτηρίσωσι τὴν ἐκλεκτικὴν τάσιν αὐτῶν πρὸς ἔνωσιν. Ἀργότερον ἐπεχειρήθη νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὴν ταχύτητα, μεθ' ἧς ἐνοῦνται δύο στοιχεῖα, ἢ ἡ σημασία τοῦ μέτρου τῆς χημικῆς αὐτῶν συγγενείας, τοῦτέστι τῆς δυνάμεως μεθ' ἧς ταῦτα συγκρατοῦνται ἐν τῇ ἐνώσει των. Ἡ σκέψις αὕτη ἀποδεικνύεται ἀμέσως ὡς ἐσφαλμένη, θεωρουμένη ἐκ τῶν ὅσων ἐλέχθη περὶ χημικῆς ἰσορροπίας καὶ τῆς ταχύτητος μεθ' ἧς αὕτη ἀποκαθίσταται, διότι αἱ ταχύτητες ἀντιδράσεων ἐξαρτῶνται πολὺ ἐκ τῶν χημικῶν ἐμποδίων καὶ τριβῶν δηλ. ἐκ τῆς τυχαίας παρουσίας καταλυτῶν ἢ ἀντικαταλυτῶν.

Ὁ Thomson (1854) καὶ ὁ Berthelot (1867) διέβλεψαν πρῶτοι, ὅτι τὸ μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας ὀφείλει νὰ ἔχη τὴν διάστασιν ἐνεργείας. Ἐνόμισαν ὅμως, ὅτι ὁ τόνος τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως δηλ. τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος, ὅπερ παράγει ἢ ἀντίδρασις ὅταν δὲν παραχθῇ μηχανικὸν ἔργον, τοῦτέστιν ἢ μεταβολὴ τῆς ὀλικῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος, χαρακτηρίζει τὴν χημικὴν συγγένειαν τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν. Κατὰ τὴν ὀνομαζομένην ἀρχὴν τοῦ Berthelot, ἣτις ἐπὶ πολλὰς δεκαετηρίδας ἐκυρίαρχησεν ἐν τῇ Θερμοχημείᾳ, πᾶσα χημικὴ ἀντίδρασις ἄγει πρὸς σχηματισμὸν ἐκείνης τῆς ἐνώσεως, ἣτις συνοδεύεται ὑπὸ ἐκλύσεως τοῦ μεγίστου ποσοῦ θερμότητος. Συμφῶνως πρὸς τὴν ἀρχὴν αὐτὴν θὰ ἔπρεπε νὰ ὑπάρχωσι μόνον ἐξωθερμικαὶ ἀντιδράσεις, οὐχὶ δὲ ἐνδοθερμικαί, διότι αὗται θὰ ἀντιστοίχουν πρὸς ἀρνητικὴν, οὕτως εἰπεῖν, χημικὴν συγγένειαν. Ἡ ἀρχὴ αὕτη παραβλέπει ἐπίσης τελείως τὴν ὑπαρξίν ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων, αἵτινες καταλήγουν εἰς μίαν κατάστασιν ἰσορροπίας καὶ αἱ ὁποῖαι ἀναγκαστικῶς συνίστανται ἐκ μιᾶς ἐξωθερμικῆς καὶ τῆς ἀντιθέτου ἐνδοθερμικῆς ἀντιδράσεως.

Ἡ ἐπὶ μακρὸν χρόνον ἐπικράτησις τῆς ἀρχῆς τοῦ Berthelot ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι εἰς τὴν ἐποχὴν ἐκείνην ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀμφιδρόμων ἢ καὶ ἐνδοθερμικῶν ἀντιδράσεων ἦτο πολὺ μικρὸς.

Τέλος ὁ van't Hoff (1883) ἀνεγνώρισεν, ὅτι ὡς πραγματικὸν μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας πρέπει νὰ θεωρηθῇ οὐχὶ ἢ μεταβολὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν, ἀλλὰ τὸ μέγιστον δυνατὸν ἔργον, ὅπερ αὕτη δύναται νὰ ἀποδώσῃ, ἢ ὅπερ τὸ αὐτό, ἢ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας τοῦ ἀντιδρωσῶντος μίγματος.

Τὸ μέγιστον δυνατὸν μηχανικὸν ἔργον παράγεται ὅμως, ὅταν ἡ ἀντίδρασις χωρὶ ἰσοθέρως καὶ ἀντιστροπῶς. Ἄρα πρέπει τὸ εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον διὰ μίαν ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν ὑπολογισθὲν ἔργον A νὰ παριστᾷ, κατὰ τὸν van't Hoff, τὴν μαθηματικὴν ἔκφρασιν τῆς χημικῆς συγγενείας, δηλ. :

$$\text{Χημικὴ συγγένεια} = A = RT \ln \frac{C_1^2 C_2}{C_3} - RT \ln \frac{c_1^2 c_2}{c_3} \quad (37)$$

Ἡ διερεύνησις τῆς ἐξίσωσως (37) δεικνύει, ὅτι αὕτη πράγματι ἐκφράζει μετ' ἀκριβείας ὅλα τὰ χαρακτηριστικὰ τῆς ἐννοίας τῆς χημικῆς συγγενείας. Ἡ ἀριθμικὴ αὐτῆς τιμὴ ἐξαρτᾶται οὕτω ἐκ τῶν συγκεντρώσεων τῆς ἀφετηρίας τῆς ἀντιδράσεως, τοῦτέστιν ἐκ τοῦ λόγου $\frac{C_1^2 C_2}{C_3}$. Ἐὰν οὗτος εἶναι

μεγαλύτερος τοῦ λόγου τῶν συγκεντρώσεων εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας $\frac{c_1^2 c_2}{c_3}$ τότε ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ μετ' ἀποδόσεως μηχανικοῦ ἔργου, ὅπερ εἶναι

τόσον μεγαλύτερον ὅσον περισσότερον δίστανται αἱ ἀρχικαὶ συγκεντρώσεις ἀπὸ τὰς συγκεντρώσεις τῆς θέσεως τῆς ἰσορροπίας. Ὄταν ἀντιθέτως ὁ πρῶτος ὅρος τῆς ἐξίσωσως (37) εἶναι μικρότερος τοῦ δευτέρου, τοῦτο δὲ συμβαίνει ὅταν ἡ ἀρχικὴ συγκεντρωσις τοῦ ὕδατος C_3 εἶναι μεγάλη, τότε τὸ ἔργον εἶναι ἀρνητικὸν δηλ. διὰ νὰ πραγματοποιηθῇ ἢ ἀποκατάσις τῆς ἰσορροπίας ἀπαιτεῖται προσφορὰ μηχανικοῦ ἔργου. Τέλος, ὅταν αἱ συγκεντρώσεις εἶναι αἱ αὐταὶ μετὰ τὰς συγκεντρώσεις τῆς καταστάσεως τῆς ἰσορροπίας, δηλαδή ὅταν τὸ σύστημα ἤρεμῃ τότε ἡ χημικὴ συγγένεια εἶναι ἴση πρὸς τὸ μηδέν. Ὡστε ἡ χημικὴ συγγένεια ἀλλοιοῦται συνεχῶς κατὰ τὴν πορείαν τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως καὶ μηδενίζεται, ὅταν αὕτη παύσῃ, ὅταν δηλ. ἀποκατασταθῇ ἡ χημικὴ ἰσορροπία.

Ἐκ τῶν συλλογισμῶν αὐτῶν πορίζομεθα ἓνα σύντομον καὶ αὐστηρὸν χαρακτηρισμὸν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας. Ἀφοῦ εἰς τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας τὸ ἀντιδρὸν σύστημα οὔτε παράγει οὔτε δέχεται μηχανικὸν ἔργον πρέπει τὸ διαφορικὸν αὐτοῦ νὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν. ἦτοι ἡ ἐξίσωσις :

$$dA = 0 \quad (38)$$

πρέπει νὰ χαρακτηρίσῃ τὴν χημικὴν ἰσορροπίαν. Ἀντὶ τοῦ μηχανικοῦ ἔργου δυνάμεθα νὰ ὀμιλήσωμεν καὶ περὶ τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας F τοῦ συστήματος, ὡς θὰ ἴδωμεν κατὰ τὴν διερεύνησιν τῆς ἐξίσωσως τῶν Gibbs – Helmholtz, ὥστε νὰ ἰσχύῃ ὡς ἀναγκαῖος καὶ ἐπαρκῆς ὅρος διὰ τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας ἡ ἐξίσωσις :

$$dF = 0 \quad (39)$$

Ἄλλὰ καὶ τῇ βοηθείᾳ τῆς ἐντροπίας S (βλέπ. § 19) εἶναι δυνατόν νὰ χαρακτηρίσωμεν πλήρως τὴν χημικὴν ἰσορροπίαν καὶ δὴ διὰ τῆς σχέσεως

$$dS = 0 \quad (40)$$

διότι, ὡς θέλει δειχθῇ ἀργότερον, ἡ ἐντροπία συστήματός τινος δὲν μεταβάλλεται κατὰ τὰς ἰσοθέρμους καὶ ἀντιστροπῆς μεταβολὰς αὐτοῦ, τὰς ὁποίας ὅμως δυνάμεθα νὰ ἀντιληφθῶμεν ὡς μίαν συνεχῆ σειρὰν διαδοχικῶν καταστάσεων ἰσορροπίας (βλ. σελ. 31)

Παραδεχόμενοι ὅτι αἱ συγκεντρώσεις τῆς ἀφετηρίας εἶναι ἴσαι πρὸς τὴν μονάδα καὶ ἀντικαθιστῶντες τὸν λόγον $\frac{C_1^2 C_2}{C_3}$ διὰ τοῦ K , ἀπλοποιούμεν τὴν ἐξίσωσιν (37), λαμβάνουσαν τὴν μορφήν :

$$A = - RT \ln \frac{C_1^2 C_2}{C_3}$$

καὶ

$$A = - RT \ln K. \quad (41)$$

Ἐξ αὐτῆς ἐμφαίνεται ἡ σχέση μεταξὺ τοῦ μηχανικοῦ ἔργου, ὅπερ παράγει ἡ ἀντίδρασις καὶ τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς ἰσορροπίας πρὸς τὴν ὁποίαν αὕτη τείνει.

Ἐὰν συνδυάσωμεν τὴν ἐξίσωσιν (5) τοῦ πρώτου ἀξιώματος

$$U = A - Q$$

μὲ τὴν ἐξίσωσιν (26) τοῦ S. Carnot

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q}{T}$$

παράγομεν τὴν μαθηματικὴν διατύπωσιν καὶ τῶν δύο ἀξιωμάτων,

$$U = A - T \frac{dA}{dT} \quad (42)$$

τὴν λεγομένην ἐξίσωσιν τῶν Gibbs - Helmholtz. Δι' αὐτῆς ἐμφανίζεται ἡ ὅλικη ἐσωτερικὴ ἐνέργεια διηρημένη εἰς δύο μορφὰς ἐνεργείας, τὸ A, ὅπερ ὀνομάζομεν ἐλευθέραν ἐνέργειαν, διότι εἶναι καθ' ὅλοκληρίαν μετατρέπτῃ εἰς ἔργον, καὶ τὸ $T \frac{dA}{dT}$ τὴν δεσμευμένην ἐνέργειαν, διότι

αὕτη παραμένει οὕτως εἰπεῖν ἐγκλεισμένη ἐν τῷ συστήματι, μὴ δυναμένη νὰ μετατραπῇ εἰς μηχανικὸν ἔργον.

Ἡ ἐξίσωσις (42) τῶν Gibbs - Helmholtz συνοψίζουσα καὶ τὰ δύο ἀξιώματα τῆς Θερμοδυναμικῆς τυγχάνει πλείστων ἐφαρμογῶν. Τῇ βοηθείᾳ αὐτῆς θέλομεν κατανοῆσαι τὴν διαφορὰν μεταξὺ τῆς παλαιότερας ἀρχῆς τοῦ Berthelot καὶ τοῦ μέτρου τῆς χημικῆς συγγενείας κατὰ τὸν van t' Hoff. Κατὰ τὸν Berthelot ἔπρεπε τὸ U τῆς ἀντιδράσεως νὰ μετῶ τὴν χημικὴν συγγένειαν, ἐνῶ πράγματι αὕτη παρίσταται διὰ τοῦ A. Τὸ U ἐξισοῦται πρὸς τὸ A εἰς δύο

μόνον περιπτώσεις, ὅταν $\frac{dA}{dT} = 0$ καὶ ὅταν $T = 0$.

Πράγματι, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῆς πορείας τῶν καμπυλῶν τοῦ σχημ. (15) αἱ τιμαὶ τοῦ τόνου τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως U ταυτίζονται μὲ τὰς τιμὰς τοῦ μεγίστου μηχανικοῦ ἔργου A, ἐφ' ὅσον ἡ θερμοκρασία τείνει πρὸς τὸ μηδέν. Εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν θὰ ὑπῆρχον μόνον μονόδρομοι, ἐξωθερμικαὶ ἀντιδράσεις. Τοῦτο συμφωνεῖ μὲ τὴν παρατήρησιν, ὅτι ἐξωθερμικαὶ ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν κατὰ προτίμησιν εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας ἐνῶ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας συναντῶμεν συνήθως ἐνδοθερμικάς.

Αἱ σχέσεις αὗται μεταξὺ ἐσωτερικῆς ἐνεργείας U, μηχανικοῦ ἔργου A καὶ τοῦ θερμοικοῦ αὐτοῦ συντελεστοῦ $\frac{dA}{dT}$ καθίστανται παραστατικώτεροι

διὰ τοῦ κάτωθι παραδείγματος.

Ἡ ἐξώθερμος ἀντίδρασις τῆς ἐκτοπίσεως τοῦ χαλκοῦ ἐκ τοῦ θειικοῦ χαλκοῦ διὰ ψευδαργύρου (σελ. 19) δύναται νὰ χρησιμεύσῃ πρὸς κατασκευὴν γαλβανικοῦ στοιχείου ὅπερ εἶναι χημικὸν σύστημα ἀντιδρὸν κατὰ τρόπον ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρέπτον.

Τὸ ἠλεκτρικὸν ἔργον, τὸ ὁποῖον κερδίζομεν ὅταν τοῦτο λειτουργῇ ἦτοι τὸ γινόμενον τῆς ἠλεκτρογενετικῆς αὐτοῦ δυνάμεως E ἐπὶ τὸ διαρεῦσαν ποσὸν ἠλεκτρικῆς nF (F = Faraday), παριστᾷ τὴν χημικὴν συγγένειαν τῶν ἀντιδρῶντων στοιχείων. Ἐφ' ὅσον οἱ πόλοι τοῦ στοιχείου δὲν εἶναι συνδεδεμένοι διὰ μεταλλικοῦ ἀγωγοῦ, τότε τὸ χημικὸν σύστημα εὐρίσκεται ἐν φαινομενικῇ καταστάσει ἰσορροπίας· ἡ ἐξωτερικὴ μεγάλη ἀντίστασις παριστᾷ, εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτήν, τὰς «χημικάς» τριβάς, αἵτινες ἐμποδίζουν τὸ σύστημα νὰ φθάσῃ μετ' αἰσθητῆς ταχύτητος εἰς τὴν πραγματικὴν του ἰσορροπίαν. Βραχυκυκλώνοντες αὐτὸ διὰ μιᾶς μεταβλητῆς ἀντιστάσεως κανονίζομεν δι' αὐτῆς κατὰ βούλησιν τὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος, ὅπερ διαρρέει τὸν ἀγωγὸν καὶ οὕτω τὴν ταχύτητα τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, αἵτινες προκαλοῦν τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα.

Ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις E τοῦ θεωρουμένου στοιχείου (Daniell) ἀνέρχεται εἰς 1,093 Volt. Ἐξ αὐτῆς ὑπολογίζεται τὸ ἠλεκτρικὸν ἔργον εἰς

$$A = EnF \quad 0,2389 = 1,093 \cdot 2.96500 \cdot 0,2389 = 50400 \text{ θερμ.}$$

Κατὰ τὴν ἐξίσωσιν τῶν Gibbs - Helmholtz πρέπει ἡ διαφορὰ τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως U (55.200 θερμ.) ἀπὸ τὸ μηχανικὸν ἔργον A (50.400 θερμ.) νὰ ἰσοῦται μὲ τὸν θερμοικὸν συντελεστὴν τοῦ ἔργου ἐπὶ τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν ἦτοι:

$$A - U = 50400 - 55.200 = T \frac{dA}{dT} = -4800 \text{ θερμ.}$$

Ἡ μεταβολὴ αὕτη μετατρέπομένη εἰς μεταβολὴν ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως ἀντιστοιχεῖ εἰς μίαν ἐλάττωσιν τοῦ δυναμικοῦ τοῦ στοιχείου κατὰ 0,00036 Volt δι' ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ ἓνα βαθμὸν. Πράγματι, πειραματικῶς εὐρίσκομεν, ὅτι τὸ δυναμικὸν τοῦ στοιχείου Daniell ἐλαττοῦται αἰξανομένης τῆς θερμοκρασίας καὶ δὴ κατὰ 0,00043 Volt, κατὰ βαθμὸν. Ἐκ τοῦ ὅλικου ποσοῦ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας δηλ. ἐκ τῶν 55.200 θερμ, μετατρέπονται εἰς μηχανικὸν ἔργον 50.400 θερμ., ἐνῶ αἱ ὑπόλοιποι 4800 ἐμφανίζονται ὡς θερμότης. Τὸ στοιχεῖον Daniell ἐργάζεται, κατ' ἀκολουθίαν ὑπὸ ἔκλυσιν θερμοότητος.

Ἐπιπλέον ὅμως στοιχεῖα τῶν ὁποίων τὸ $\frac{dA}{dT}$ ἢ $\frac{dE}{dT}$ εἶναι μηδέν, δηλ.

τὸ δυναμικὸν αὐτῶν εἶναι σταθερόν, ἀνεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας. Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ μετατρέπουν ὁλόκληρον τὸν τόνον τῆς ἀντιδράσεως εἰς ἠλεκτρικὸν ἔργον, διότι ὅταν $\frac{dA}{dT} = 0$ τότε :

$$A = U$$

Τέλος, δύνανται νὰ ἐπινοηθῶσι γαλβανικὰ στοιχεῖα τῶν ὁποίων τὸ δυναμικὸν αὐξάνει, αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας δηλ. τῶν ὁποίων τὸ $\frac{dE}{dT} > 0$. Τότε θὰ ἰσχύη $A > U$, ὅπερ σημαίνει, ὅτι τὸ στοιχεῖον ἐργάζεται

ὑπὸ ψῦξιν, ἀπορροφῶν θερμότητα ἐκ τοῦ περιβάλλοντος.

Ἡ πρακτικὴ σημασία τῶν ἀνωτέρω συλλογισμῶν θέλει γίνεи καταφανῆς εἰς τὰς ἐφαρμογὰς αὐτῶν ἐν τῇ Ἡλεκτροχημίᾳ.

§ 18. Ὁ θερμοκὸς συντελεστὴς τῆς σταθερᾶς τῆς ἰσορροπίας.

Ἡ ἀρχὴ τοῦ Le Chatelier.

Χρησιμοποιοῦντες τὴν ἐξίσωσιν τῶν Gibbs – Helmholtz ὡς ἀφετηρίαν θὰ ἐξετάσωμεν πῶς ἢ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας K , τουτέστιν ἢ χημικὴ σύνθεσις ἑνὸς μίγματος, μεταβάλλεται ἀλλοιουμένης τῆς θερμοκρασίας.

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν (42) ἀντικαθιστῶμεν τὰ σύμβολα U , A καὶ $T \frac{dA}{dT}$

διὰ τῶν ἐκφράσεων τῶν ἀναφερομένων εἰς τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν. Τὸ μὲν U εἶναι ὁ τόνος τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, τὸ δὲ A εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὸν φυσικὸν λογάριθμον τῆς σταθερᾶς τῆς ἰσορροπίας K . Πρὸς εὑρεσιν τῆς τιμῆς τοῦ θερμοκὸς συντελεστοῦ τοῦ ἔργου $\frac{dA}{dT}$ διαφορίζομεν τὴν

ἐξίσωσιν (41) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν καὶ ἔχομεν,

$$\frac{dA}{dT} = - \left(RT \frac{d \ln K}{dT} + R \ln K \right)$$

καὶ

$$T \frac{dA}{dT} = - \left(RT^2 \frac{d \ln K}{dT} + RT \ln K \right)$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν τῶν Gibbs – Helmholtz τὰς τιμὰς αὐτάς, ἔχομεν :

$$U = - RT \ln K + RT^2 \frac{d \ln K}{dT} + RT \ln K$$

$$U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

καὶ ἐξ αὐτῆς

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2} \quad (43)$$

Ἡ παραχθεῖσα ἐξίσωσις (43), ὀνομαζομένη καὶ ἐξίσωσις τῶν ἰσοχώρων ἀντιδράσεων τοῦ Nernst, ἐπιτρέπει νὰ προβλέψωμεν τὴν κατεύθυνσιν τῆς μεταβολῆς τῆς θέσεως τῆς ἰσορροπίας μεταλαβομένης τῆς θερμοκρασίας.

Ὁ θερμοκὸς συντελεστὴς $\frac{d \ln K}{dT}$ εἶναι θετικὸς, δηλαδή τὸ K ¹⁾ αὐξάνει

αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, τῆς ἰσορροπίας μετατοπιζομένης ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερὰ (βλέπε ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν σελ. 53 καὶ 62), ὅταν ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως U εἶναι θετικὸς, τουτέστιν ὅταν ἢ ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ ἀντιδράσις εἶναι ἐξώθερος. Ἀντιθέτως, ἢ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας K ἐλαττοῦται, ὅταν τὸ U εἶναι ἀρνητικὸν δηλ. ἢ ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ ἀντιδράσις εἶναι ἐνδοθερμική. Ἐξ αὐτῶν συνάγεται τὸ συμπέρασμα, ὅτι ἢ μὲν αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας εὐνοεῖ τὰς ἐνδοθερμικὰς ἀντιδράσεις, ἢ δὲ ταπεινώσις τὰς ἐξώθερμικὰς. Δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας μετατοπίζομεν τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας πρὸς ἐκείνην τὴν κατεύθυνσιν ἣτις καταναλίσκει θερμότητα, διὰ δὲ ταπεινώσεως αὐτῆς πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ἣτις ἐκλύει θερμότητα.

Τὴν ὀρθομιστικὴν αὐτὴν δυναμικότητα ὄλων ἐν γένει τῶν ἰσορροποῦντων μιγμάτων δυνάμεθα νὰ ἀντιληφθῶμεν καὶ ὡς ἄμυναν αὐτῶν ἐναντίον ἐξωτερικῶν ἐπεμβάσεων. Εἰς τὴν ὑφ' ἡμῶν ἐπιχειρουμένην αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας διὰ προσφορᾶς θερμότητος τὸ σύστημα ἀπαντᾷ μὲ ἀπορρόφησιν τῆς θερμότητος αὐτῆς, κινητοποιῶν ἀντιδράσεις αἰτινες καταναλίσκουν θερμότητα. Ἀντιθέτως, ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ ἐλαττώσωμεν τὴν θερμοκρασίαν αὐτοῦ δι' ἀπαγωγῆς θερμότητος, τότε τὸ σύστημα ἀντιδρᾷ εἰς τὴν ἐπιχειρουμένην ψῦξιν διὰ χημικῶν ἀλλοιώσεων αἰτινες ἐκλύουν θερμότητα. Καὶ καὶ μὲν ἐπιτυγχάνομεν τελικῶς αὔξησιν ἢ ἐλάττωσιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ μίγματος, ἀλλὰ αἱ αὐξομειώσεις αὐταὶ εἶναι μικρότεροι ἐκείνων αἰτινες θὰ παρετηροῦντο, ἐὰν τὸ σύστημα δὲν εἶχε τὴν ἰκανότητα μετατοπίσεως τῆς θέσεως τῆς ἰσορροπίας αὐτοῦ. Ἡ ἰκανότης αὕτη ἀντιδράσεως εἰς ἐξωτερικὰς ἐπεμβάσεις δὲν περιορίζεται μόνον εἰς τὴν θερμοκρασίαν, ἀλλ' ὑφίσταται δι' ὅλας ἐν γένει τὰς ἀλλοιώσεις τῶν μεταβλη-

¹⁾ Τὸ K ἐκφράζει κατὰ συνθήκην τὸν λόγον τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῆς ἀριστερᾶς πλευρᾶς τῆς ἀντιδράσεως πρὸς τὸ γινόμενον τῶν συγκεντρώσεων τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς.

των και δι' όλα ανεξαιρέτως τα συστήματα. Ἡ ὄρχη ἢ ἐκφράζουσα τὴν φυγὴν αὐτὴν πρὸ τῆς βίας, ὀνομαζομένη ἀρχὴ τοῦ Le Chatelier, διατυπῶται ὡς ἑξῆς:

Ἐὰν εἰς σύστημά τι εὐρισκόμενον ἐν καταστάσει ἰσορροπίας προσπαθῆσωμεν νὰ ἐπιβάλωμεν νέους ὄρους θερμοκρασίας καὶ πίεσεως, τότε τὸ σύστημα μετατοπίζει τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας αὐτοῦ πρὸς ἐκείνην τὴν φορὰν, ἥτις κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ἀντισταθμίζει τὴν ἔξωθι ἑξασκουμένην βίαν.

Παραδείγματα τελείας ἀντισταθμίσεως τῶν ἑξωτερικῶς ἐπιβαλλομένων ὄρων ἀποτελοῦν ὅλα τὰ διφασικά συστήματα τοῦ αὐτοῦ συστατικοῦ ἐν θερμοκῆ ἰσορροπία, ὡς πάγος καὶ ὕδωρ ἢ ὕδωρ καὶ ἀτμοὶ ὕδατος. Ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν εἰς τὸ σύστημα ὕδωρ-ἀτμοί, νὰ μεταβάλωμεν τὴν πίεσιν διὰ συμπίεσεως τῶν ἀτμῶν δὲν θέλομεν ἐπιτύχει τοῦτο, διότι τὸ σύστημα ἀπαντᾷ εἰς τὴν ἑξασκουμένην βίαν διὰ συμπυκνώσεως μέρους τῆς ἀερίου αὐτοῦ φάσεως οὕτως, ὥστε τελικῶς ἢ πίεσις νὰ μείνῃ ἀμετάβλητος. Καθ' ὅμοιον τρόπον τὸ σύστημα πάγος-ὕδωρ ἀντιδρᾷ εἰς ἐπιχειρουμένην αὐξῆσιν τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ διὰ τήξεως τῆς στερεᾶς του φάσεως, ἢ ὁποία τήξις ἀπορροφᾷ ὀλόκληρον τὸ προσφερόμενον ποσὸν θερμότητος ὑπὸ μορφὴν τῆς λαμβανούσης θερμότητος τήξεως. Ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν ἀντιθέτως ψῦξιν τοῦ συστήματος δι' ἀπαγωγῆς θερμότητος, τότε τὸ σύστημα ἀπαντᾷ διὰ μετατροπῆς τῆς ὑγρᾶς του φάσεως εἰς στερεάν, ἢ ὁποία μετατροπὴ συνοδεύεται ἀπὸ ἔκλυσιν θερμότητος, τῆς λεγομένης θερμότητος κρυσταλλώσεως.

Ἡ πρακτικὴ σημασία τῆς ἀρχῆς τοῦ Le Chatelier διὰ τὴν Χημείαν ἔγκειται εἰς τὴν δυνατότητα καθοδηγήσεως τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων δι' ἔκλογῆς τοιούτων ἑξωτερικῶν συνθηκῶν, ὥστε ἢ ἀπόδοσις εἰς ἐπιθυμητὰ προϊόντα νὰ εἶναι ἢ μεγίστη δυνατή. Ἡ σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας ἐξ ἀζώτου καὶ ὑδρογόνου, κατὰ τοὺς Haber-Bosch, θέλει χρησιμεύσει ὡς παράδειγμα.

Ἡ ἀμφίδρομος ἀντίδρασις:



εἶναι ἑξωθερμικὴ εἰς τὴν ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ κατεύθυνσιν δηλ. εἰς τὴν κατεύθυνσιν συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας. Ἀφ' ἑτέρου ἢ σύνθεσις συνοδεύεται ὑπὸ ἐλαττώσεως τοῦ ὄγκου τοῦ μίγματος κατὰ τὸ ἥμισυ. Ἐφαρμόζοντες τοὺς ἀνωτέρω συλλογισμούς, βασιζομένους ἐπὶ τῆς ἀρχῆς τοῦ Le Chatelier, συνάγομεν, ὅτι διὰ ταπεινώσεως τῆς θερμοκρασίας καὶ αὐξήσεως τῆς πίεσεως εὐνοοῦμεν τὸν σχηματισμὸν τῆς ἀμμωνίας, μετατοπίζοντες τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ. Εἰς τὸ ἀπόλυτον μὴδὲν θὰ ἐπήρχετο τελεία ἔνωσις τοῦ ἀζώτου καὶ ὑδρογόνου,

διότι ἡ ἐνδοθερμικὴ ἀποσύνθεσις δὲν εἶναι κἂν δυνατή, ἀφοῦ εἰς τὸ ἀπόλυτον μὴδὲν μόνον ἑξωθερμικαὶ ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν. Δυστυχῶς, δὲν δυνάμεθα ἀτιμωρητῆ νὰ ταπεινώσωμεν τὴν θερμοκρασίαν ἀντιδρώντος μίγματος, διότι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἐλαττοῦται ὀξυδαίως εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας οὕτως, ὥστε ἡ ἀποκατάστασις τῆς θέσεως τῆς ἰσορροπίας νὰ μὴν ἐπέρχηται ἐντὸς πρακτικῶς ὠφελίμου χρονικοῦ διαστήματος.

Οἱ Haber καὶ Bosch εὗρον, ὅτι διὰ προσθήκης ἐνὸς καταλύτου ἐπιταχύνεται ἡ ἀποκατάστασις τῆς ἰσορροπίας εἰς θερμοκρασίαν οὐχὶ τόσον ὑψηλὴν ὡς ἡ τῶν 300°, ἐνθα ἡ ἑξωθερμικὴ σύνθεσις εἶναι εἰσέτι αἰσθητή. Οὕτω ἐργαζόμενοι εἰς τὴν κατωτέραν δυνατὴν θερμοκρασίαν ὑπὸ πίεσιν 500 ἀτμοσφαιρῶν ἐπέτυχον βιομηχανικῶς συμφερούσας ἀποδόσεις ἀμμωνίας, λύσαντες τὸ οἰκονομολογικῶς σπουδαῖον πρόβλημα τῆς δεσμεύσεως τοῦ ἀζώτου τοῦ ἀέρος.

Δι' ὀλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως (43) μεταξὺ τῶν ὀρίων θερμοκρασίας T_2 καὶ T_1 , διὰ τὰ ὁποία δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν τὸν τόνον ἀντιδράσεως ὡς σταθερόν, καταλήγομεν εἰς τὴν σχέσιν:

$$\int_{K_1}^{K_2} \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{U}{RT^2}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{RT_1} - \frac{U}{RT_2}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (44)$$

Ἐπιλύοντες τὴν ἐξίσωσιν ὡς πρὸς τὸ U , εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ ὑπολογίσωμεν τὸν τόνον χημικῆς τινὸς ἀντιδράσεως ἐκ τῶν σταθερῶν τῆς ἰσορροπίας εἰς δύο διαφόρους θερμοκρασίας. Οὕτω ἀνάγομεν τὸν θερμομετρικῶς, ἴσως δυσχερῆ, προσδιορισμὸν τοῦ τόνου μιᾶς ἀντιδράσεως εἰς τὴν ἑξακρίβωσιν τῆς χημικῆς συνθέσεως τοῦ μίγματος εἰς δύο διαφόρους θερμοκρασίας.

Διὰ μεγαλυτέρας ὁμως περιοχᾶς θερμοκρασιῶν τὸ U δὲν δύναται νὰ θεωρηθῆ πλέον σταθερόν. Ἡ ἐξάρτησις του ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Kirchhoff, ἥτις συνδέει αὐτὴν μὲ τὴν διαφορὰν τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν καὶ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως:

$$U = \int_0^T (C_A - C_T) dT + U_0 \quad (45)$$

Εισάγοντες την συνάρτησιν αὐτὴν εἰς τὴν ἑξίσωσιν τῶν ἰσοχώρων ἀντιδράσεων, ἔχομεν :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\int_0^T (C_A - C_T) dT + U_0}{RT^2}$$

καὶ δι' ὀλοκληρώσεως :

$$\ln K = \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_A - C_T) dT + \int_0^T \frac{U_0}{RT^2} dT$$

$$\ln K = \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_A - C_T) dT - \frac{U_0}{RT} + C \quad (46)$$

ἐνθα C εἶναι ἡ σταθερὰ τῆς ὀλοκληρώσεως.

Ἡ παραχθεῖσα ἑξίσωσις παριστᾷ πλήρως τὴν πορείαν τῆς σταθερᾶς οἰασθήποτε χημικῆς ἰσορροπίας μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας. Πρὸς εὐρεσιν ὅμως τῆς τιμῆς αὐτῆς ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων μέχρι χαμηλοτάτων θερμοκρασιῶν, τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδὲν U_0 καὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ὀλοκληρώσεως C.

Τὸ τρίτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα ἢ τὸ θεώρημα τοῦ Nernst ὑποδεικνύει ἓνα τρόπον εὐρέσεως τῆς τιμῆς τῆς ἀγνώστου σταθερᾶς τῆς ὀλοκληρώσεως C. Τῇ βοηθείᾳ αὐτοῦ ἐπιτυγχάνεται ὁ πλήρης ὑπολογισμὸς τῆς θέσεως τῆς ἰσορροπίας εἰς ὅλας ἐν γένει τὰς θερμοκρασίας ὡς καὶ ὁ ὑπολογισμὸς τῆς μετ' αὐτῆς συνδεομένης ἐξαρτήσεως τῆς χημικῆς συγγενείας ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

§ 19. Περὶ ἐντροπίας. Ἡ θερμοδυναμικὴ κλίμαξ θερμοκρασίας.

Θὰ ἐξετάσωμεν μίαν ἄλλην ὑπὸ τοῦ Clausius εἰσαχθεῖσαν θερμοδυναμικὴν συνάρτησιν, ἣτις δὲν διακρίνεται μὲν διὰ μεγάλης παραστατικότητος, ἐπιτρέπει ὅμως μίαν ἀπλὴν διατύπωσιν τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος καὶ συσχετίζει αὐτὸ μὲ μεγέθη τῆς κινητικῆς θεωρίας, δίδουσα οὕτω μίαν μηχανικὴν εἰκόνα καὶ ἐρμηνείαν τοῦ μὴ ἀντιστρεπτοῦ τῶν περισσοτέρων φαινομένων.

Ἐὰν διαιρέσωμεν τὴν διαφορὰν τῆς ἑσωτερικῆς ἐνεργείας ἀπὸ τὴν ἐλευθέραν ἐνέργειαν διὰ τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας, παράγομεν συνάρτησιν τινὰ S, τὴν ὁποίαν θὰ ὀνομάσωμεν, συμφώνως μὲ τὴν πρότασιν τοῦ Clausius, ἐντροπίαν, ἦτοι :

$$S = \frac{U - A}{T} \quad (47)$$

Ὅπως τὰ σύμβολα U καὶ A εἶναι διαφορικά, καὶ μετροῦσι τὰς μεταβολὰς τῆς ὀλικῆς ἐνεργείας καὶ τῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας ἀλλοιουμένων συστημάτων, οὕτω καὶ τὸ σύμβολον S παριστᾷ τὴν διαφορὰν τῆς ἐντροπίας τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως ἀπὸ τὴν τελικὴν, ἦτοι: $S = S_1 - S_2$.

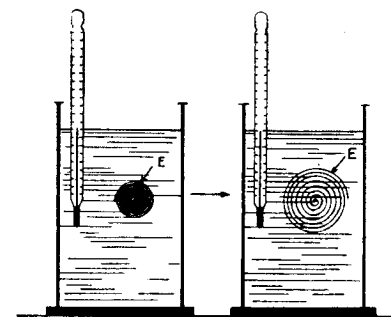
Ἡ ἐντροπία ἔχει τὴν διάστασιν θερμοχωρητικότητος, τοῦτέστιν θερμοτήτος διὰ θερμοκρασίας, ἀφοῦ διὰ συνδιασμοῦ τῆς ἑξισώσεως (47) μετὰ τῆς ἑξισώσεως (5) προκύπτει :

$$S = \frac{U - A}{T} = - \frac{Q}{T} \quad (48)$$

Τὴν ἐντροπίαν δυνάμεθα νὰ ἀντιληφθῶμεν καὶ ὡς τὸν ἀρνητικὸν θερμοκὸν συντελεστὴν τοῦ μηχανικοῦ ἔργου, τοῦτέστιν τῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας, ὡς δεικνύει ἡ συσχέτισις αὐτῆς μετὰ τῆς ἑξισώσεως τῶν Gibbs-Helmholtz.

$$S = \frac{U - A}{T} = - \frac{dA}{dT} \quad (49)$$

Ἡ χρησιμότης τῆς ἐντροπίας ἔγκειται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι αὕτη εἶναι τὸ μέτρον τῆς μὴ ἀντιστρεπτότητος ἑνὸς φαινομένου. Δι' αὐτῆς μετράται ἡ ὑποτίμησις τῆς ἀξίας τῆς ἐνεργείας ἀπὸ ἀπόψεως παραγωγῆς ὠφελίμου ἔργου, διότι αὕτη παριστᾷ τὸ μέρος τῆς ἐνεργείας, ὅπερ ἐτράπη πρὸς τὰ ἔσω τοῦ συστήματος δηλ. τὴν ἐνέργειαν ἣτις δὲν εἶναι πλέον πρακτικῶς διαθέσιμος. Ὅτι πράγματι ὁ λόγος τῆς θερμοτήτος Q διὰ τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας T, ἡ ὀνομαζομένη ἀνηγμένη θερμοτήτος $\frac{Q}{T}$ εἶναι τὸ



Σχ. 16.

μέτρον τῆς μὴ ἀντιστρεπτότητος φαινομένου τινος, θέλομεν δεῖξει διὰ τοῦ ἑξῆς παραδείγματος :

Φαντασθῶμεν ἐλατήριο τι E τεταμένον ἐντὸς θερμοστάτου ἀπείρου θερμοχωρητικότητος, οὗτινος ἡ θερμοκρασία εἶναι T_2 (Σχ. 16). Ἡ ἐνέργεια, ἣτις εἶναι ἐναποταμιευμένη ἐν τῷ ἐλατηρίῳ ὑπὸ μορφῆν ἐλαστικῆς, δυναμικῆς ἐνεργείας, δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ πρὸς παραγωγὴν μηχανικοῦ ἔργου κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν αὐτοῦ. Ἐὰν ὅμως ἡ διάταξις εἶναι τοι-

αύτη, ώστε η έκτόνωσις τοῦ ἐλατηρίου νὰ ἐπιφέρῃ ἄτακτον μόνον ἀνατάραξιν τοῦ ὕδατος τοῦ θερμοστάτου, τότε ἡ ἐνέργεια τοῦ ἐλατηρίου μετατρέπεται εἰς θερμότητα, μεταδιδόμενην εἰς τὸν θερμοστάτην.

Εἶναι προφανές ὅτι τότε τὸ φαινόμενον δὲν εἶναι ἀντιστρεπτόν, διότι οὐδέποτε ἡ εἰς τὸν θερμοστάτην ἀποδοθεῖσα θερμότης θέλει ἀφ' ἑαυτῆς ἐπανέλθει εἰς τὸ ἐλατήριον ἐπαναφέρον αὐτὸ εἰς τὴν ἀρχικὴν του τεταμένην κατάστασιν. Δυνάμεθα νὰ μετρήσωμεν τὴν ἐπελθοῦσαν ὑποτίμησιν αὐτὴν τῆς ἐνεργείας δηλ. τὴν ἐλάττωσιν τῆς ἰκανότητος τοῦ συστήματος πρὸς παραγωγὴν μηχανικοῦ ἔργου διὰ τοῦ ποσοῦ τῆς θερμότητος, ὅπερ ἀπερρόφησεν ὁ θερμοστάτης, θέτοντες αὐτὴν ἀνάλογον πρὸς τὸ Q . Ἡ θερμοκρασία ὅμως τοῦ θερμοστάτου ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὸ μέτρον τῆς μὴ ἀντιστρεπτότητος τοῦ φαινομένου, διότι ὅσον μικρότερα εἶναι ἡ θερμοκρασία τόσοσιν μεγαλύτερα εἶναι ἡ ὑποτίμησις τῆς ἀξίας τῆς ἐνεργείας. Περὶ τούτου εὐκόλως πείθεται τις, ἐὰν φαντασθῇ, ὅτι ἡ έκτόνωσις τοῦ ἐλατηρίου γίνεται ἐντὸς θερμοστάτου θερμοκρασίας T_1 , ὑψηλοτέρας τῆς πρώτης T_2 . Φανταζόμεθα, ὅτι ἡ έκτόνωσις τοῦ ἐλατηρίου γίνεται εἰς δύο βαθμίδας: 1) έκτόνωσις αὐτοῦ εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_1 καὶ 2) μεταφορὰ τοῦ ἐμφανισθέντος ποσοῦ θερμότητος Q ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας T_1 εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_2 . Ἐπειδὴ τὸ δεύτερον φαινόμενον τῆς μεταφορᾶς ποσοῦ θερμότητος ἀπὸ ὑψηλῆς εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν, συνδέεται μεθ' ὑποτιμήσεως τῆς ἀξίας τῆς ἐνεργείας, πρέπει ὁ βαθμὸς τῆς μὴ ἀντιστρεπτότητος τοῦ φαινομένου τῆς ἐκτονώσεως τοῦ ἐλατηρίου εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_2 νὰ εἶναι μεγαλύτερος τοῦ εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_1 . Ἄρα τὸ πηλίκον $\frac{Q}{\theta}$, ἐνθα θ εἶναι μία συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας, θὰ εἶναι τὸ μέτρον τῆς ἐλαττώσεως τῆς ἰκανότητος τοῦ συστήματος νὰ παραγάγῃ ἔργον καὶ δύναται νὰ τεθῇ ἴσον μετὰ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐντροπίας, ἥτοι $\Delta S = \frac{Q}{\theta}$.

Ὁ Kelvin ἐσκέφθη νὰ ὀρίσῃ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον μίαν θερμομετρικὴν κλίμακα, ἥτις θὰ ἦτο τελείως ἀνεξάρτητος παντὸς ὕλικου συστήματος. Ἡ κλίμαξ αὕτη ὠνομάσθη θερμοδυναμικὴ κλίμαξ θερμοκρασίας.

Κατωτέρω θέλομεν δεῖξει, ὅτι ἡ θερμοδυναμικὴ κλίμαξ συμπίπτει μετὰ τῆς κλίμακος τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου, τῆς λεγομένης ἀπολύτου κλίμακος, ὥστε νὰ δυνάμεθα νὰ θέσωμεν $\theta = T$ καὶ συνεπῶς,

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (50)$$

Πρὸς ἀπόδειξιν τῆς ταυτότητος τῶν δύο θερμομετρικῶν κλιμάκων, ἄς χρησιμεύσωμεν οἱ ἐξῆς συλλογισμοί. Ἐκ τῶν ὄσων μέχρι τοῦδε ἐλέ-

χθησαν ἐμφαίνεται, ὅτι θ καὶ T πρέπει νὰ ἀκολουθῶσι τοὺς αὐτοὺς ποιοτικούς νόμους. Π. χ. ἡ μεταβολὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας συστήματος τινος μεταβαλλομένου τοῦ ὄγκου ὑπὸ σταθερὸν θ καὶ T θὰ εἶναι ἡ αὐτή, ἥτοι:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$$

Διὰ τὸ ἰδανικὸν ἀέριον οἱ συντελεσταὶ αὐτοί, κατὰ τὸν ὀρισμὸν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου, θὰ ἰσοῦνται μετὰ τὸ μηδέν, ὥστε ἐκ τῆς γενικῆς ἐξισώσεως,

$$P = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta \quad \text{νὰ προκύπτῃ διὰ τὴν πίεσιν:}$$

$$P = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v.$$

Ἀηλαδὴ ἡ πίεσις εἶναι ἀνάλογος τῆς θερμοδυναμικῆς θερμοκρασίας θ . Ἐπειδὴ ὅμως ἡ πίεσις ἰδανικοῦ ἀερίου εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν T (ἐξίσωσις 3), πρέπει καὶ τὸ θ νὰ εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὸ T ἥτοι: $\theta = kT$. Διὰ τὴν πλήρη ταυτότητα τῶν δύο θερμοκρασιῶν ὑπολείπεται μόνον ὁ καθορισμὸς τοῦ συντελεστοῦ τῆς ἀναλογίας k . Ἐπειδὴ τὸ μέγεθος ἐνὸς βαθμοῦ εἶναι ζήτημα ἐκλογῆς, ἐκλέγομεν καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις τὴν αὐτὴν (ἐκατονταβάθμιον) κλίμακα οὕτως, ὥστε ὁ συντελεστὴς ἀναλογίας γίνεται ἴσος πρὸς τὴν μονάδα καὶ ἡ θερμοδυναμικὴ κλίμαξ ταυτίζεται μετὰ τὴν ἀπόλυτον κλίμακα.

Ἡ ἐντροπία εἶναι ἐνεργητικὸν μέγεθος ἀπευθείας προσιτὸν εἰς μέτρησιν, ἐκφραζόμενον εἰς θερμίδας κατὰ βαθμὸν ὡς θέλει δεῖξει ὁ ὑπολογισμὸς τῆς αὐξήσεως τῆς ἐντροπίας ἰδανικοῦ ἀερίου κατὰ τὴν ἰσόθερμον ἐκτόνωσιν αὐτοῦ ἀπὸ τοῦ ὄγκου A εἰς τὸν ὄγκον $A + B$ (βλέπε σχημ. 6). Ἡ αὐξησης τῆς ἐντροπίας αὐτοῦ θὰ ἰσοῦται μετὰ τὴν μετατραπεῖσαν θερμότητα Q διὰ τῆς θερμοκρασίας T , ἥτοι:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Ἐπειδὴ δὲ τὸ

$$Q = A = RT \ln \frac{V_{A+B}}{V_A}$$

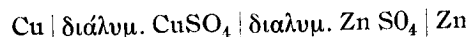
θὰ ἔχωμεν

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{RT \ln \frac{V_{A+B}}{V_A}}{T} = R \ln \frac{V_{A+B}}{V_A} \quad (51)$$

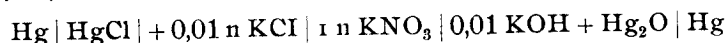
Ἡ αὐξησης τῆς ἐντροπίας τοῦ ἀερίου, ἡ ἐλάττωσις τῆς ἰκανότητος αὐτοῦ νὰ παραγάγῃ ἔργον, εἶναι συνεπῶς τόσοσιν μεγαλύτερα ὅσον μεγαλύτερος ὁ τελικὸς του ὄγκος, ἐν συγκρίσει πρὸς τὸν ἀρχικόν.

Ἔως δεύτερον παράδειγμα θέλομεν ὑπολογίσει τὴν μεταβολὴν τῆς ἔντροπίας λειτουργοῦντος γαλβανικοῦ στοιχείου. Ἐὰν τὸ στοιχεῖον εὐρίσκειται ἐντὸς θερμοστατοῦ θερμοκρασίας T καὶ ἀπορροφᾷ κατὰ τὴν ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρεπτὴν λειτουργίαν τὸ ποσὸν θερμότητος Q , τότε ἡ αὔξησις τῆς ἔντροπίας αὐτοῦ θὰ ἰσοῦται πρὸς $\frac{Q}{T}$. Τὸ ποσὸν αὐτὸ τῶν θερμίδων εἶναι τελείως διάφορον, καὶ κατὰ τὸ μέγεθος καὶ (ἐνίοτε) κατὰ τὸ σημεῖον, τοῦ τόνου τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, διὰ τῆς ὁποίας λειτουργεῖ τὸ στοιχεῖον.

Τὸ γαλβανικὸν στοιχεῖον τοῦ Daniell:



ἐργάζεται ὑπὸ ἔκλυσιν 4800 θερμίδων εἰς θερμοκρασίαν $T = 300^\circ$ ἢ ἐλάττωσις τῆς ἔντροπίας αὐτοῦ Δs ἀνέρχεται συνεπῶς εἰς $\frac{4800}{300} = 16$ θερμ. κατὰ βαθμὸν. Τοῦναντίον τὸ στοιχεῖον:



ἀπορροφᾷ κατὰ τὴν ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρεπτὴν αὐτοῦ λειτουργίαν 3280 θερμίδας, ὥστε ἡ αὔξησις τῆς ἔντροπίας αὐτοῦ ἀνέρχεται εἰς $\frac{3280}{300} = 14,3$ θερμίδας κατὰ βαθμὸν. Ἐν ἀκολουθίᾳ τὸ μὲν στοιχεῖον τοῦ Daniell ἔχει ἀρνητικόν, τὸ δὲ δεύτερον στοιχεῖον θετικὸν θερμικὸν συντελεστὴν τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως, δηλαδὴ τὸ δυναμικὸν αὐτοῦ αὐξάνει αὐξανόμενης τῆς θερμοκρασίας.

Νῦν δυνάμεθα νὰ διατυπώσωμεν τὴν διαφορὰν μεταξὺ ἀντιστρεπτῶν καὶ μὴ ἀντιστρεπτῶν φαινομένων τῆς βοήθειά τῆς ἐννοίας τῆς ἔντροπίας ὡς ἑξῆς: Ἡ μεταφορὰ συστήματός τινος ἀπὸ τῆς καταστάσεως A εἰς τὴν κατάστασιν B εἶναι ἀντιστρεπτή, ὅταν ἡ μεταβολὴ τῆς ἔντροπίας εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ὁδοῦ τὴν ὁποίαν ἀκολουθοῦμεν. Ἄρα θὰ ἰσχύη διὰ κυκλικὴν τινὰ μεταβολὴν γενομένην ἀντιστρεπτῶς:

$$\oint_{(\text{ἀντ.})} dS = 0 \quad (52)$$

Τοῦναντίον διὰ μὴ ἀντιστρεπτὰς μεταβολὰς τὸ κυκλικὸν ὁλοκλήρωμα τῆς ἔντροπίας θὰ ἔχη ἀρνητικὴν τιμὴν, ἦτοι:

$$\oint_{(\text{μὴ ἀντ.})} dS < 0 \quad (53)$$

Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν, τῆς ἀντιστρεπτῆς μεταβάσεως ἀπὸ τῆς καταστάσεως A εἰς τὴν κατάστασιν B , αἱ διαφοραὶ τῶν ἔντροπιῶν S_A καὶ

S_B θὰ ἰσοῦνται μὲ τὸ ἄθροισμα τῶν ποσῶν θερμότητος Q διὰ τῆς θερμοκρασίας, δηλ. τῶν ἀνηγμένων ποσῶν θερμότητος, ἦτοι:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (54)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (53) καὶ (54) δυνάμεθα νὰ παραγάγωμεν σπουδαιοτάτην σχέσιν ἀφορῶσαν τὰς μεταβολὰς τῆς ἔντροπίας ἀπομονωμένων συστημάτων. Φανταζόμεθα κυκλικὴν τινὰ μεταβολὴν συνισταμένην ἐκ μιᾶς ἀντιστρεπτῆς καὶ μιᾶς μὴ ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς. Ἐπειδὴ ἡ συνολικὴ μεταβολὴ θὰ εἶναι μὴ ἀντιστρεπτή, θὰ ἰσχύη:

$$\int_{(\text{μὴ ἀντ.})} \frac{dQ}{T} + \int_{(\text{ἀντ.})} \frac{dQ}{T} < 0$$

καὶ λόγῳ τῆς ἐξισώσεως (54)

$$\int_{(\text{μὴ ἀντ.})} \frac{dQ}{T} + S_B - S_A < 0$$

ἔξ οὗ

$$S_B - S_A > \int_{(\text{μὴ ἀντ.})} \frac{dQ}{T} \quad (55)$$

Ἐπειδὴ ὅμως θεωροῦμεν ἀπομονωμένον σύστημα, τὸ ὁποῖον οὔτε δίδει οὔτε προσλαμβάνει ποσὸν τι θερμότητος δηλ. $dQ = 0$, ἡ τιμὴ τοῦ ὁλοκληρώματος θὰ εἶναι ἴση μὲ τὸ μηδέν. Ἄρα:

$$S_B - S_A > 0 \quad (56)$$

Ἡ ἀνισότης αὕτη λέγει, ὅτι πᾶσα μὴ ἀντιστρεπτὴ μεταβολὴ ἀπομονωμένου τινὸς συστήματος συνοδεύεται ὑπὸ αὐξήσεως τῆς ἔντροπίας αὐτοῦ.

Ἡ γενίκευσις τοῦ ἀποτελέσματος τούτου ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν γνῶσιν τῆς τύχης τοῦ κόσμου εἰς τὸν ὁποῖον ζῶμεν. Ἐπειδὴ ὡς ἤδη ἀνεπτύχθη (σελ. 30), ὅλα τὰ ἀφ' ἑαυτῶν συμβαίνοντα φυσικὰ φαινόμενα μεμονωμένων συστημάτων δὲν εἶναι ἀντιστρεπτά, πρέπει ἡ ἔντροπία τοῦ συμπαντος συνεχῶς νὰ αὐξάνη. Τὸ συμπέρασμα αὐτό, ἐκφρασθὲν τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Clausius, εἶναι μία ἔμμεσος ἔκφρασις τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος. Ἡ συνεχὴς αὔξησις τῆς ἔντροπίας εἶναι μία ἐκδήλωσις τῆς ἐξισώσεως τῶν διαφορῶν θερμοκρασίας, τῆς ῥοῆς θερμότητος ἀπὸ ὑψηλὰς εἰς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας. Ὅταν ἡ ἔντροπία φθάσῃ τὴν

μεγίστην αὐτῆς τιμὴν, πρὸς τὴν ὁποίαν διαρκῶς τείνει, τότε θὰ ἐπέλθῃ ὁ θερμοκρῆς θάνατος τοῦ σύμπαντος. Οὗτος δὲν θὰ συνίσταται εἰς τὴν ἔλλειψιν θερμότητος, ἀλλὰ εἰς τὴν ἔλλειψιν τοπικῶν διαφορῶν ἐνεργείας, ἢ ἐξίσωσις τῶν ὁποίων ἀποτελεῖ τὸ σύνολον τῶν φαινομένων κινήσεως καὶ ζωῆς. Ὁλόκληρον τὸ περιεχόμενον τῆς ἐνεργείας τοῦ σύμπαντος θὰ ἔχῃ μεταβληθῆ εἰς θερμότητα τῆς αὐτῆς θερμοκρασίας.

Ἐννοεῖται, ὅτι ὁ ἰσχυρισμὸς αὐτὸς ἀποτελεῖ γενίκευσιν τῆς ἐν μικρῷ ἐλεγχθείσης ἀνισότητος (56) καὶ συνεπῶς δὲν εἶναι ἐλεύθερος πάσης ἀντιφασίας. Ἰδίως ὁ Maxwell ἐπέστησε τὴν προσοχὴν εἰς τὴν ὑποθετικὴν ὑπαρξίν δαιμονίων, ἅτινα θὰ ἦσαν ἱκανὰ νὰ δημιουργήσουν π. χ. διαφορὰν θερμοκρασίας ἐντὸς ἀερίου διὰ βαλβίδος τινὸς ἐπιτροπούσης τὴν εἰς μίαν κατεύθυνσιν δίοδον τῶν ταχυτέρων δηλ. τῶν θερμότερων μορίων. Τὸ ἀέριον θὰ μετέπιπτε εἰς κατάστασιν μικροτέρας ἐντροπίας. Ἐπίσης δὲν εἶναι γνωστὸν ἐὰν βιολογικοὶ ὄργανισμοὶ δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ δημιουργήσωσι καταστάσεις συνοδευόμενες μὲ συνολικὴν ἐλάττωσιν τῆς ἐντροπίας τοῦ ὅλου συστήματος. Ἐν πάσει περιπτώσει ἐὰν πράγματι τὸ σύμπαν βγαίνει πρὸς τὸν θερμοκρῆ θάνατον πρέπει, ἀφοῦ ἡ ταχύτης τῆς αὐξήσεως τῆς ἐντροπίας εἶναι πεπερασμένη, ἢ νὰ ἐπῆλθε ποτὲ δημιουργία τοῦ σύμπαντος δηλ. δημιουργία τῶν διαφορῶν ἐνεργείας τῶν ὁποίων τὴν ἐξίσωσιν νῦν ἐπιζῶμεν, ἢ πρέπει καὶ νῦν νὰ συντελοῦνται φαινόμενα δημιουργικά, συνοδευόμενα ὑπὸ ἐλαττώσεως τῆς ἐντροπίας, ἅτινα φροντίζουσι διὰ τὴν αἰωνίαν ὑπαρξίν τοῦ κόσμου. Ἡ οἰκοδομικὴ ὅμως αὕτη πλευρὰ τοῦ σύμπαντος παραμένει μέχρι σήμερον ἀπρόσιτος εἰς ἡμᾶς.

Αἱ παραχθεῖσαι θερμοδυναμικαὶ ἐξισώσεις ἀπλῶς περιγράφουσι τὴν πραγματικότητα, χωρὶς νὰ ἐξηγῶσι διατι ὅλα τὸ ἀφ' ἑαυτῶν λαμβάνοντα χώραν φαινόμενα συνεπάγουσι καὶ αὔξησιν τῆς ἐντροπίας τοῦ συστήματος. Εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς κινητικῆς θεωρίας θὰ ἴδωμεν, ὅτι ἡ ἐντροπία ἔχει σχέσιν μὲ τὴν πιθανότητα μιᾶς καταστάσεως. Ἡ τάσις τῶν συστημάτων ὅπως αὐξήσωσι τὴν ἐντροπίαν αὐτῶν ἐξηγεῖται ἢ μᾶλλον ἀνάγεται ὑπὸ τῆς κινητικῆς θεωρίας εἰς τὴν τάσιν αὐτῶν, ὅπως καταλάβωσι τὴν πιθανοτέραν κατάστασιν.

§ 20. Τὸ τρίτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα. Θεώρημα τοῦ Nernst.

Ἡ ἐξάρτησις τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως τῶν Gibbs - Helmholtz:

$$U = A - T \frac{dA}{dT}$$

Ἐὰν τὸ A τυχόντος φαινομένου εἶναι γνωστὸν ὡς συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας, τότε ὑπολογίζεται τῇ βοηθείᾳ τῆς ἄνω ἐξισώσεως μονοτί-

μως καὶ τὸ U ὡς συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας. Τὸ ἀντίστροφον ὅμως, δηλαδή ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας A κατὰ τρόπον μονότιμον ἐκ τῶν τιμῶν τῆς ὀλικῆς ἐνεργείας U διαφορῶν θερμοκρασιῶν δὲν εἶναι ἐφικτός, διότι ἡ δι' ὀλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως (42) παρουσιαζομένη σταθερὰ C εἶναι ἄγνωστος:

$$A = -T \int_0^T \frac{UdT}{T^2} + CT. \quad (58)$$

Ἡ γραφικὴ παράστασις τῆς ἐξαρτήσεως τοῦ U ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δίδεται εἰς τὸ σχῆμα 15. Αἱ διακεκομῆναι γραμμαὶ παριστῶσι τὰς καμπύλας τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας A συναρτήσεως τῆς θερμοκρασίας, ὑπολογιζόμεναι ἐκ τῆς καμπύλης τοῦ U, ὅταν διὰ τὴν σταθερὰν C τεθῶσι ἑκάστοτε διάφοροι τιμαί. Ἐὰν ἀποβλέψωμεν ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς T₀, ἐνθα ἡ ὀλικὴ ἐνέργεια U, συμπίπτει μετὰ τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας A οὕτως, ὥστε εἰς μίαν τιμὴν τοῦ U νὰ ἀνταποκρίνεται μόνον μία τιμὴ τοῦ A, δι' ὅλας τὰς ἄλλας θερμοκρασίας ἢ ἀντιστοιχία εἶναι πλειονότιμος καθόσον δὲν δυνάμεθα νὰ κατατάξωμεν εἰς τιμὴν τινὰ τοῦ U μίαν μόνον τιμὴν τοῦ A. Διὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις π.χ. τοῦτο σημαίνει, ὅτι δὲν εἶναι δυνατόν τῇ βοηθείᾳ τοῦ πρώτου καὶ δευτέρου ἀξιώματος νὰ ὑπολογισθῇ ἡ θέσις τῆς χημικῆς ἰσορροπίας ἐκ τῶν θερμοκρῶν δεδομένων τῆς ἀντιδράσεως (δηλ. τοῦ τόνου αὐτῆς συναρτήσεως τῆς θερμοκρασίας), ἐφ' ὅσον δὲν εὐρίσκεται τρόπος προσδιορισμοῦ τῆς ἀγνώστου σταθερᾶς C.

Ὁ Nernst ὀδηγούμενος ὑπὸ τῆς παρατηρήσεως, ὅτι ἡ εἰς τὴν σελ. 56 ἀναπτυχθεῖσα ἀρχὴ τοῦ Berthelot ἰσχύει εἰς πλείστας περιπτώσεις, ὥστε νὰ δύναται νὰ τεθῇ A=U, ἀνεῦρεν γενικὴν τινὰ ἀρχήν, σήμερον ὀνομαζομένην ἀρχὴν τοῦ Nernst (ἢ θεώρημα τοῦ Nernst), ἐπιτρέπουσαν τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἀγνώστου αὐτῆς σταθερᾶς C. Ἡ ἀρχὴ τοῦ Nernst λέγει, ὅτι ἐκ τῆς πληθύος τῶν καμπυλῶν τοῦ A ἐκείνη ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν πραγματικότητα, ἥτις φθάνει τὴν τεταγμένην U ὀριζοντίως, δηλαδή ἐκείνη διὰ τὴν ὁποίαν ἰσχύει:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = 0 \quad (58)$$

τοῦτέστιν διὰ τὴν ὁποίαν ἡ τιμὴ τῆς παραγώγου $\frac{dA}{dT}$ μηδενίζεται διὰ θερμοκρασίας τεινούσας πρὸς τὸ ἀπόλυτον μηδέν. Ἐκ τοῦ αἰτιήματος αὐτοῦ καὶ τῆς ἐξισώσεως τῶν Gibbs - Helmholtz προκύπτει, ὅτι καὶ ἡ παράγωγος τῆς ὀλικῆς ἐνεργείας θέλει ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν, ἥτοι:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT} = 0 \quad (59)$$

Τὸ αἴτημα τοῦτο εἶναι, ὡς ἐλέχθη ἤδη, ἀπόρροια πειραμάτων καθ' ἃ προσδιορίσθησαν αἱ τιμαὶ τῶν U καὶ A γαλβανικῶν στοιχείων εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας.

Παραδεχόμενοι τὰς δύο ἐξισώσεις ὡς πραγματικὰς προσδιορίζομεν τὴν τιμὴν τῆς ἀγνώστου σταθερᾶς τῆς δλοκληρώσεως C , εὐρίσκοντες αὐτὴν ἴσην πρὸς τὸ μηδέν· διότι μόνον ὅταν $C=0$ ὅποτε ἡ ἐξίσωσις (57) μετατρέπεται εἰς τὴν ἐξίσωσιν

$$A = -T \int_0^T \frac{UdT}{T^2} \quad (60)$$

αἱ τιμαὶ τῶν A καὶ U ταυτίζονται εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ κατορθώθη ἡ μονότιμος ἐξάρτησις τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας ἀπὸ τὰ θερμοκὰ δεδομένα. Θέτοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (60) ἀντὶ τοῦ U τὴν ἐξάρτησιν αὐτοῦ ἀπὸ τὰς εἰδικὰς θερμοτότητας (ἐξίσωσις τοῦ Kirchhoff) καταλήγομεν εἰς τὴν σχέσιν:

$$A = U_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} (C_A - C_T) dT. \quad (61)$$

Ὁ πειραματικὸς ἔλεγχος τῆς ἐκ τοῦ Nernst προκυψάσης ἐξισώσεως (61) ἐγένετο μετ' ἀκριβείας εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς μετατροπῆς τῶν ἀλλοτροπικῶν μορφῶν τοῦ κασιτέρου. Εἰς ὠρισμένην τινὰ θερμοκρασίαν ὁ τεφρὸς καὶ ὁ φαιὸς κασιτέρος εὐρίσκονται ἐν θερμοδυναμικῇ ἰσορροπῇ. Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ τὸ A , συμφώνως πρὸς τὸν γενικὸν χαρακτηρισμὸν τῆς καταστάσεως τῆς ἰσορροπίας (38), μηδενίζεται. Θέτοντες συνεπῶς εἰς τὴν ἐξίσωσιν (61) $A=0$ καὶ ἐπιλύοντες αὐτὴν ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν T εὐρίσκομεν θεωρητικῶς τὸ σημεῖον μετατροπῆς τῶν δύο ἀλλοτροπικῶν μορφῶν, ὅταν γνωρίζωμεν τὸ U_0 καὶ τὴν πορείαν τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων μετὰ τὴν θερμοκρασίαν (βλ. σελ. 17). Οὕτω ὑπελογίσθη τὸ σημεῖον μετατροπῆς εἰς 22°C , ἐνῶ δι' ἀπ' εὐθείας παρατηρήσεως μετροῦμεν 19°C . Ἡ συμφωνία τῶν δύο τιμῶν ἀποτελεῖ ἀπόδειξιν τοῦ θεωρήματος τοῦ Nernst.

Τὸ θεώρημα τοῦ Nernst δὲν ἐφαρμόζεται μόνον εἰς ἰσορροπίας μεταξὺ στερεῶν φάσεων, ἀλλὰ δύναται νὰ χρησιμεύσῃ πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ ἀερίων. Ὑποθετήσω, ὅτι αἱ ἐνώσεις A

καὶ B ἀντιδρῶσι πρὸς σχηματισμὸν τῶν μορίων C καὶ D , ἐν ἀερίῳ φάσει, κατὰ τὸν τύπον:



ἐνθα a, b, c, d σημαίνουνσι τὸν ἀριθμὸν τῶν μορίων τῶν λαμβανόντων μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν. Μεταξὺ τῶν μερικῶν πιέσεων p_1, p_2, \dots τῶν μορίων αὐτῶν θὰ ὑφίσταται, ἐν καταστάσει ἰσορροπίας, ἡ σχέσις:

$$K_p = \frac{p_1^a \cdot p_2^b}{p_3^c p_4^d} \quad (63)$$

Μεταξὺ τῆς σταθερᾶς K_p , τῆς ἀναφερομένης εἰς τὰς μερικὰς πιέσεις, καὶ τῆς μέχρι τοῦδε θεωρηθείσης σταθερᾶς K , ἥτις ἀναφέρεται εἰς τὰς συγκεντρώσεις τῶν ἐν ἰσορροπῇ ἐνώσεων ἢ ἀτόμων, ὑφίσταται ἡ σχέσις:

$$K_p = K \cdot (RT)^{a+b-c-d} \quad (64)$$

ἀφ' οὗ μεταξὺ πιέσεως p καὶ συγκεντρώσεως $c = \frac{n}{v}$ ὑπάρχει ἡ ἐξάρτησις:

$$p = cRT.$$

Αἱ τιμαὶ τῶν σταθερῶν K_p καὶ K ταυτίζονται μόνον, ὅταν $a+b-c-d=0$, δηλαδὴ ὅταν ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων παραμένῃ ἀμετάβλητος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν.

Ἵνα εὐρωμεν τὴν σχέσιν τοῦ αἰτήματος τοῦ Nernst πρὸς τὴν σταθερὰν τῆς ἰσορροπίας K_p ἐν ἀερίῳ φάσει, ἀκολουθοῦμεν τοὺς ἐξῆς συλλογισμοὺς:

Ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν ἀντίδρασιν εἰς τόσον χαμηλὴν θερμοκρασίαν, ὥστε ὅλαι αἱ οὐσίαι νὰ εὐρίσκωνται ἐν στερεῇ καταστάσει, τότε ἡ χημικὴ συγγένεια, τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν θὰ εἶναι ἡ αὐτὴ εἰς τὴν στερεὰν καὶ ἀέριον φάσιν. Διὰ μὲν τὴν ἀέριον φάσιν ἡ χημικὴ συγγένεια, τοῦτέστιν ἡ τιμὴ τοῦ A , ὀρίζεται διὰ τῆς σχέσεως (37)

$$A = RT \left(\ln \frac{p_1 \dots}{p_2 \dots} - \ln K_p \right)$$

ἐνθα ἀντὶ τῶν συγκεντρώσεων C_1, C_2, \dots εἰσέρχονται αἱ ἀντίστοιχοι τιμαὶ τῶν μερικῶν πιέσεων p_1, p_2, \dots ὑπεράνω τῶν στερεῶν φάσεων, διὰ δὲ τὴν στερεὰν φάσιν ἡ χημικὴ συγγένεια ἐκφράζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως (61).

Θέτοντες τὰς δύο ἐκφράσεις ἴσας, ἔχομεν:

$$RT \left(\ln \frac{p_1 \dots}{p_2 \dots} - \ln K_p \right) = U_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} (C_A - C_T) dT. \quad (65)$$

Τὰς μερικὰς ὅμως πιέσεις p_1, p_2, \dots δυνάμενα νὰ ἀντικαταστήσωμεν διὰ τῶν θερμοκῶν δεδομένων τῆς ἀντιστοίχου οὐσίας, τοῦτέστιν τῆς θερ-

μότητος εξαερώσεως και τῆς ειδικῆς θερμότητος τῆς ὑγρᾶς και τῆς ἀερίου φάσεως, συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (32). Μετὰ τὴν ἀντικατάστασιν, ἀπλοποιήσιν και ἐπίλυσιν ὡς πρὸς τὸ K_p , ἡ ἐξίσωσις (65) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\ln K_p = -\frac{U_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} (C_A - C_T) dT + \Sigma i \quad (66)$$

ἔνθα Σi παριστᾷ τὸ ἄθροισμα τῶν χημικῶν σταθερῶν i (βλεπ. σελ. 50) τῶν οὐσιῶν A, B, C και D σχηματισθὲν ὡς ἐξῆς:

$$\Sigma i = (a_i a + b_i b) - (c_i c + d_i d) \quad (67)$$

Ἐὰν συγκρίνωμεν τὴν ἐξίσωσιν (66), ἣτις περιέχει ὡς ἀθροιστικὸν μέλος και τὰς θερμότητος εξαερώσεως τῶν τεσσάρων οὐσιῶν, μετὰ τῆς ἐξισώσεως (46) σελ. 64, παρατηροῦμεν ὅτι αὐταὶ συμφωνοῦσι πλήρως μέχρι τῶν σταθερῶν C και Σi . Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνωμεν, ὅτι ἡ ἄγνωστος σταθερὰ τῆς ὀλοκληρώσεως C δὲν εἶναι ἄλλο τι εἰμὴ τὸ ἄθροισμα Σi τῶν χημικῶν σταθερῶν τῶν οὐσιῶν, αἵτινες ὑπολογίζονται ἐκ τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν αὐτῶν, και ὅτι συνεπῶς δυνάμεθα νὰ θέσωμεν:

$$\Sigma i = C. \quad (68)$$

Οὕτω, τῇ βοήθειᾳ τοῦ τρίτου ἀξιώματος, κατορθοῦται ὁ πλήρης ὑπολογισμὸς τῆς ἐξαρτήσεως τῶν σταθερῶν ἰσορροπίας ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

Τέλος ἐκ τοῦ θεωρήματος τοῦ Nernst πηγάζει ἡ ἀρχή, ὅτι δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ψύξωμεν σῶμά τι μέχρι τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Ἡ μαθηματικὴ ἀπόδειξις τῆς προτάσεως ταύτης θὰ ἐξήρχετο ὅμως τῶν ὀρίων τοῦ βιβλίου τούτου. Διὰ τοῦτο θέλομεν δείξει διὰ τοῦ ἐξῆς ἀπλοποιημένου συλλογισμοῦ, πῶς ἐκ τῆς ἐξισώσεως (58) τοῦ Nernst προκύπτει τὸ ἀδύνατον τῆς ἐπιτεύξεως τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Ἐπειδὴ αἱ ἐιδικαὶ θερμότητες ὅλοεν πίπτουν ταπεινουμένης τῆς θερμοκρασίας και μηδενίζονται διὰ θερμοκρασίας πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενός θὰ ἐπρεπε, σχετικῶς εὐκόλως, διὰ ἀδιιβατικῆς ἐκτονώσεως συστήματός τινοσ νὰ φθάσωμεν τὸ ἀπόλυτον μηδέν, ἐὰν ἡ δεσμευμένη ἐνέργεια $T \frac{dA}{dT}$ διετήρει μέχρι τῶν χαμηλῶν αὐτῶν θερμοκρασιῶν πεπερασμένην τινα τιμὴν. Θέτοντες ὡς ἀφετηρίαν τὸ αἴτημα, ὅτι τὸ ἀπόλυτον μηδέν δὲν εἶναι πραγματοποιήσιμον συνάγομεν, ὅτι διὰ θερμοκρασίας τεινούσας πρὸς τὸ ἀπόλυτον μηδέν ἡ τιμὴ τοῦ $\frac{dA}{dT}$ πρέπει νὰ γίνῃ ἴση πρὸς τὸ μηδέν. Δη-

λαδὴ παραδεχόμενοι ἀντιθέτως, ὅτι δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ φθάσωμεν τὸ ἀπόλυτον μηδέν καταλήγομεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν τοῦ Nernst:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT}$$

ἣτις, ὡς ἐλέχθη, ἐπιβεβαιώθη πειραματικῶς.

Τὸ θεώρημα τοῦ Nernst δύναται νὰ διατυπωθῇ και ὡς ἐξῆς, ἐὰν ἀναλογισθῶμεν, ὅτι διὰ τοῦ $\frac{dA}{dT}$ ὠρίσαμεν τὴν ἐντροπίαν: Εἰς τὴν

θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός ἡ ἐντροπία ὁμογενῶν ὑγρῶν και στερεῶν σωμάτων γίνεται ἴση πρὸς τὸ μηδέν.

Ἡ πρότασις αὕτη εἶναι, εἰς τὴν περίπτωσιν κρυσταλλικῶν οὐσιῶν, ἐπιδεικτικὴ ἀπενθείας ἀποδείξεως δυνάμει τῆς συσχετίσεως τῆς ἐντροπίας μετὰ τῆς πιθανότητος, ὡς θέλομεν ἴδη εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς κινητικῆς θεωρίας.

Μὲ τὰς παρατηρήσεις αὐτὰς κλείομεν τὸ σύντομον κεφάλαιον τῆς χημικῆς θερμοδυναμικῆς εἰς τὸ ὁποῖον ἐπεχειρήσαμεν νὰ δώσωμεν οὐχὶ πλήρη ἀναγραφὴν τῶν θερμοδυναμικῶν ἐφαρμογῶν ἐν τῇ Χημείᾳ, ἀλλὰ παράστασιν τοῦ τρόπου τοῦ συλλογίζεσθαι θερμοδυναμικῶς. Καίτοι ἡ θερμοδυναμικὴ δὲν κάμνει χρῆσιν πολλῶν μαθηματικῶν ἐξισώσεων, χρησιμοποιεῖ ἀφηρημένους ἐννοίας, ἀνάγουσα κατ' αὐστηρῶς λογικὸν τρόπον τὰ φυσικὰ και χημικὰ φαινόμενα εἰς τὰ τρία αὐτῆς ἀξιώματα. Ἐπειδὴ δὲν ἀσχολεῖται μὲ τὰ παρασκηνακὰ, οὕτως εἰπεῖν, ἐνὸς φαινομένου, δὲν ἱκανοποιεῖ μὲν τὴν ἔμφυτον περιέργειαν τοῦ ἀνθρώπου, ἀλλὰ τὰ πορίσματα τῶν συλλογισμῶν τῆς εἶναι βασικὰ και ἀσφαλῆ, αἱ ἀποφάσεις τῆς, ὡς πρὸς τὴν ἔκβασιν και τύχην τῶν φαινομένων, ἀμετάκλητοι. Οὐδέποτε ἡ θερμοδυναμικὴ θέλει δώσει ἀβεβαίαν ἀπάντησιν ἐπιδεικτικῆν περισσοτέρων ἐρμηγιῶν. Εἰς τὰ συμπεράσματα αὐτῆς δύναται τις νὰ βασισθῇ τελείως, ἐννοεῖται ἐντὸς τοῦ ὑπὸ τῶν γενικῶν ἀρχῶν τῶν θετικῶν ἐπιστημῶν διαγεγραμμένου πλαισίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Β'.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

§ 1. Χαρακτηρισμός της κινητικής θεωρίας. Σύγκρισις τῶν μεθόδων αὐτῆς μετὰ τῆς θερμοδυναμικῆς.

Ἡ κινητικὴ θεωρία εἶναι δημιούργημα τοῦ παρελθόντος αἰῶνος. Βασίζεται ἐπὶ τῆς ἀρχῆς τῆς ἀτομικῆς θεωρίας, καθ' ἣν ἡ ὕλη ἀποτελεῖται ἐκ μικροτάτων μὴ περαιτέρω τμητῶν σωματίων, τῶν ἀτόμων, διὰ τῆς ἀμοιβαίας ἐπενεργείας καὶ τῆς διαφόρου συγκροτήσεως τῶν ὁποίων συντελοῦνται ὅλα τὰ φαινόμενα καὶ ὅλα αἱ μεταβολαὶ τοῦ ὕλικου κόσμου. Ὅπως ἀντιθέτως πρὸς τὴν θερμοδυναμικὴν, ἡ ὁποία ὡς εἶδομεν ἐξετάζει μόνον τὴν ἀρχικὴν καὶ τὴν τελικὴν κατάστασιν ἄλλοιουμένου συστήματος, ἀδιαφοροῦσα διὰ τὰς ἐνδιάμεσους καταστάσεις, ἡ κινητικὴ θεωρία ἀποσκοπεῖ νὰ ἐξεύρη τὸν μηχανισμόν τῆς γενομένης μεταβολῆς καὶ νὰ δώσῃ μίαν ἐρμηνείαν τοῦ παρατηρουμένου φαινομένου. Ἡ κινητικὴ θεωρία διὰ τῶν μεθόδων τῆς ἐπιλαμβάνεται τῆς λύσεως ὅλων ἐκείνων τῶν προβλημάτων, τὰ ὁποῖα ἡ θερμοδυναμικὴ μέθοδος, ὡς ἐκ τῆς φύσεώς της, δὲν δύναται νὰ συλλάβῃ. Τοιαῦτα προβλήματα εἶναι π. χ. ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ταχύτητος, μετ' ἧς χωροῦν αἱ χημικαὶ ἢ φυσικαὶ ἀλλοιώσεις, ὁ ὑπολογισμὸς καὶ ἡ ποσοτικὴ παρακολούθησις τῶν μὴ ἀντιστρεπτῶν φαινομένων, ὡς ἡ διάχυσις τῶν ἀερίων, ἡ ἐξίσωσις διαφορῶν συγκεντρώσεως διαλυμάτων, ἡ θερμικὴ ἀγωγιμότης καὶ ἄλλα. Οὕτω ἡ κινητικὴ θεωρία ἐρχεται νὰ συμπληρώσῃ τὴν μέθοδον τῆς θερμοδυναμικῆς.

Ἡ ἐρμηνεία τῶν φαινομένων κατὰ τὴν κινητικὴν θεωρίαν οὐνίσταται εἰς τὴν ἀνάπτυξιν μιᾶς μηχανικῆς εἰκόνης, τοῦτέστιν εἰς τὴν ἀναγωγὴν τῶν φαινομένων εἰς φαινόμενα καθαρῶς μηχανικά. Ἡ τοιαύτη ἀναγωγή θεωρεῖται ὡς ἐξήγησις τοῦ φαινομένου· διότι τὰ μηχανικὰ φαινόμενα εἶναι τὰ πλέον παραστατικά, καθ' ὅσον περιέπεσαν τὸ πρῶτον εἰς τὴν ἀντίληψιν ἡμῶν καὶ εἶναι γνωστὰ ἐκ τῆς πείρας τοῦ καθημερινοῦ μας βίου.

Ἡ κινητικὴ θεωρία, ἵνα ἀναγάγῃ ὅλα τὰ μακροσκοπικὰ φαινόμενα εἰς φαινόμενα κινήσεως καὶ κρούσεως τῶν ἀτόμων, κάμνει τὰς ἐξῆς παραδοχάς:

1. Τὰ ἄτομα δύνανται νὰ θεωρηθῶσι ὡς ἔλαστικά σφαιρίδια.

2. Διὰ τὰς κινήσεις καὶ κρούσεις τῶν ἀτόμων ἰσχύουν οἱ αὐτοὶ νόμοι τῆς κλασσικῆς μηχανικῆς, οἱ ὅποιοι εἶναι γνωστοὶ ἐκ τῆς μακροσκοπικῆς παρατηρήσεως.

3. Ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια συστήματός τινος εἶναι τὸ ἄθροισμα τῆς μηχανικῆς ἐνεργείας, δηλ. τῆς κινητικῆς καὶ δυναμικῆς ἐνεργείας, τοῦ συνόλου τῶν ἀπαρτιζόντων αὐτὸ ἀτόμων.

Αἱ παραδοχαὶ αὗται ἐθεωροῦντο περὶ τὰ μέσα τοῦ παρελθόντος αἰῶνος, ὅταν τὸ πρῶτον ἐξεφράσθησαν, ὡς ἀπλὰ βοηθητικαὶ εἰκόνας ἀποσκοποῦσαι τὴν παραστατικὴν, τρόπον τινά, περιγραφὴν τῶν φαινομένων. Οἱ ἐπιστήμονες δὲν ἐπίστευον εἰς τὴν πραγματικὴν ὑπαρξιν τῶν ἀτόμων. Ἀφ' ὅτου ὅμως κατορθώθη νὰ ὑπολογισθῇ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων, τὸν ὁποῖον περιέχει κατὰ γραμμομόριον τὸ ἰδανικὸν ἀέριον, ὁ ὀνομαζόμενος ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt, εὐφρεθῆς διὰ διαφοροτάτων μεθόδων πάντοτε ἴσος πρὸς $6.06 \cdot 10^{23}$, ἀνεγνωρίσθη, ὅτι τὰ ἄτομα πρέπει νὰ ὑφίστανται ὡς ἀνεξάρτητοι πραγματικαὶ ὀντότητες.

§ 2 Ἡ κινητικὴ ἐρμηνεία τῆς πίεσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας. Ὁ νόμος τοῦ Avogadro.

Μέχρι τοῦδε ἐθεωρήσαμεν τὴν πίεσιν καὶ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου ὡς πειραματικὰ δεδομένα, πρὸς χαρακτηρισμὸν τῶν ὁποίων καθιερώσαμεν τὰ σύμβολα p καὶ T .

Ἡ κινητικὴ θεωρία, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀναφερθέντων παραδοχῶν, ἀντιλαμβάνεται τὴν πίεσιν, τὴν ὁποίαν ἐξασκεῖ ἀέριον τι ἐπὶ τῶν παροίων τοῦ περικλείοντος αὐτὸ δοχείου, ὡς τὸ σύνολον τῶν πιέσεων τὰς ὁποίας τὰ ἄτομα αὐτοῦ ἐπιφέρουν ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων. Ἡ πίεσις τῶν ἀτόμων προέρχεται ἐκ τῶν κρούσεων αὐτῶν μετὰ τῶν παροίων λόγω τῆς συνεχοῦς, ἀτάκτου κινήσεως αὐτῶν. Κινητικῶς ὀρίζομεν τὸ ἰδανικὸν ἀέριον, ὡς ἐκεῖνο τὸ ἀέριον μετὰ τῶν ἀτόμων τοῦ ὁποίου δὲν ὑφίστανται δυνάμεις συνοχῆς καὶ τῶν ὁποίων ὁ ὄγκος εἶναι παραμελητός, ἔναντι τοῦ ὄγκου ὃν καταλαμβάνει τὸ ὅλον ἀέριον. Συνεπῶς ὀλόκληρος ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου θὰ ἀπαρτίζεται ἐκ τοῦ ἄθροίσματος τῆς κινητικῆς ἐνεργείας τῶν ἀτόμων.

Πρὸς ἀνεύρεσιν τῆς ἐξίσωσεως, ἣτις ἐκφράζει τὴν πίεσιν τοῦ ἀερίου ὡς ἐξάρτησιν τῶν μηχανικῶν δεδομένων τῶν ἀτόμων, τοῦτέστιν τῆς ταχύτητος καὶ τῆς μάζης αὐτῶν, θεωρήσωμεν τὰ ἄτομα αὐτοῦ ἐγκλεισμένα ἐντὸς ἑνὸς κύβου τοῦ ὁποίου ἡ πλευρὰ εἶναι ἕν ἑκατοστόν. Ἡ δύναμις τὴν ὁποίαν ἐξασκεῖ τὸ ἄτομον ἐπὶ τοῦ τοιχώματος κατὰ τὴν σύγκρουσιν μετ' αὐτοῦ θὰ ἰσοῦται μετὰ $\frac{mu}{t}$, ἐνθα m εἶναι ἡ μάζα τοῦ ἀτόμου, u ἡ

ταχύτης αὐτοῦ καὶ t ὁ χρόνος τῆς κρούσεως. Λόγω τῆς προϋποτιθεμένης τελείας ἐλαστικότητος τοῦ ἀτόμου, τοῦτο ἀνακλώμενον ἐγκαλείπει τὴν παροϊαν τοῦ δοχείου μετὰ τῆς αὐτῆς ταχύτητος u ἐπιφέρων οὕτω ἐπ' αὐτοῦ πάλιν τὴν δύναμιν $\frac{mu}{t}$. Ὄστε ἡ συνολικὴ πίεσις τοῦ ἀτόμου ἐπὶ τοῦ

τοιχώματος καθ' ἑκάστην κρούσιν καὶ ἀνάκλασιν θὰ εἶναι $\frac{2mu}{t}$. Ἴνα εὐρωμεν τὴν ὀλικὴν πίεσιν τὴν ὁποῖαν ἐξασκοῦν τὰ ἐν τῷ κύβῳ ἄτομα, φανταζόμεθα ὅτι τὸ $\frac{1}{3}$ αὐτῶν κινεῖται μόνον μεταξὺ τῶν δύο ἀπέναντι πλευρῶν. Τότε ὁ ἀριθμὸς τῶν κρούσεων εἰς τὸν χρόνον t θὰ ἰσοῦται πρὸς $\frac{1}{3} n \frac{u}{s} t$, ἔνθα s εἶναι ἡ ἀπόστασις τῶν δύο πλευρῶν τοῦτέστιν $2cm$. Ἄρα ἡ ὀλικὴ δύναμις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἐνὸς τετραγωνικοῦ ἑκατοστοῦ, τοῦτέστιν ἡ πίεσις τοῦ ἀερίου p , θὰ ἰσοῦται:

$$p = \frac{2mu}{t} \frac{1}{3} n \frac{u}{s} t = \frac{1}{3} nmu^2 \quad (69)$$

$$p = \frac{1}{3} nmu^2.$$

Θεωροῦντες τὸν ὄγκον v εἰς τὸν ὁποῖον περιέχεται ἐν γραμμάτομον τοῦ ἀερίου δηλ. N ἀριθμὸς ἀτόμων, ἔχομεν

$$p \cdot v = \frac{1}{3} Nmu^2 \quad (70)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ὁ νόμος τοῦ Boyle-Marrigotte διότι λέγει ὅτι ἡ πίεσις ἐνὸς ἀερίου εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τοῦ ὄγκου αὐτοῦ. Οὕτω παρήχθη ὁ νόμος αὐτὸς τῇ βοηθείᾳ καθαρῶς κινητικῶν παραδοχῶν.

Συνδυάζοντες τὴν ἐξίσωσιν (70) μετὰ τῆς ἐξισώσεως τῶν ἰδανικῶν ἀερίων (13) ἐπιτυγχάνομεν τὴν κινητικὴν ἐρμηνείαν τῆς θερμοκρασίας,

$$p \cdot v = \frac{1}{3} Nmu^2 = RT. \quad (70')$$

Διότι ἐκ τῆς ἐξισώσεως (70') προκύπτει διὰ τὴν θερμοκρασίαν T ἡ σχέσις:

$$T = \frac{1}{3} \frac{N}{R} mu^2$$

ἣτις μετατρεπομένη ὡς ἀκολούθως

$$T = \frac{2}{3} \frac{N}{R} \frac{1}{2} mu^2 \quad (71)$$

περιγράφει τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀερίου ὡς ἀνάλογον τῆς κινητικῆς ἐνεργείας $E_k = \frac{1}{2} mu^2$, ἥτοι:

$$T = \frac{2}{3} \frac{N}{R} E_k. \quad (72)$$

Ἐξ αὐτῶν συνάγομεν, ὅτι τὸ μέτρον τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἀερίου εἶναι ἡ ταχύτης τῶν ἀτόμων αὐτοῦ. Ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου αὐξάνει μὲ τὸ τετράγωνον τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς κινεῖται τὰ ἄτομα. Ἐκεῖνο ὅμως, τὸ ὁποῖον δὲν ἐκφράζει ἀκόμη ἡ δοθεῖσα παραγωγή, εἶναι ὅτι ἡ κίνησις αὐτῆ, ἵνα ἔχη τὸν χαρακτήρα τῆς θερμοκρασίας, πρέπει νὰ εἶναι ἄτακτος κίνησις μιᾶς πληθῆος ἀτόμων. Ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου δὲν αὐξάνει, ὅταν προσδώσωμεν εἰς τὸ σύνολον μεγαλυτέραν κινητικὴν ἐνεργειαν κινεῖντες αὐτὸ μετὰ ταχύτητός τινος, ἀλλ' ὅταν αὐξήσωμεν τὴν κινητικὴν ἐνεργειαν τῶν ἀτάκτως κινουμένων ἀτόμων αὐτοῦ. Ἐπειδὴ δὲ τὰ ἄτομα, λόγω τῶν συνεχῶν συγκρούσεων μετὰ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου καὶ μετ' ἀλλήλων, μεταβάλλουσι τὰς ταχύτητας αὐτῶν, πρέπει νὰ θέσωμεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (70) ἀντὶ τῆς ταχύτητος u εἰς χρονικὴν τινα στιγμήν, τὴν μέσην ταχύτητα \bar{u} .

Ἡ ἀρχὴ τοῦ Avogadro, κατὰ τὴν ὁποῖαν ὅλα τὰ ἀέρια ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας πίεσεως, ὄγκου καὶ θερμοκρασίας περιέχουσι τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἀτόμων, προκύπτει εὐκόλως ἐκ τῆς κινητικῆς παραγωγῆς τῆς πίεσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας. Διότι ἀφοῦ αἱ πίεσεις δύο συγκρινομένων ἀερίων εἶναι αἱ αὐταί, δυνάμεθα νὰ θέσωμεν:

$$\frac{1}{3} n_1 m_1 \bar{u}_1^2 = \frac{1}{3} n_2 m_2 \bar{u}_2^2$$

καὶ ἐπειδὴ καὶ αἱ θερμοκρασίαι εἶναι αἱ αὐταί, αἱ κινητικαὶ ἐνεργεῖαι τῶν ἀερίων θὰ εἶναι ἴσαι δηλ.

$$m_1 \bar{u}_1^2 = m_2 \bar{u}_2^2$$

ἔξ οὗ ἀναγκαστικῶς προκύπτει ὅτι καὶ

$$n_1 = n_2$$

δηλ. ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων τῶν περιεχομένων εἰς τὸν αὐτὸν ὄγκον δύο ἀερίων ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας πίεσεως καὶ θερμοκρασίας θὰ εἶναι ὁ αὐτός.

§ 3. Ὁ πειραματικὸς προσδιορισμὸς τῆς μοριακῆς ταχύτητος ἀερίων.

Ἡ ἐξίσωσις (70) μᾶς ἐπιτρέπει νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν μέσην ταχύτητα \bar{u} μετὰ τῆς ὁποίας κινεῖται τὰ ἄτομα ἐνὸς ἀερίου εἰς θερμοκρα-

σίαν τινά, όταν είναι γνωστόν τὸ μοριακὸν βάρους αὐτοῦ. Ἡ μέση μοριακὴ ταχύτης \bar{u} θὰ ἰσοῦται πρὸς

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3 RT}{Nm}}$$

καὶ δεδομένου ὅτι τὸ γινόμενον Nm παριστᾷ τὸ μοριακὸν βάρους τοῦ αερίου, ἔχομεν :

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3 RT}{M}} \quad (73)$$

Ὁ κάτωθι πίναξ δίδει μίαν ἰδέαν τοῦ μεγέθους τῶν μοριακῶν ταχυτήτων τῶν συνήθων αερίων εἰς θερμοκρασίαν 0°.

Πίναξ 4

Μοριακαὶ ταχύτητες αερίων.

Ἄεριον	\bar{u} εἰς 0°	M
H ₂	1,85 10 ⁵ $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	2
N ₂	4,94 10 ⁴ »	28
O ₂	4,62 10 ⁴ »	32
CO ₂	3,93 10 ⁴ »	44
NO ₂	3,36 10 ⁴ »	64
X	2,29 10 ⁴ »	130

Ἐκ τοῦ πίνακος ἐμφαίνεται, ὅτι ἡ μοριακὴ ταχύτης τῶν αερίων εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς τετραγωνικῆς ῥίζης τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ αερίου. Τὸ γεγονός τοῦτο χρησιμοποιεῖται πρὸς εὔρεσιν τοῦ μοριακοῦ βάρους αερίου τινός, (μέθοδος Bunsen) διὰ συγκρίσεως τῆς ταχύτητος ἔκροης αὐτοῦ v_1 διὰ στενῶν τριχοειδῶν σωλήνων μετὰ τῆς ταχύτητος ἔκροης ἄλλου αερίου v_2 , γνωστοῦ μοριακοῦ βάρους. Ἐπειδὴ αἱ ταχύτητες διαχύσεως εἶναι ἀνάλογοι τῶν μοριακῶν ταχυτήτων u , θὰ ἰσχύη :

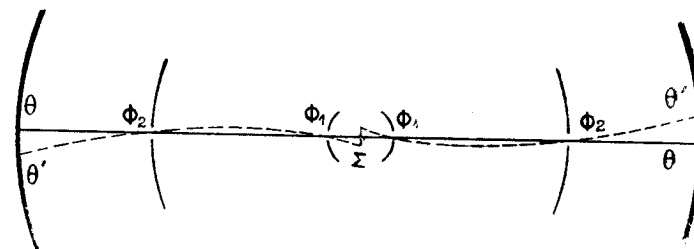
$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (74)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς εὐρίσκεται τὸ ζητούμενον μοριακὸν βάρους τοῦ αερίου.

Διὰ τὴν εὔρεσιν τῆς μοριακῆς ὁμως ταχύτητος ἀπαιτοῦνται κατὰ πολὺ πολυπλοκώτεροι διατάξεις.

Ἡ μέθοδος τοῦ O. Stern, τελειοποιηθεῖσα ὑπὸ τοῦ Eldrige ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν τῶν μοριακῶν ταχυτήτων εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Δι' αὐτῆς ἐπληθεύθη ἡ ἐξίσωσις (73), ἥτις παρήχθη ἐπὶ τῆ βᾶσει καθαρῶς θεωρητικῶν προϋποθέσεων.

Ἡ διάταξις τοῦ O. Stern συνίσταται ἐξ ἑνὸς σύρματος ἀργύρου Σ , ὅπερ δύναται νὰ θερμοανθῆ δι' ἠλεκτρικοῦ ρεύματος μέχρις ὑψηλῆς θερμοκρασίας ἐντὸς χώρου κενοῦ (ιδὲ σχημ. 17). Τὰ άτομα τοῦ ἀργύρου ἐξατμιζόμενα κινοῦνται μετὰ ταχύτητος ἀντιστοιχοῦσης εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ νήματος (300°). Τὰ φράγματα Φ_1 καὶ Φ_2 ἀποχωρίζουσι στενήν δέσμην ἀτόμων ἀργύρου, ἥτις προσπίπτουσα ἐπὶ τῆς πλακός, ἀφίνει ἐπ' αὐτῆς κηλίδα θ ἔχουσαν τὴν μορφήν τῆς σχισμῆς Φ_2 . Κατόπιν ἡ συσκευή τίθεται εἰς περιστροφικὴν κίνησιν με' ἄξονα συμπίπτοντα με' τὸν τοῦ σύρματος τοῦ ἀργύρου, δηλ. τὴν πηγὴν τῶν μοριακῶν ἀκτίνων. Ἡ φαινομενικὴ τροχιὰ τῶν ἀκτίνων εἶναι τώρα διάφορος τῆς πρώτης καὶ πα-



Σχ. 17.

ρίσεται διὰ τῆς διακεκομένης γραμμῆς $\Sigma \Phi_1 \Phi_2 \theta'$. Ἡ μοριακὴ ἀκτὴς συναντᾷ τὴν πλάκα εἰς τὴνθέσιν θ' . Ἡ μετατόπισις τῆς κηλίδος ἐπὶ τῆς πλακός θὰ εἶναι τόσοσ μεγαλυτέρα ὅσον μεγαλύτερον χρονικὸν διάστημα διέρευσε ἀπὸ τῆς ἐκτοξεύσεως τοῦ ἀτόμου ἀπὸ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἀργύρου μέχρι τῆς προσπτώσεως αὐτοῦ ἐπὶ τῆς πλακός. Συνεπῶς ἡ μετατόπισις θὰ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸ μῆκος l καὶ πρὸς τὸν λόγον τῆς περιστροφικῆς ταχύτητος τῆς συσκευῆς u_π πρὸς τὴν ζητουμένην μοριακὴν ταχύτητα τοῦ ἀργύρου u , δηλ.

$$\Delta s = l \frac{u_\pi}{u} \quad (75)$$

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων ἐπιβεβαίωσαν πλήρως τὴν ἐξίσωσιν (73) τῆς κινητικῆς θεωρίας, ἐπαληθεύσαντα τὴν ὑπαρξιν μιᾶς σχετικῶς τόσοσ μεγάλης ταχύτητος, ὡς τῆς τῶν μορίων τοῦ ὕδρογόνου, τὰ ὅποια εἰς συνήθη θερμοκρασίαν κινοῦνται μετὰ ταχύτητος 2 περίπου χιλιομέτρων κατὰ δευτερόλεπτον.

Ἡ ἀκριβεστέρα παρατήρησις δεικνύει ἐπὶ πλέον, ὅτι ἐνῶ ἡ ἀπεικό-

νισις τῆς σχισμῆς διὰ τῆς μοριακῆς ἀκτίνος εἶναι εὐκρινῆς, ὅταν ἡ συσκευὴ διατελῇ ἐν ἡρεμίᾳ (α), αὕτη παρουσιάζεται διάχυτος πρὸς τὰ ἄκρα (β) (σχῆμα 18) κατὰ τὴν περιστροφὴν τῆς συσκευῆς περὶ τὸν ἄξονά της. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι ἡ μοριακὴ ἀκτὶς συνίσταται ἐξ ἀτόμων διαφόρων ταχυτήτων, ἕκαστον τῶν ὁποίων καταλαμβάνει ἐπὶ τῆς πλακῆς συμφώνως πρὸς τὴν ταχύτητα αὐτοῦ



Σχ. 18.

ἰδίαν θέσιν. Ἡ περιστροφὴ τῆς συσκευῆς ἀναλύει, οὕτως εἰπεῖν, τὰς διαφορὰς ταχύτητας συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (73). Πράγματι, ὡς ἤδη ἐλέχθη, πρέπει νὰ ὑπάρχωσι, λόγῳ τῆς τελείως ἀτάκτου κινήσεως τῶν ἀτόμων τοῦ ἀερίου, αἵτινα συνεχῶς συγκρούονται μετ' ἀλλήλων καὶ μετὰ τῶν παροῶν τοῦ δοχείου, ἅτομα διαφοροτάτων ταχυτήτων, λίαν

βραδέα καὶ λίαν ταχέα ὡς καὶ ἅτομα μέσης ταχύτητος, τὰ ὁποῖα διαρκῶς ἀνταλλάσσουν τὰς ταχύτητας αὐτῶν.

Τὸ ποσοστὸν τῶν ἀτόμων, τὸ ὁποῖον εἰς ὠρισμένην χρονικὴν στιγμήν ἔχει ὠρισμένην τινὰ ταχύτητα, ἢ ἡ κατανομὴ τῶν διαφορῶν ταχυτήτων μεταξὺ ἀριθμοῦ τινος ἀτόμων, ἀκολουθεῖ μίαν γενικὴν ἀρχήν, ἣτις εἶναι γνωστὴ ὡς νόμος τοῦ Maxwell.

§ 4. Ὑπολογισμὸς τῆς κατανομῆς τῶν ταχυτήτων διὰ τῆς μεθόδου τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς. Ὁ νόμος τοῦ Maxwell.

Ἐὰν ἠθέλαμεν νὰ προσδιορίσωμεν τὴν ταχύτητα καὶ τὴν θέσιν, τὴν ὁποίαν κατέχει ἐν ἕκαστον τῶν ἀτόμων ἰδανικοῦ ἀερίου εἰς τυχούσαν χρονικὴν στιγμήν, ἐφαρμόζοντες τοὺς νόμους τῆς ἐλαστικῆς κρούσεως τῆς κλασσικῆς μηχανικῆς θὰ ἀντελαμβάνομεθα, ὅτι ὁ ἀκριβὴς προσδιορισμὸς τῶν ζητουμένων μεγεθῶν θὰ ἀπέβαινε τόσοσύν δυσκολώτερος ὅσον μεγαλύτερος εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν θεωρουμένων ἀτόμων. Ἡδη διὰ μίαν δμάδα ἐκ τριῶν ἀτόμων, ἀτάκτως κινουμένων καὶ συνεχῶς ἀλληλοσυγκρουομένων, δὲν ἔχει εὐρεθῆ μέχρι τοῦδε ἱκανοποιητικὴ λύσις. Κατ' ἀκολουθίαν ἡ λύσις τοῦ προβλήματος ἐμφανίζεται ἀνθρωπίνως ἀδύνατος, ὅταν ὁ ἀριθμὸς τῶν θεωρουμένων σωματίων γίνῃ 10^{23} , ὡς ἔχομεν εἰς τὴν περίπτωσιν ἑνὸς γραμμομορίου ἰδανικοῦ ἀερίου.

Εἶναι ὅμως δυνατόν νὰ προχωρήσωμεν εἰς τὴν ἐρευναν τῆς ἐσωτερικῆς καταστάσεως τῶν ἀερίων ἐφαρμόζοντες μίαν νέαν μέθοδον λογισμοῦ, ἀναπτυχθεῖσαν ὑπὸ τῶν Φυσικῶν Boltzmann, Clausius καὶ ἄλλων, ἣτις χαρακτηρίζεται διὰ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν νόμων τῆς κλασσικῆς μηχανικῆς μετὰ τῶν νόμων τῆς πιθανότητος καὶ ὀνομάζεται στατιστικὴ μηχανικὴ.

Ἄφου εἶναι ἀδύνατον νὰ ὀρίσωμεν μετ' ἀκριβείας ποῖα θὰ εἶναι ἡ θέσις καὶ ἡ ταχύτης ἑνὸς ἀτόμου ἐντὸς τῆς πληθύος ἄλλων ἀτόμων, μία

ἐξακριβωσις, ἣτις ἄλλως τε δὲν θὰ εἶχεν καὶ πρακτικὴν τινὰ σημασίαν ἐφ' ὅσον πάντοτε παρατηροῦμεν μεγάλον ἀριθμὸν ἀτόμων, περιοριζόμεθα εἰς τὸ νὰ εὐρωμεν ποῖα θὰ εἶναι ἡ κατὰ μέσον ὄρον συμπεριφορὰ ἑνὸς μεγάλου ἀριθμοῦ ἀτόμων. Ἐξ αὐτῆς θὰ δυνηθῶμεν νὰ συμπεράνωμεν τὴν κινητικὴν συμπεριφορὰν ἑνὸς ἐκάστου ἀτόμου οὐχὶ μετ' ἀπολύτου βεβαιότητος, ἀλλὰ μόνον μετὰ τινος πιθανότητος.

Ἐν ἐκ τῶν κυριωτέρων ἀποτελεσμάτων τῆς στατιστικῆς αὐτῆς μεθόδου εἶναι καὶ ἡ εὕρεσις τοῦ νόμου τῆς κατανομῆς τῶν ταχυτήτων ἢ τῆς ἐνεργείας μεταξὺ τῶν ἀτόμων. Ὡς ἤδη ἐλέχθη τὰ σωματῖα κινοῦνται μετὰ διαφορῶν ταχυτήτων καὶ συνεπῶς ἡ ὀλικὴ ἐνέργεια κατανέμεται μεταξὺ τῶν ἀτόμων ἀνίσως συμφώνως πρὸς νόμον τινὰ τὸν ὁποῖον ζητοῦμεν νὰ εὐρωμεν. Πρὸς εὕρεσιν τοῦ νόμου αὐτοῦ ἐρωτῶμεν ποῖα εἶναι ἡ πιθανότης νὰ συναντήσωμεν εἰς τὸ ἐσωτερικὸν ἰδανικοῦ ἀερίου ὠρισμένον ἀριθμὸν ἀτόμων dn ἔχοντα ταχύτητας συμπεριλαμβανομένης μεταξὺ τῶν τιμῶν u καὶ $u + du$. Ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς dn θὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ θεωρούμενον εὖρος du τῶν ταχυτήτων καὶ κατὰ τινὰ, εἰσέτι ἄγνωστον, τρόπον ἀπὸ τὴν τιμὴν τῆς θεωρουμένης ταχύτητος u , δηλ. δυνάμεθα νὰ θέσωμεν:

$$dn_x \sim f(u_x) (du)_x$$

ἐνθα ὁ δείκτης x σημαίνει, ὅτι θεωροῦμεν τὰς συνηστώσας τῶν ταχυτήτων εἰς τὴν διεύθυνσιν τοῦ ἄξονος x . Συμφώνως πρὸς τὸν ὀρισμὸν τῆς πιθανότητος ἑνὸς γεγονότος, ἣτις ὀρίζεται ὡς ὁ λόγος τῶν εὐνοϊκῶν περιπτώσεων πρὸς τὸν ὀλικῶς δυνατὸν ἀριθμὸν τῶν περιπτώσεων, ἢ πιθανότης w νὰ συναντήσωμεν μεταξὺ n ἀτόμων dn ἅτομα ἔχοντα τὴν ὀρισθεῖσαν ταχύτητα, θὰ εἶναι ἴση μετὰ τὸν λόγον:

$$w_x = \frac{(dn)_x}{n}$$

Μεταξὺ τῶν n ἀτόμων θὰ ὑπάρχωσι ὅλαι αἱ δυνατὰι ταχύτητες ἀπὸ $+\infty$ μέχρι $-\infty$, ἐξ οὗ προκύπτει ἡ ἐξίσωσις:

$$w_x = \frac{(dn)_x}{n} = \frac{f(u_x) (du)_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(u_x) (du)_x} \quad (76)$$

Ἐπειδὴ ἡ συνάρτησις $f(u_x)$ ἔχει τὴν μορφήν $e^{-\frac{E_x}{kT}}$, ἐνθα E_x σημαίνει τὴν κινητικὴν ἐνέργειαν εἰς τὴν διεύθυνσιν τοῦ ἄξονος x , ἡ ἐξίσωσις (76) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$w_x = \frac{(dn)_x}{n} = \frac{e^{-\frac{E_x}{\kappa T}} (du)_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{E_x}{\kappa T}} (du)_x} = \frac{e^{-\frac{E_x}{\kappa T}} (du)_x}{\sqrt{\frac{2\pi\kappa T}{m}}}$$

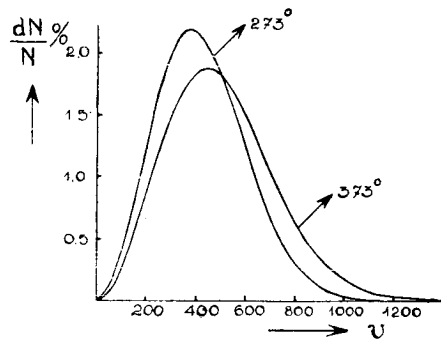
Τὸ σύμβολον κ παριστᾷ τὴν σταθερὰν τῶν ἀερίων R δι' ἓν ἕκαστον τῶν ἀτόμων, διότι ἰσοῦται πρὸς $\frac{R}{N}$, καὶ ὀνομάζεται σταθερὰ τοῦ Boltzmann.

Διὰ τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς ἐκφράζεται ἡ κατανομὴ τῶν ταχυτήτων μεταξὺ τῶν ἀτόμων εἰς μίαν μόνον διεύθυνσιν, τὴν τοῦ ἄξονος x . Ἴνα εὗρωμεν τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων τῶν ἐχόντων τὴν ὀρισθεῖσαν ταχύτητα εἰς τυχὸν στοιχεῖον τοῦ χώρου $dx dy dz$ πολλαπλασιάζομεν τὰς τρεῖς πιθανότητας εἰς τὰς τρεῖς διαστάσεις τοῦ χώρου, ἦτοι:

$$w = \frac{dn}{n} = \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi\kappa T}} \right)^3 e^{-\frac{E}{\kappa T}} (du)_x (du)_y (du)_z$$

καὶ ἔξ αὐτῆς δι' ἐπιλύσεως:

$$w = \frac{dn}{n} = \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi\kappa T}} \right)^3 e^{-\frac{E}{\kappa T}} 4\pi u^2 du \quad (78)$$



Σχ. 19.

γαλυτέρας ταχύτητας ἐνῶ ταυτοχρόνως τὸ ποσοστὸν τῶν ταχέων μορίων αὐξάνει εἰς βᾶρος τῶν βραδέων.

Ἡ πειραματικὴ ἀπόδειξις τῆς ὑπάρξεως μιᾶς τοιαύτης κατανομῆς

τῶν ταχυτήτων μεταξὺ τῶν ἀτόμων δύναται νὰ γίνῃ ἐκτὸς διὰ τῆς ἥδη ἀναφερθεῖσης μεθόδου τῶν μοριακῶν ἀκτίνων τοῦ Stern καὶ δι' ἄλλων φυσικῶν μεθόδων ἐκ τῶν ὁποίων θὰ ἀναφέρωμεν μόνον τὴν τοῦ Richardson.

Ἡλεκτρικοὶ ἀγωγοὶ θερμαινόμενοι ἐντὸς κενῶν σωλῆνων ἐκπέμπουν ἠλεκτρόνια, ἅτινα κινούμενα μετὰ διαφόρων ταχυτήτων σχηματίζουν τὸ λεγόμενον ἠλεκτρονιακὸν ἀέριον. Ἡ ἀνίχνευσις τῶν διαφόρων αὐτῶν ταχυτήτων γίνεται δι' ἑνὸς ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ ἀντιθέτου σημείου μόνον τὰ ἠλεκτρόνια τὰ ἔχοντα κινητικὴν ἐνέργειαν δυναμένην νὰ ὑπερνικήσῃ τὸ δυναμικὸν αὐτὸ φθάνουν μέχρι πλακὸς τινος συνδεδεμένης μεθ' ἑνὸς ἠλεκτρομέτρου. Μετρῶντες τὴν φόρτισιν τοῦ ἠλεκτρομέτρου συναρτήσῃ τῆς τιμῆς τοῦ δυναμικοῦ αὐτοῦ, ἐξακριβοῦμεν τὸ ποσὸν τῶν ἠλεκτρονίων, ἅτινα ἔχουσι τὰς ἐκάστοτε ὑπὸ τοῦ δυναμικοῦ διηθημένας, οὕτως εἰπεῖν, ταχύτητας. Ὁ πειραματικὸς ἔλεγχος ἐπεβεβαίωσε τὴν ὑπαρξιν μιᾶς κατανομῆς ταχυτήτων κατὰ τὸν νόμον τοῦ Maxwell καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ ἀερίου.

§ 5. Αἱ εἰδικαὶ θερμότητες ἰδανικῶν ἀερίων. Ἡ ἀρχὴ τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας.

Διὰ τὰς εἰδικὰς θερμότητας ἰδανικῶν ἀερίων παρατηρήθησαν κανονικότητες τινες, τὰς ὁποίας ἐξηγεῖ ἡ κινητικὴ θεωρία κατὰ τρόπον λίαν ἀπλοῦν, παράγουσα τὰς ἀριθμητικὰς αὐτῶν τιμὰς ἐκ τῶν κινητικῶν ἐκφράσεων τῆς ἐνεργείας καὶ τῆς θερμοκρασίας.

Ἡ μοριακὴ θερμότης ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον C_v ἀνέροχεται δι' ὅλα ἐν γένει τὰ μονατομικὰ ἰδανικὰ ἀέρια εἰς 3 περίπου μικρὰς θερμοίδας. Ἐπειδὴ τὰ ἄτομα τῶν ἰδανικῶν εἶναι τελείως ἀνεξάρτητα ἀλλήλων ὁλόκληρον τὸ περιεχόμενον τῆς ἐνεργείας αὐτῶν θὰ ἀποτελεῖται ἀπὸ κινητικὴν ἐνέργειαν, ἦτοι:

$$U = E_K = \frac{1}{2} N m u^2 = \frac{1}{2} M u^2 \quad (79)$$

ἐνθα N σημαίνει τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων, ὅπερ περιέχει ἓν γραμμάτομον καὶ M τὸ μοριακὸν ἢ ἀτομικὸν βᾶρος τοῦ ἀερίου. Ἴνα εὗρωμεν τὴν τιμὴν τῆς μοριακῆς θερμότητος C_v , ἥτις ἰσοῦται πρὸς $-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)$, διαφορίζομεν τὴν ἄνω ἐξίσωσιν (79) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν T , ἥτις ἰσοῦται, κατὰ τὴν γενομένην κινητικὴν παραγωγήν, πρὸς:

$$\frac{2}{3R} \cdot \frac{1}{2} M u^2$$

καὶ ἔχομεν

$$C_v = \frac{d\left(\frac{1}{2} M u^2\right)}{d\left(\frac{2}{3R} \cdot \frac{1}{2} M u^2\right)} = \frac{3}{2} R. \quad (80)$$

Ἐπειδὴ δὲ $R = 2$ (ἀκριβῶς 1,986), ἀντικαθιστῶντες, ἔχομεν ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὴν παρατήρησιν :

$$C_v = 3 \text{ μ. θερμ.}$$

Διὰ τὴν μοριακὴν θερμότητα ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν C_p προκύπτει ἡ τιμὴ 5 μ. θερμ. ἀφοῦ ἐδείχθη θερμοδυναμικῶς (σελ. 24), ὅτι ἡ διαφορὰ $C_p - C_v$ ἰσοῦται μὲ R , ἥτοι μὲ δύο θερμίδας. Συνεπῶς ὁ λόγος γ τῶν δύο μοριακῶν θερμότητων $\frac{C_p}{C_v}$ διὰ τὰ μονατομικὰ ἀέρια θὰ ἰσοῦται μὲ

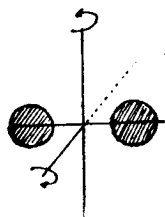
$$\frac{5}{3} = 1,666 \text{ ὡς πράγματι δεικνύει καὶ τὸ πείραμα (σελ. 25).}$$

Ἡ κινητικὴ θεωρία παραδέχεται ἐπὶ πλεόν, ὅτι αἱ τρεῖς αὐταὶ θερμίδες, ἅτινας ἀπορροφᾷ τὸ μονατομικὸν ἀέριον ἵνα αὐξήσῃ τὴν θερμοκρασίαν του κατὰ ἓνα βαθμὸν, κατανέμονται ἕξ ἴσου, ἥτοι ἀνὰ μίαν θερμίδα, εἰς τὰς τρεῖς δυνατότητας κινήσεως τὰς ὁποίας ἔχουν τὰ μονατομικὰ μόρια τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου, δηλαδὴ εἰς τὰς εὐθυγράμμους κινήσεις πρὸς τὰς τρεῖς κατευθύνσεις τοῦ χώρου x , y , z . Ἐκάστην δυνατότητα κινήσεως καλοῦμεν βαθμὸν ἐλευθερίας. Συμφώνως πρὸς τὴν παραδοχὴν αὐτήν, ὀνομαζομένην ἀρχὴν τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας, ἕκαστος βαθμὸς ἐλευθερίας ἀπορροφᾷ ^{δι' ἓνα mol} $\frac{R}{2}$ μίαν θερμίδα. Ἡ ἐξίσωσις (80) θὰ ἠδύνατο συνεπῶς νὰ γραφῆ καὶ ὡς ἑξῆς :

$$C_v = \left(\frac{R}{2}\right)_x + \left(\frac{R}{2}\right)_y + \left(\frac{R}{2}\right)_z \quad (81)$$

Κατὰ συνέπειαν, ἐὰν δι' οἰονδήποτε λόγον αὐξηθῶν οἱ βαθμοὶ ἐλευθερίας τῶν σωματιδίων, πρέπει νὰ περιμένωμεν ἀντίστοιχον αὐξῆσιν τῆς εἰδικῆς θερμότητος τοῦ ἀερίου. Τοῦτο συμβαίνει πράγματι, ὅταν τὸ μόριον τοῦ ἀερίου συνίσταται ἐκ περισσοτέρων ἀτόμων· εἰς τὴν ἀπλουστάτην περιπτώσιν ἑνὸς διατομικοῦ μορίου προστίθενται εἰς τοὺς τρεῖς βαθμοὺς ἐλευθερίας τῆς εὐθυγράμμου κινήσεως τοῦ ὅλου μορίου καὶ δύο ἕτεροι βαθμοὶ ἐλευθερίας ὀφειλόμενοι εἰς τὰς δύο περὶ τοὺς ἄξονας α καὶ β περιστροφικὰς κινήσεις, τὰς ὁποίας δύναται νὰ ἐκτελέσῃ τὸ μόριον (σχ. 20). Ἡ μοριακὴ θερμότης ἑνὸς διατομικοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου πρέπει νὰ εἶναι 5 θερμ., γεγονός ἐπιβεβαιούμενον ὑπὸ τοῦ πειράματος (ἰδὲ πίνακα 3.).

Διὰ μεγαλύτερα μόρια οἱ ἄξονες περιστροφῆς αὐξάνουν καὶ μαζὶ μὲ αὐτοὺς καὶ οἱ βαθμοὶ ἐλευθερίας. Εἰς ὑψηλοτέρας δὲ θερμοκρασίας προστίθενται εἰς τὰς κινήσεις καὶ περιστροφὰς τοῦ ὅλου μορίου καὶ ἔνδο-



Σχ. 20.

μοριακαὶ παλμικαὶ κινήσεις τῶν ἀτόμων, ὅποτε ἐπέρχεται νέα αὐξῆσις τῆς μοριακῆς θερμότητος. Ἐξ αὐτῶν ἐμφαίνεται, ὅτι ὁ λόγος $\frac{C_p}{C_v}$, ὅστις

διὰ μονατομικὰ ἀέρια ἔχει τὴν τιμὴν $\frac{5}{3}$, πρέπει διὰ πολυατομικὰ μόρια

νὰ τείνη πρὸς τὴν μονάδα, διότι τὸ κλάσμα :

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5 + E}{3 + E} \quad (82)$$

πλησιάζει τόσον περισσότερον τὴν τιμὴν τῆς μονάδος ὅσον μεγαλύτερον ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ $\frac{5}{3}$ γίνεται τὸ E , μὲ τὸ ὁποῖον θὰ παραστήσω-

μεν τὴν ἐνέργειαν, ἥτις προσλαμβάνεται λόγω τῶν νέων βαθμῶν ἐλευθερίας.

Ἡ ἀρχὴ τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας ἐπεκτεινομένη ἐπὶ τῶν εἰδικῶν θερμότητων τῶν στερεῶν σωμάτων ἐξηγεῖ τὸν νόμον τοῦ Dulong - Petit (1834). ὅστις ἐπὶ πολλὰς δεκαετηρίδας ἐχρησίμευσεν πρὸς εὗρεσιν τοῦ ἀτομικοῦ βάρους στερεῶν στοιχείων. Ὁ κανὼν αὐτὸς λέγει, ὅτι ἡ ἀτομικὴ θερμότης, δηλ. τὸ γινόμενον τῆς εἰδικῆς θερμότητος S ἐπὶ τὸ ἀτομικὸν βάρους A τῶν στερεῶν στοιχείων ἔχει τὴν σταθερὰν τιμὴν 6,4, ἥτοι :

$$C_v = A \cdot S = 6,4.$$

Εἰς τὴν στερεὰν κρυσταλλικὴν κατάστασιν τὰ ἄτομα δὲν κινεῖται ἐλευθέρως, ἀλλ' εἶναι προσηλωμένα εἰς ὠρισμένας θέσεις εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα, περὶ τὰς ὁποίας ἐκτελοῦν, ὡς περὶ θέσεις ἰσορροπίας, παλμικὰς κινήσεις. Ἐκτὸς τῆς κινητικῆς λοιπὸν ἐνεργείας τὰ ἄτομα θὰ ἔχουσι καὶ ἐνέργειαν δυναμικὴν, θέσει ἐνέργειαν. Θεωροῦντες τὴν θέσει ἐνέργειαν τῶν ἀτόμων ὡς ἓνα νέον βαθμὸν ἐλευθερίας, καταλήγομεν δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἀρχῆς τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι τὸ μονατομικὸν κρυσταλλικὸν πλέγμα, θὰ ἔχη ἐν ὅλῳ 6 βαθμοὺς ἐλευθερίας, τρεῖς κινητικὸς καὶ τρεῖς δυναμικὸς (εἰς τὰς διευθύνσεις x , y , z) καὶ συνεπῶς ἡ ἀτομικὴ αὐτοῦ θερμότης θὰ εἶναι 6 μ. θερμ. Οὕτω παρήχθη καὶ ὁ νόμος τοῦ Dulong - Petit ἐκ καθαρῶς κινητικῶν συλλογισμῶν.

Τέλος ἀκολουθοῦντες τὴν ἀρχὴν τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας μέχρι τῶν τελευταίων αὐτῆς συνεπειῶν, εὐρίσκομεν τὴν αἰτίαν διὰ τὸ γεγονός, ὅτι δὲν εὐρέθη μέχρι σήμερον σῶμά τι ἀέριον ἢ στερεὸν τοῦ ὁποίου ἡ μοριακὴ θερμότης θὰ ἦτο ἴση πρὸς 4 θερμίδας. Πράγματι, ὅπωςδήποτε καὶ ἂν ἐπιχειρήσωμε νὰ κατασκευάσωμεν μόριόν τι, δὲν θέλομεν ποτὲ ἐπιτύχει δομὴν ἔχουσαν τέσσαρας βαθμοὺς ἐλευθερίας. Τὸ ἀπλουστάτον σω-

$$\lambda = 2d \eta \mu \varphi \quad (83)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἐνὸς κρυστάλλου τοῦ κυβικοῦ συστήματος ἡ ἀπόστασις τῶν δύο ἐπιπέδων d θὰ ἰσοῦται μὲ τὴν μικροτέραν ἀπόστασιν δύο ἀτόμων. Συνεπῶς δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν, ὅτι ὁ ὄγκος τὸν ὁποῖον καταλαμβάνει ἐν ἄτομον ἐν τῷ πλέγματι θὰ ἰσοῦται πρὸς d^3 , τοῦτέστιν τὸν ὄγκον τοῦ στοιχειώδους κύβου. Ὁ στοιχειώδης ὄγκος d^3 πολλαπλασιαζόμενος ἐπὶ τὸν ζητούμενον ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων N , ἄτινα περιέχει ἐν γραμμομόριον, πρέπει νὰ ἰσοῦται μὲ τὸν μακροσκοπικῶς προσδιορίσιμον μοριακὸν ὄγκον, ἦτοι μὲ τὸ πηλίκον $\frac{M}{S}$ τοῦ μοριακοῦ βάρους M διὰ τοῦ εἰδικοῦ βάρους S . Ἄρα θὰ ἰσχύη ἡ ἐξίσωσις:

$$N \cdot d^3 = \frac{M}{S}$$

καὶ ἐξ αὐτῆς

$$N = \frac{M}{Sd^3} = \frac{M}{S} \left(\frac{2 \eta \mu \varphi}{\lambda} \right)^3 \quad (84)$$

Διὰ τὸ χλωριούχον νάτριο *π.χ.* ὅπερ κρυσταλλοῦται ἐν τῷ κυβικῷ συστήματι εὐρίσκομεν, ὅτι ἡ μὲν ἀπόστασις τῶν ἰόντων Na καὶ Cl εἶναι $2,81 \cdot 10^{-8}$ cm ἢ $2,81 \text{ \AA}$ ($1 \text{ Angström} = 10^{-8}$ cm) ὁ δὲ ὄγκος τὸν ὁποῖον καταλαμβάνουν $58,5$ γραμμάρια, ἦτοι ἐν γραμμομόριον NaCl , $26,92$ cm³. Ἐξ αὐτῶν ὑπολογίζεται ὁ ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt:

$$N = \frac{26,92}{2(2,81 \cdot 10^{-8})^3} = 6,06 \cdot 10^{23}$$

Ὁ συντελεστὴς 2 εἰσέρχεται εἰς τὸν παρανομαστὴν διότι ἐν γραμμομόριον NaCl συνίσταται ἐκ δύο σωματίων, τοῦ Na^+ καὶ Cl^-

2. Δι' ἐφαρμογῆς τῆς ὑψομετρικῆς ἐξισώσεως τοῦ Laplace εἰς κολλοειδῆ διαλύματα. Μέθοδος τοῦ Perrin.

Ὡς γνωστὸν, ἀνερχόμενοι εἰς ὑψηλότερας θέσεις διαπιστοῦμεν, ὅτι ἡ ἀτμοσφαιρική πίεσις ὀλοὲν ἐλαττοῦται, διότι ἐπὶ τῶν ὑψηλοτέρων στιβάδων πιέζει μία μικροτέρα στήλη ἀέρος. Ἡ ἐξάρτησις τῆς ἀτμοσφαιρικῆς πίεσεως ἀπὸ τοῦ ὕψους δίδεται διὰ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Laplace:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = K (h_2 - h_1) \quad (85)$$

ἦτις λέγει, ὅτι ὁ φυσικὸς λογάριθμος τοῦ λόγου τῶν πιέσεων p_1 καὶ p_2 εἰς τὰ ὕψη h_1 καὶ h_2 εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν διαφορὰν τῶν ὑψῶν

ματίδιον, τὸ μονατομικὸν μόριον, ἔχει 3, τὸ ἀμέσως πολυπλοκώτερον τὸ διατομικὸν μόριον ἔχει ἤδη 5 βαθμοὺς ἐλευθερίας.

Εἰς χαμηλὰς ὅμως θερμοκρασίας παρατηροῦμεν ἀποκλίσεις τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων ἀπὸ τὴν τιμὴν 6,4, τὰς ὁποίας δὲν δύναται νὰ ἐρμηνεύσῃ ἡ κινητικὴ θεωρία, ἥτις, ὡς δεικνύει ἡ παραχθεῖσα ἐξίσωσις (80) ἀπαιτεῖ, ὅπως ἡ εἰδικὴ θερμοτῆς εἶναι ἀνεξάρτητος ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Ἐν τῇ πραγματικότητι ὅμως αἱ εἰδικαὶ θερμοότητες ὄλων ἐν γένει τῶν σωμάτων ἐλαττοῦνται ταπεινουμένης τῆς θερμοκρασίας, δι' ὠρισμένα δὲ στοιχεῖα, ὡς ὁ ἀνθραξ, τὸ βόριον καὶ ἄλλα, ἡ πτώσις αὕτη τῆς εἰδικῆς θερμοτήτος ἔχει ἐπέλθει ἤδη εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, ἐκδηλουμένη ὡς σοβαρὰ ἀπόκλισις ἀπὸ τοῦ κανόνος τῶν Dulong - Petit.

Ἡ αἰτία τῆς περιέργου αὐτῆς ἐλαττώσεως τῆς ἰκανότητος τῶν στοιχείων πρὸς ἀποθήκευσιν θερμοτήτος εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι ἡ ἀρχὴ τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας δὲν ἰσχύει πλέον ἐκεῖ, διὰ λόγους τοὺς ὁποίους πλήρως ἐξηγεῖ ἡ θεωρία τῶν κουάντων. ¹⁾

§ 6. Πειραματικαὶ μέθοδοι ἐνδέξεως τοῦ ἀριθμοῦ τοῦ Loschmidt.

Ὅταν περὶ τὰ μέσα τοῦ παρελθόντος αἰῶνος ἐτέθησαν τὰ θεμέλια τῆς κινητικῆς θεωρίας, οἱ ἐρευνηταὶ δὲν ἐπίστευον ἀκόμη εἰς τὴν ὑπαρξίν τῶν ἀτόμων. Ὡς ἤδη ἐλέχθη, ἡ πίστις τῶν ἐπιστημόνων εἰς τὴν πραγματικὴν ὑπαρξίν αὐτῶν ἠδραιώθη, ὅταν κατορθώθη νὰ μετρηθῇ ὁ ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων, ἅτινα περιέχει ἐν γραμμομόριον ἐνὸς ἰδανικοῦ ἀερίου ἢ καὶ γενικότερον ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων, ἅτινα ἀπαρτίζουσιν ἐν γραμμομόριον μιᾶς οὐσίας εἰς οἰανδήποτε κατάστασιν. Ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς ὀνομαζόμενος ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt εὐρέθη, διὰ διαφοροτάτων τρόπων μετρήσεως ἴσος πρὸς $6,06 \cdot 10^{23}$. Ἀκολουθῶς περιγράφομεν τινὰς τῶν μεθόδων αὐτῶν, αἵτινες εἶναι τελείως ἀνεξάρτητοι ἀπ' ἀλλήλας.

1. Ἐκ τοῦ μοριακοῦ ὄγκου κρυσταλλικῶν σωμάτων. Ἐν στερεᾷ καταστάσει τὰ ἄτομα εὐρίσκονται ἐνσφηνωμένα εἰς ὠρισμένας θέσεις ἐν τῷ χώρῳ κατὰ τρόπον κανονικὸν σχηματίζοντα τὸ λεγόμενον κρυσταλλικὸν πλέγμα. Ἡ ἀπόστασις δύο ἀτόμων ἐν τῷ πλέγματι εἶναι προσδιορίσιμος διὰ τῶν ἀκτίνων Röntgen, αἵτινες προσπίπτουσαι ἐπὶ τοῦ κρυστάλλου καὶ ἀνακλῶμεναι ἐπὶ τῶν διαδοχικῶν ἐπιπέδων τοῦ πλέγματος συμβάλλουν πρὸς σχηματισμὸν μεγίστων καὶ ἐλαχίστων τῆς ἐντάσεως αὐτῶν. Ἡ ἀπόστασις τῶν ἐπιπέδων αὐτῶν d ἔχει σχέσιν μὲ τὸ μῆκος κύματος τοῦ προσπίπτοντος φωτὸς λ καὶ τὴν γωνίαν ἀνακλάσεως φ , τὴν ὁποίαν ὀρίζει ὁ τύπος τοῦ Bragg:

¹⁾ Ἴδὲ κεφάλαιον ἀτομικῆς θεωρίας.

$h_2 - h_1$. Ἡ σημασία τῆς σταθερᾶς τῆς ἀναλογίας K γίνεται καταφανῆς ἐκ τῆς παραγωγῆς τῆς ἐξίσωσος τοῦ Laplace. Ἐὰν μεταφέρωμεν ἐν γραμμομόριον τοῦ ἀέρος ἀπὸ τοῦ ὕψους h_1 εἰς τὸ ὕψος h_2 τοῦτο θέλει ἐκτονῶθαι παράγον τὸ ἔργον,

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐσωτερικῆς αὐτοῦ ἐνεργείας ἀντισταθμίζεται διὰ τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τῆς ὅλης μάζης τοῦ ἐνὸς γραμμομορίου, ἥτις τώρα, λόγῳ τοῦ μεγαλυτέρου ὕψους, ἔχει μεγαλυτέραν θέσει ἐνέργειαν καὶ δὴ κατὰ:

$$Mg(h_2 - h_1)$$

ἐνθα M εἶναι τὸ (φαινομενικὸν) μοριακὸν βάρους τοῦ ἀέρος καὶ g ἡ ἐπιτάχυνσις τῆς βαρύτητος. Ἡ ἀντιστάθμισις τῶν δύο αὐτῶν ποσῶν ἐνεργείας εἶναι ἀναγκαία, διότι μεταξὺ τῶν στιβάδων τῶν διαφόρων ὑψῶν ὑφίσταται κατάστασις ἐνεργητικῆς ἰσορροπίας. Συνεπῶς θὰ ἰσχύη:

$$RT \ln \frac{p_1}{p_2} = Mg(h_2 - h_1)$$

καὶ

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{Mg}{RT} (h_2 - h_1) \quad (86)$$

Ἄρα ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς K ὁρίζεται διὰ τῆς σχέσεως:

$$K = \frac{Mg}{RT} \quad (87)$$

Ἐπειδὴ δὲ τὸ μοριακὸν βάρους M ἰσοῦται μὲ τὸ βάρους ἐνὸς ἐκάστου τῶν μορίων ἐπὶ τὸν ἀριθμὸν αὐτῶν ἐν τῷ γραμμομορίῳ

$$M = Nm$$

ἡ ἐξίσωσις (86) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{Nmg}{RT} (h_2 - h_1) \quad (88)$$

Ἐξ αὐτῶν θὰ ἠδυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὸν ἀριθμὸν τοῦ Loschmidt N ἐὰν ἦτο γνωστὸν τὸ βάρους m ἐνὸς ἐκάστου μορίου τοῦ ἀέρος.

Ὁ Perrin ἐσκέφθη νὰ κατασκευάσῃ τεχνητὴν ἀτμόσφαιραν ἐκ σωματιῶν γνωστοῦ βάρους αἰωρουμένων ἐντὸς ὑγροῦ τινος καὶ νὰ παρατηρήσῃ τὴν πίεσιν, τὴν ὁποίαν ταῦτα ἐξασκοῦν εἰς διαφόρους ἀποστάσεις ἀπὸ τοῦ πυθμένος. Ἡ παρατήρησις τῆς πίεσεως ἐγένετο ἐμμέσως δι' ἀριθμῆσεως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν σωματιδίων κατὰ κυβικὸν ἑκατοστὸν εἰς διάφορα ὕψη

(βλέπε σχημ. 21). Ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς εἶναι ἀνάλογος τῆς πίεσεως p καὶ δύναται νὰ τεθῆ ἀντ' αὐτῆς εἰς τὴν ἐξίσωσιν (88). Ὡς αἰώρημα ἐχρησιμοποίησεν κολλοειδῆς μαστίχης, παρασκευασθὲν διὰ κατακριμνήσεως ἐνὸς ἀλκοολικοῦ διαλύματος μαστίχης δι' ὕδατος καὶ συστηματικῆς φυγοκεντρώσεως αὐτοῦ πρὸς ἐπίτευξιν ἐνιαίου μεγέθους τῶν σφαιριδίων τοῦ γαλακτώματος. Ἡ παρατήρησις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν σωματιδίων κατὰ κυβικὸν ἑκατοστὸν ἐγένετο μικροσκοπικῶς εἰς ἀποστάσεις ὑψῶν οὐχὶ μεγαλυτέρας τῶν 100 μικρ. (δηλ. 10^{-2} cm). Τὸ βάρους τῶν σφαιριδίων ὑπελόγησεν ὁ Perrin ἐκ τῆς μικροσκοπικῆς παρατηρηθείσης διαμέτρου αὐτῶν καὶ τοῦ ἐιδικοῦ βάρους τῆς μαστίχης, πρὸς διόρθωσιν τῆς ἐν τῷ ὕδατι ἐπερχομένης ἀνώσεως. Τὸ βάρους ἐνὸς σφαιριδίου

θὰ ἰσοῦται μὲ $\frac{4}{3} \pi r^3 (d_1 - d_2)$, ἐνθα

r σημαίνει τὴν ἀκτίνα αὐτοῦ, d_1 τὸ ἐιδικὸν βάρους τῆς μαστίχης καὶ d_2 τὸ τοῦ ὕδατος. Ἐκ τῶν οὕτω προσδιορισθέντων στοιχείων ὑπελόγησεν ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἐξίσωσος (88) τὸν ἀριθμὸν N καὶ εὔρεν αὐτὸν ἴσον πρὸς $6,5 \cdot 10^{23}$.

3. Ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ στοιχειώδους φορτίου τῆς ἠλεκτρικῆς τοῦ ἠλεκτρονίου.

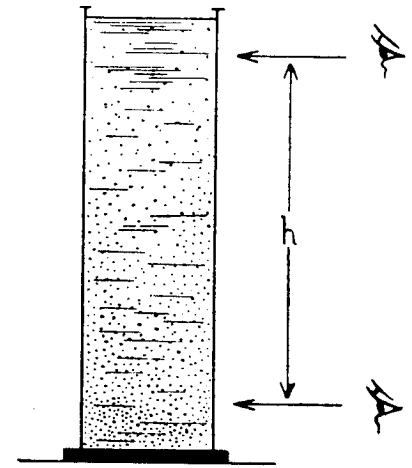
Οἱ ἠλεκτρικοὶ νόμοι τοῦ Faraday (βλέπε Κεφάλαιον Δ' Ἠλεκτροχημεία), καθ' οὓς μία ποσότης ὕλης εἶναι συνδεδεμένη μεθ' ὠρισμένης ποσότητος ἠλεκτρικῆς, ἄγουν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι τὸ ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον F (1 Faraday = 96500 Coulomb) πρέπει νὰ ἰσοῦται μὲ τὸ στοιχειῶδες φορτίον τῆς ἠλεκτρικῆς, τὸ φορτίον τοῦ ἠλεκτρονίου e , πολλαπλασιασμένον ἐπὶ τὸν ἀριθμὸν τοῦ Loschmidt N δηλ.

$$F = e N \quad (89)$$

Τοῦτο εἶναι συνέπεια τῆς ἀτομικῆς ἀντιλήψεως τῆς ὕλης καὶ τῆς ἠλεκτρικῆς.

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μεγέθους τοῦ φορτίου τοῦ ἠλεκτρονίου e συνεπάγεται κατ' αὐτὰ καὶ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀριθμοῦ N . Ἡ μέθοδος τοῦ Millikan ἐπιλαμβάνεται τῆς μετρήσεως τοῦ στοιχειώδους φορτίου e κατὰ τὸν ἑξῆς τρόπον:

Μεταξὺ δύο μεταλλικῶν πλακῶν, τῶν ὀπλισμῶν ἐνὸς πυκνωτοῦ, ὁρίζον-



Σχ. 21.

τίως τοποθετημένων, φέρομεν εἰς αἰώρησιν σταγονίδια ἐλαίου καὶ παρατηροῦμεν δι' ἐνὸς μικροσκοπίου τὴν ταχύτητα, μεθ' ἧς ταῦτα πίπτουσι εἰς τὸ πεδῖον τῆς βαρύτητος. Φωτίζοντες τὸ αἰώρημα πρὸς στιγμὴν δι' ὑπεριώδους φωτός, ἐπιτυγχάνομεν ἠλεκτρικὴν φόρτωσιν τῶν σταγονιδίων, διότι τὸ φῶς ἐξιονίζει τὴν ἀτμόσφαιραν δηλαδὴ σχηματίζει ἀρνητικὰ καὶ θετικὰ φορτία, ἅτινα προσροφόμενα ἐπικάθονται ἐπὶ τῶν σφαιριδίων τοῦ ἐλαίου. Μετὰ ταῦτα φορτίζομεν τὰς πλάκας τοῦ πυκνωτοῦ μέχρι ὠρισμένης τάσεως καὶ παρατηροῦμεν τὴν ταχύτητα τῆς πτώσεως τῶν σταγονιδίων εἰς τὸ σχηματισθὲν ἠλεκτρικὸν πεδῖον. Εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν ἡ ἄνω πλάξ εἶναι θετικῶς φορτισμένη παρατηροῦμεν ἐλάττωσιν τῆς ταχύτητος τῆς πτώσεως, διότι τὰ ἀρνητικῶς φορτισμένα σταγονίδια ἔλκονται πρὸς τὰ ἄνω. Ἡ μεταβολὴ τῆς ταχύτητος γίνεται ὁμοιωδῶς, ὡς ἐὰν τὰ φορτία, τὰ ὁποῖα φέρουσιν τὰ σταγονίδια τοῦ ἐλαίου διαφέρουσι κατὰ ἓν ἀκέραιον πολλαπλάσιον ἐνὸς ἐλαχίστου ἠλεκτρικοῦ φορτίου.

Ἡ ἐξακριβωσις αὕτη εἶναι μία τῶν θεμελιωδεστέρων παρατηρήσεων ἐπὶ τῶν ὁποίων βασίζεται ἡ ἀτομικὴ ὑπόθεσις τῆς ἠλεκτρικῆς· διότι ἐξ αὐτῆς προκύπτει, ὅτι ἡ ἠλεκτρικὴ δὲν δύναται νὰ προσληφθῇ ὑφ' ἐνὸς σώματος κατὰ οἰαδήποτε ποσά, ὧν αἱ τιμαὶ διαφέρουσι κατὰ ἓν ἀπειροελάχιστον, ἀλλὰ μόνον κατὰ ὠρισμένα ἀκέραια πολλαπλάσια ἐνὸς στοιχειώδους φορτίου e . Ὁ Millikan ὑποθέσας, ὅτι ἡ ἐλαχίστη κατὰ τὸ ἄνω πείραμα διαπιστωθεῖσα μεταβολὴ τῆς ταχύτητος ἀνταποκρίνεται εἰς φόρτωσιν τῶν σταγονιδίων δι' ἐνὸς μόνου στοιχειώδους ἠλεκτρικοῦ φορτίου, κατέληξεν εἰς τὴν τιμὴν $e_0 = 4,774 \cdot 10^{-10}$ ἀπολ. ἠλεκτροστατικὰς μονάδας διὰ τὸ φορτίον τοῦ ἠλεκτρονίου. Ἐξ αὐτοῦ ὑπολογίζεται τῇ βοηθείᾳ τῆς ἐξισώσεως (89) ὁ ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt:

$$N = \frac{F^1)}{e} = \frac{28,95 \cdot 10^{13}}{4,774 \cdot 10^{-10}} = 6,06 \cdot 10^{23}$$

4. Ἐκ τοῦ σκεδασμοῦ καὶ τῆς ἐξασθενίσεως τοῦ ἡλιακοῦ φωτός ἐν τῇ ἀτμοσφαιρᾷ.

Ἡ ὁμοιογένεια ἀερίου τινὸς εἶναι μόνον φαινομενικὴ καὶ ἰσχύει ἐφ' ὅσον θεωροῦμεν ὄγκους πολὺ μεγαλυτέρους τῶν διαστάσεων τῶν ἀτόμων. Ἐὰν ἡμεθα εἰς θέσιν νὰ παρατηρήσωμεν τὴν πυκνότητα ἀερίου τινὸς εἰς πολὺ μικρὰ στοιχεῖα τοῦ ὄγκου, θὰ ἐξηκριβοῦμεν συνεχεῖς διακυμάνσεις τῆς πυκνότητος ὀφειλομένας εἰς τὴν ἀτακτὸν κίνησιν τῶν μορίων. Τοῦτο

¹⁾ Τὸ $F = 96500$ Coulomb μετετρέπη εἰς ἀπολύτους ἠλεκτροστατικὰς μονάδας διὰ πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ τὸν συντελεστὴν $3 \cdot 10^9$.

ἐπιβεβαιοῦται διὰ παρατηρήσεως τῆς κινήσεως τοῦ Brown κolloειδῶν διαλυμάτων. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐν συνεχεί κινήσει εὐρισκομένων σωματιδίων εἰς στοιχεῖόν τι τοῦ ὄγκου δὲν εἶναι σταθερὸς, ἀλλὰ μεταβάλλεται διαρκῶς κυμαινόμενος περὶ μέσην τινὰ τιμὴν. Τῇ βοηθείᾳ τῆς θεωρίας τῶν πιθανοτήτων παράγεται ἡ σχέση:

$$\frac{1}{\alpha^2} = \frac{1}{N_m} \quad (90)$$

ἣτις λέγει, ὅτι τὸ μέσον τετράγωνον τῶν διακυμάνσεων τῆς πυκνότητος α εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογον τοῦ κατὰ μέσον ὄρον ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων N_m εἰς τὸ θεωρούμενον στοιχεῖον τοῦ χώρου.

Αἱ διακυμάνσεις τῆς πυκνότητος ἀνιχνεύονται ὀπτικῶς διὰ τοῦ σκεδασμοῦ τῶν ἀκτίνων, τὸν ὁποῖον αὐταὶ προκαλοῦσι κατὰ τὴν δίοδον τοῦ φωτός δι' αὐτῶν. Τὸ διάχυτον φῶς τῆς ἀτμοσφαιρας ὀφείλεται εἰς τὸν σκεδασμὸν τῶν ἡλιακῶν ἀκτίνων εἰς τὰς τοπικὰς αὐτὰς ἀνομοιογενείας τῆς πυκνότητος. Ὁ Lord Rayleigh ἀνεῦρε μαθηματικὰς σχέσεις μεταξὺ τῆς ἐντάσεως τοῦ σκεδασμοῦ, τοῦ ποσοῦ καὶ μεγέθους τῶν σκεδαζόντων πυρήνων εἰς τὴν παραγωγὴν τῶν ὁποίων ἡμεῖς δὲν θέλομεν ὑπεισέλθει. Ἀρκεῖ νὰ ἀναφέρωμεν τὴν σχέσηιν:

$$E = \frac{C}{\lambda^4} \quad (91)$$

ἣτις παριστᾷ τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐντάσεως τοῦ σκεδασμοῦ E ἀπὸ τὸ μῆκος κύματος λ καὶ ἀπὸ σταθερᾶν τινα C , ἣτις περιέχει τὰς διαστάσεις καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν σκεδαζόντων πυρήνων.

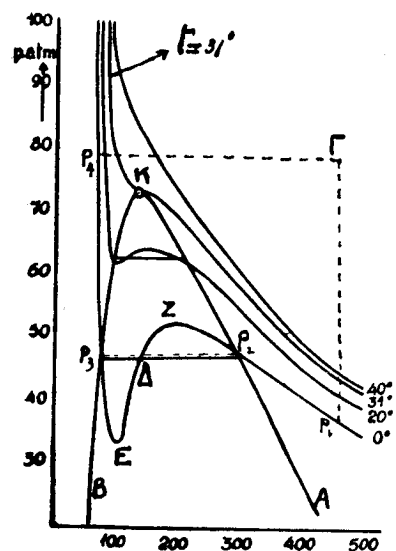
Ἡ ἐξάρτησις τοῦ E ἀπὸ τὴν τετάρτην δύναμιν τοῦ λ ἐξηγεῖ τὸ κυανοῦν χρῶμα τοῦ οὐρανοῦ· διότι ἡ ἀτμόσφαιρα φωτιζομένη ὑπὸ τοῦ ἡλίου πλαγίως ἀναλύει τὸ φῶς διὰ σκεδασμοῦ εἰς τὰ διάφορα μῆκη κύματος αὐτοῦ. Αἱ ἐρυθραὶ ἀκτῖνες ἐλάχιστα σκεδαζόμεναι διαπερῶσι τὴν ἀτμόσφαιραν, ἐνῶ αἱ κυαναί, ὑφιστάμεναι μεγαλύτερον σκεδασμὸν, φθάνουσι τὸν παρατηρητὴν καὶ προκαλοῦσι οὕτω τὴν ἐντύπωσιν τοῦ κυανοῦ. Ἀντιθέτως κατὰ τὴν ἀνατολὴν ἢ δύσιν τοῦ ἡλίου ἡ ἀτμόσφαιρα ἐμφανίζεται ῥοδίζουσα, διότι ὁ παρατηρητὴς, λόγῳ τῆς διαφορετικῆς θέσεώς του πρὸς τὸν ἥλιον, δέχεται τὰς ἐρυθρὰς ἀκτῖνας, ἐνῶ αἱ κυαναὶ ὑφίστανται σημαντικὰς ἀπωλείας λόγῳ τοῦ σκεδασμοῦ αὐτῶν πρὸς ὅλας τὰς διευθύνσεις.

Οὕτω διὰ μετρήσεως τῆς ἐντάσεως τοῦ κυανοῦ χρώματος τοῦ οὐρανοῦ ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν ἔντασιν τοῦ ἡλιακοῦ φωτός ὑπελογίσθησαν αἱ διακυμάνσεις τῆς πυκνότητος τῆς ἀτμοσφαιρας καὶ ἐξ αὐτῶν ὁ ἀριθμὸς N_m . Αἱ εὐρεθεῖσαι τιμαὶ διὰ τὸν ἀριθμὸν τοῦ Loschmidt συμφωνοῦσι ἐντὸς τῶν ὁρίων τῶν λαθῶν τῆς παρατηρήσεως, μετὰ τὰς κατὰ τὰς ἄλλας μεθόδους εὐρισκομένας τιμάς.

§ 7. Τὰ πραγματικά αέρια και ἡ ἐξίσωσις τοῦ van der Waals.

Ὡς ἰδανικά αέρια ὠρίσαμεν τὰ αέρια, τῶν ὁποίων ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου αὐτῶν. Τοῦτο προκύπτει ἀναγκαστικῶς ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι αἱ δυνάμεις συνοχῆς μεταξὺ τῶν ἀτόμων τοῦ ἰδανικοῦ αερίου εἶναι παραμεληταί. Πειρατικῶς ἀποφαινόμεθα περὶ τοῦ ἰδανικοῦ ἢ μὴ ἐνὸς αερίου διὰ τοῦ πειράματος τοῦ Joule - Thomson ὡς ἀνεπτύχθη ἀνωτέρω (σελ. 24).

Ἡ ἀκριβὴς μελέτη τοῦ φαινομένου τούτου ἀπέδειξεν, ὅτι μικρὸς μόνον ἀριθμὸς αερίων, ὡς τὸ He τὸ H₂, δεικνύει τὴν ἀνεξαρτησίαν αὐτὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἀπὸ τὴν πίεσιν καὶ δὴ εἰς κατάστασιν μικρᾶς πυκνότητος δηλ. μεγάλης ἀραιώσεως. Τὰ περισσότερα τῶν αερίων ἐκτονούμενα, καίτοι ἄνευ παραγωγῆς ἐξωτερικοῦ ἔργου, μεταβάλλουσι τὴν θερμοκρασίαν αὐτῶν, συνήθως ψυχόμενα. Τοῦτο ἐξηγείται μόνον διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι κατὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν ἀτόμων ἀπ' ἀλλήλων καταβάλλεται ἐνέργεια πρὸς ὑπερνίκησιν τῶν ἐλκτικῶν δυνάμεων μεταξὺ τῶν ἀτόμων καὶ ὅτι ἡ ἐνέργεια αὐτὴ προσφέρεται ἐκ τῆς κινητικῆς ἐνεργείας τῶν ἰδίων ἀτόμων, ἡ ὁ-



Σχ. 22.

ποία ἐλαττωμένη προκαλεῖ τὴν παρατηρουμένην ψύξιν. Παραλλήλως πρὸς τὸ φαινόμενον αὐτὸ τοῦ Joule-Thomson παρατηροῦμεν, ὅτι ὅλα τὰ αέρια, ἅτινα ἐκτονούμενα ἀλλοιοῦσι τὴν θερμοκρασίαν αὐτῶν, δὲν ὑπακούουν εἰς τὴν ἀπλήν καταστατικὴν ἐξίσωσιν:

$$p v = RT.$$

Ἐνῶ δι' ὑψηλᾶς θερμοκρασίας αἱ λεγόμεναι ἰσόθερμοι καμπύλαι ὄγκου-πίεσεως ἀκολουθοῦσι τὴν πορείαν, τὴν ὁποίαν ὑπαγορεύει ἡ ἄνω ἐξίσωσις, ταπεινουμένης τῆς θερμοκρασίας αἱ καμπύλαι δεικνύουσι αἰσθητὰς ἀποκλίσεις ἀπὸ τῆς πορείας αὐτῆς, τείνουσαι νὰ διαμορφωθῶσι κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε δι' ὠρισμένας τιμὰς θερμοκρασίας ἢ πίεσεως νὰ γίνῃ ἀνεξάρτητος ἀπὸ τὸν ὄγκον (βλεπ. σχημ. 22).

Ἡ περιοχὴ αὕτη χαρακτηριζομένη διὰ ὀριζοντίου πορείας τῆς καμπύλης ὡς πρὸς τὸν ἄξονα v γίνεται ὀλοὲν μεγαλυτέρα ὅσον χαμηλοτέρα εἶναι ἡ θερμοκρασία τοῦ αερίου, ἀντιστοιχεῖ δὲ πρὸς μίαν κατάστασιν ἰσορροπίας μεταξὺ αερίου καὶ ὑγρᾶς φάσεως, καθόσον παρατηροῦμεν, ὅτι μὲ τὴν ἐμφάνισιν τῆς πρώτης κυρτότητος εἰς τὸ σημεῖον K ἐπέρχεται καὶ ὑγροποίησις τοῦ ἐξεταζομένου αερίου. Αἱ ἰσόθερμοι καμπύλαι τοῦ σχήμ. (22) περιγράφουσι τὴν κατάστασιν τοῦ CO₂ συναρτήσεως τῶν μεταβλητῶν p, v, T , καὶ δεικνύουσι τὰς περιοχὰς πίεσεως, ὄγκου καὶ θερμοκρασίας, ἔνθα τὸ αέριον εἶναι μόνον αέριον ἢ συνυπάρχει μετὰ τῆς ὑγρᾶς του φάσεως, ἢ ἔχει τελειῶς μεταβληθῆ εἰς ὑγρὸν.

Ἡ περιοχὴ ὑπεράνω τῆς καμπύλης $t = 31^\circ$, ἣτις δεικνύει τὸ σημεῖον ἀλλαγῆς κατευθύνσεως, εἶναι ἡ περιοχὴ ὑπάρξεως τῆς αερίου μόνον φάσεως, ὁμοίως καὶ ἡ περιοχὴ δεξιὰ τῆς καμπύλης AP₂K. Ἡ καμπύλη AP₂KP₃B περικλείουσα τὰ ὀριζόντια τμήματα τῶν ἰσοθέρμων καμπυλῶν ὀρίζει τὰς τιμὰς πίεσεως ὄγκου καὶ θερμοκρασίας εἰς τὰς ὁποίας δύνανται νὰ συνυπάρξωσι ἡ αέριος καὶ ὑγρὰ φάσις ἐν καταστάσει θερμοκτικῆς ἰσορροπίας· τέλος τὸ τμήμα ἀριστερὰ τῆς καμπύλης KP₃B εἶναι ἡ περιοχὴ τῆς ὑγρᾶς μόνον φάσεως.

Ἐξ αὐτῶν συμπεραίνομεν, ὅτι ὅταν ἡ θερμοκρασία τοῦ αερίου εἶναι μεγαλυτέρα τῆς θερμοκρασίας τοῦ σημείου K δὲν δύναται νὰ ἐπέλθῃ ὑγροποίησις τοῦ αερίου, ὅσονδήποτε μεγάλην πίεσιν καὶ ἂν ἐφαρμόσωμεν. Τὸ σημεῖον K, ὀνομάζεται κρίσιμον σημεῖον καὶ ἔχει ὠρισμένας τιμὰς (p, v, T) χαρακτηριστικὰς δι' ἕκαστον αέριον. Ἡ εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον θερμοκρασίας T_c ἀντιστοιχοῦσα πίεσις p_c ὀνομάζεται κρίσιμος πίεσις ὁ δὲ ὄγκος, κρίσιμος ὄγκος v_c .

Ὁ κάτωθι πίναξ ἀναφέρεται εἰς τὰ κρίσιμα δεδομένα μιᾶς σειρᾶς πραγματικῶν αερίων.

Πίναξ 5.

Κρίσιμα δεδομένα πραγματικῶν τινων αερίων.

Ἀέριον	T_c	p_c
H ₂	33,29	12,8
H ₂ O	647	217,5
N ₂	126	33,5
O ₂	154,38	50,8
CO ₂	304,1	73,00
He	5,3	2,26
Cl ₂	419,0	93,5
Ar	150,8	52,9
CH ₃ COCH ₃	505,8	52,2

Ἐπειδὴ αἱ περιγραφεῖσαι καμπύλαι εἶναι χαρακτηριστικαὶ δι' ὅλα τὰ ἀέρια καὶ τοὺς ἀτμούς, ἔπεται, ὅτι ὅλα ἐν γένει τὰ ἀέρια εἶναι ὑγροποιήσιμα, ἀφοῦ θὰ ὑπάρχη δι' αὐτὰ μία περιοχὴ πίεσεως καὶ θερμοκρασίας, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ πίεσις αὐτῶν θὰ εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου. Ἡ ἀνεξαρτησία τῆς πίεσεως ἀπὸ τὸν ὄγκον προκύπτει ἐκ τοῦ ὅτι ὑγρὰ καὶ ἀέριος φάσις εὐρίσκονται ἐν καταστάσει θερμοκτικῆς ἰσορροπίας, ὥστε ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ δηλ. ἡ πίεσις τῆς ἀερίου φάσεως νὰ εἶναι τελείως καθωρισμένη ὑπὸ τῆς θερμοκρασίας. 1) Ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ αὐξήσωμεν τὴν πίεσιν τῆς ἀερίου φάσεως, ἐλαττοῦντες τὸν ὄγκον διὰ συμπίεσεως, δὲν θέλομεν ἐπιτύχει τοῦτο, διότι τὸ συμπιεζόμενον ἀέριον μετατρέπεται μερικῶς εἰς ὑγρὸν οὕτως, ὥστε ὁ κατὰ κυβικὸν ἕκατοστὸν ἀριθμὸς τῶν μορίων, τοῦτέστιν ἡ πίεσις αὐτοῦ, παραμένει σταθερὸς. Ἡ σταθερότης τῆς πίεσεως διατηρεῖται μέχρις ὅτου ἐξαφανισθῇ καὶ τὸ τελευταῖον ἴχνος τῆς ἀερίου φάσεως, δηλαδὴ μέχρις ὅτου οἱ ἀτμοὶ μετατραπῶσι τελείως εἰς ὑγρὸν. Τότε ἡ πίεσις τοῦ συστήματος μεταβάλλεται ἀποτόμως κατὰ τὴν μεταβολὴν τοῦ ὄγκου αὐτοῦ, δηλαδὴ ἵνα ἐλαττώσωμεν τὸν ὄγκον τῆς ὑγρᾶς φάσεως ἀπαιτοῦνται πολὺ μεγάλαι πίεσεις. Τοῦτο ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν γνωστὴν μικράν, ἐν συγκρίσει μὲ τὰ ἀέρια, συμπιεστικότητα τῶν ὑγρῶν. Ἀναχωροῦντες λοιπὸν ἀπὸ τῆς θέσεως P_1 τῆς ἰσοθέρμου, ἔνθα εὐρίσκεται τὸ ἀέριον, φθάνομεν δι' ἐλαττώσεως τοῦ ὄγκου, συμπιέζοντες αὐτὸ ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, εἰς τὸ σημεῖον P_2 , ἔνθα ἐμφανίζεται, διὰ μερικῆς ὑγροποιήσεως αὐτοῦ, ὑγρὰ φάσις σχηματιζομένου τοῦ χαρακτηριστικοῦ μηνίσκου. Ἐφ' ὅσον συνυπάρχουν αἱ δύο φάσεις βαδίζομεν, κατὰ τὴν ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου τοῦ συστήματος, ἐπὶ τοῦ εὐθυγραμμοῦ τμήματος $P_2 P_3$, μέχρις ὅτου ἐξαφανισθῇ τελείως ἡ ἀέριος φάσις. Εἰς τὴν περιοχὴν $P_3 P_4$ ὑφίσταται μόνον τὸ ὑγρὸν. Ἐὰν ἐπανελαμβάναμεν τὸ πείραμα ἐπὶ μιᾶς ἄλλης ὑψηλοτέρας ἰσοθέρμου ὑπερκειμένης τῆς καμπύλης $t=31^\circ$ ἐπὶ τῆς ὁποίας κεῖται τὸ κρίσιμον σημεῖον, τότε δὲν θὰ ἐπήρχετο κἂν ὑγροποιήσις.

Ἡ θέσις τῆς χαρακτηριστικῆς αὐτῆς ἰσοθέρμου ἄνωθεν τῆς ὁποίας δὲν δύναται νὰ ἐπέλθῃ ὑγροποιήσις τοῦ ἀερίου ὅσονδήποτε μεγάλας πίεσεις καὶ ἂν ἐφαρμόσωμεν, εἶναι λίαν διάφορος διὰ τὰ διάφορα ἀέρια ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος (5). Διὰ τινὰ τῶν ἀερίων ὡς τὸ O_2 N_2 H_2 καὶ He αἱ θερμοκρασίαι εἶναι τόσον χαμηλαί, ὥστε κατὰ τὸν παρελθόντα αἰῶνα, ὅταν ἀκόμη ἡ τεχνικὴ τῶν χαμηλῶν θερμοκρασιῶν δὲν εἶχεν εἰσέτι ἀναπτυχθῆ, ἐνομιζέτο, ὅτι ταῦτα δὲν δύναται κἂν νὰ ὑπάρξωσιν εἰς ὑγρὰν κατάστασιν δι' ὃ καὶ ὀνομάσθησαν μόνιμα ἀέρια. Σήμερον γνωρίζομεν, καὶ τοῦτο ὀφείλεται κυρίως εἰς τὰς ἐκτεταμένας σχετικᾶς

ἔρευνας τοῦ Andrews, ὅτι ὅλα τὰ ἀέρια δύναται νὰ ὑγροποιηθῶσι, ἀρκεῖ ἡ θερμοκρασία αὐτῶν νὰ εἶναι χαμηλοτέρα τῆς κρίσιμου θερμοκρασίας.

Ὡς δεῦτερον συμπέρασμα μεγάλης θεωρητικῆς σπουδαιότητος, τὸ ὁποῖον πορίζομεθα ἐκ τῶν διαγραμμάτων καταστάσεως τοῦ Andrews, εἶναι ὅτι μεταξὺ ἀερίου καὶ ὑγρᾶς καταστάσεως τῆς ὕλης δὲν ὑφίσταται διζικὴ τις διαφορὰ ὡς π. χ. μεταξὺ τῆς κρυσταλλικῆς καὶ τῆς ἀερίου. Ἡ κρυσταλλικὴ κατάστασις διακρίνεται διὰ τὴν μεγάλην τάξιν, μεθ' ἧς τὰ μόρια εἶναι διατεταγμένα σχηματίζοντα τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα. Ἡ ἀέριος κατάστασις ὅλως ἀντιθέτως εἶναι ἡ κατάστασις τῆς τελείας ἀταξίας τῶν μορίων. Μεταξὺ ἀερίου καὶ ὑγρᾶς φάσεως ὅμως δὲν ὑπάρχει ὄριον ἀψιτηγᾶς διακρίσεως, διότι αὐτὰ διαφέρουσι μόνον κατὰ τὴν μέσσην ἀπόστασιν τῶν ἀτόμων ἀπ' ἀλλήλων. Ἡ ἀπόστασις αὕτη εἶναι μεγαλυτέρα διὰ τὰ ἀέρια καὶ μικροτέρα διὰ τὰ ὑγρά. Καὶ τοῦτο συμπεραίνομεν ἐκ τοῦ ὅτι δυνάμεθα νὰ μεταβῶμεν ἀπὸ τῆς ἀερίου εἰς τὴν ὑγρὰν κατάστασιν καὶ ἀνάπαλιν κατὰ τρόπον συνεχῆ, δηλαδὴ χωρὶς νὰ προκαλέσωμεν ἐμφάνισιν τοῦ χαρακτηριστικοῦ μηνίσκου τοῦ χωρίζοντος ὑγρὰν καὶ ἀέριον φάσιν. Πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ πειράματος τούτου πρέπει νὰ παρακάμψωμεν τὴν περιοχὴν AP_2KP_3B . Ἐὰν εὐρισκόμεθα λ. χ. εἰς τὴν θέσιν P_1 , ἔνθα τὸ σύστημα εἶναι ἀέριον, μεταφέρομεν αὐτὸ εἰς τὴν κατάστασιν P_4 , ἔνθα τοῦτο εἶναι ὑγρὸν, οὐχὶ διὰ τῆς ὁδοῦ $P_1P_2P_3P_4$, ἀλλ' ἀκολουθοῦντες τὴν διακεκομμένην γραμμὴν P_1GP_4 . Πρὸς τοῦτο θερμαίνομεν πρῶτον τὸ ἀέριον ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας T_1 εἰς τὴν θερμοκρασίαν T' ἀντιστοιχοῦσης εἰς τὸ σημεῖον G , τηροῦντες τὸν ὄγκον σταθερόν, ὁπότε ἡ πίεσις αὐτοῦ αὐξάνει. Κατόπιν ψύχομεν τὸ σύστημα μέχρι τῆς ἀρχικῆς του θερμοκρασίας T_1 τηροῦντες τὴν πίεσιν σταθεράν, ὁπότε ἐλαττοῦται ὁ ὄγκος αὐτοῦ. Ὅτι ἔχομεν τώρα πρὸ ἡμῶν εἶναι ὑγρὸν, ἀφοῦ εὐρισκόμεθα εἰς τὸ σημεῖον P_4 . Δὲν εἴμεθα ὅμως εἰς θέσιν νὰ εἴπωμεν εἰς ποῖον ἀκριβῶς σημεῖον τῆς διαδρομῆς ἐπῆλθεν ἡ ὑγροποίησις. Αὕτη ἐγένετο βαθμιαίως διὰ τῆς συνεχοῦς ἐλαττώσεως τῆς μεταξὺ τῶν μορίων ἀποστάσεως.

Νῦν γεννᾶται τὸ ἐρώτημα ἐὰν δυνάμεθα νὰ παραγάγωμεν θεωρητικῶς ἐξίσωσιν τινα, ἣτις θὰ περιέγραφεν ἐξαντλητικῶς τὴν συμπεριφορὰν αὐτὴν τῶν πραγματικῶν ἀερίων καὶ ἀτμῶν, ἀποδίδουσα τὴν παρατηρουμένην πορείαν τῶν ἰσοθέρμων καμπυλῶν.

Ἴνα παραγάγωμεν τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν τῶν πραγματικῶν ἀερίων, πρέπει νὰ ἐπιφέρωμεν δύο διορθώσεις εἰς τὴν ἐξίσωσιν $pv = RT$. 1^{ον} Νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὸν παραμεληθέντα ἴδιον ὄγκον τῶν ἀτόμων, ἀφαιροῦντες αὐτὸν ἀπὸ τὸν ὄγκον ὃν κατέχει τὸ ἀέριον καὶ 2^{ον} νὰ προσθέσωμεν εἰς τὴν ἐξωτερικῶς ἐπὶ τοῦ ἀερίου ἐξασκουμένην πίεσιν καὶ μίαν ἐνδοπίεσιν.

1) Βλέπε κανόνα τῶν φάσεων τοῦ Gibbs.

Πράγματι ἐὰν συγκρίνωμεν τὰς παρατηρουμένας καμπύλας τῶν πραγματικῶν ἀερίων μετὰ τῶν καμπυλῶν τῶν προκυπτουσῶν ἐκ τῆς ἐξίσωσως

$$pv = RT$$

παρατηροῦμεν, ὅτι ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου ἐλαττοῦται περισσότερο, αὐξανομένης τῆς πίεσεως, ἀφ' ὅτι ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν ἐξωτερικὴν πίεσιν p . Τὸ πραγματικὸν ἀέριον συμπεριφέρεται δηλαδὴ ὡς ἐὰν ὑπέκειτο καὶ εἰς ἄλλην τινα ἐσωτερικὴν πίεσιν p' τὴν ὀνομαζομένην ἐνδοπίεσιν, ἣτις προέρχεται ἐκ τῆς ἀμοιβαίας ἑλξεως τῶν ἀτόμων. Ὁ van der Waals θέτει τὴν ἐνδοπίεσιν ταύτην ἀντιστρόφως ἀνάλογον πρὸς τὸ τετράγωνον τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου v , ἦτοι:

$$p' = \frac{\alpha}{v^2} \quad (92)$$

ἐνθα α σημαίνει μίαν σταθεράν, χαρακτηριστικὴν δι' ἕκαστον πραγματικὸν ἀέριον. Ἀφ' ἑτέρου διὰ πολὺ μεγάλας πιέσεις, δηλαδὴ μικροὺς ὄγκους αἱ διαστάσεις τῶν ἀτόμων δὲν δύνανται νὰ παραμεληθῶσι ἔναντι τοῦ ὄγκου ὃν κατέχει τὸ ἀέριον. Ὁ πραγματικὸς διὰ τὴν κίνησιν τῶν ἀτόμων διαθέσιμος ὄγκος θὰ ἰσοῦται κατὰ τὸν van der Waals μὲ $v - \beta$, ἐνθα β εἶναι μία σταθερὰ ἐξαρτωμένη ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἀερίου καὶ ἡ ὁποία παριστᾷ τὸ τετραπλάσιον τοῦ ὄγκου, τὸν ὁποῖον καταλαμβάνουν πρᾶγματι τὰ ἄτομα. Συνεπῶς ἡ καταστατικὴ ἐξίσωσις τῶν πραγματικῶν ἀερίων λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\left(p + \frac{\alpha}{v^2}\right)(v - \beta) = R'T \quad (93)$$

ἐνθα R' ἔχει τιμὰς κατὰ τι διαφερούσας ἀπὸ ἀερίου εἰς ἀέριον.

Διερευνῶντες τὴν ἐξίσωσιν (93) τοῦ van der Waals ἐννοοῦμεν, ὅτι ἡ ἐξίσωσις τῶν ἰδανικῶν ἀερίων $pv = RT$ εἶναι μερικὴ περίπτωσις τῆς ἐξίσωσως τῶν πραγματικῶν ἀερίων καὶ δὴ διὰ μεγάλας ἀραιώσεις· διότι ὅταν τὸ v προσλάβῃ μεγάλας τιμὰς, τὸ $\frac{\alpha}{v^2}$ γίνεται πολὺ μικρὸν

καὶ δύνανται νὰ παραμεληθῇ ἔναντι τοῦ p . Ἐπίσης ἔναντι μεγάλου v δύνανται νὰ παραμεληθῇ τὸ β . Ἡ ἐξίσωσις (93) μετατρέπεται οὕτω εἰς τὴν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων. Τοῦτο συμφωνεῖ πλήρως μὲ τὴν παρατήρησιν, ὅτι ὅλα τὰ πραγματικὰ ἀέρια συμπεριφέρονται ὡς ἰδανικά, ὅταν ἐξετασθῶσι εἰς ἀρκούντως μεγάλας ἀραιώσεις.

Ἐκτελοῦντες τὰς πράξεις εἰς τὴν ἐξίσωσιν τοῦ van der Waals καὶ διατάσσοντες τὰ μέλη αὐτῆς κατὰ τὰς κατιούσας δυνάμεις τοῦ ὄγκου παρατηροῦμεν, ὅτι αὕτη εἶναι τρίτου βαθμοῦ, ἦτοι:

$$v^3 - \left(\beta + \frac{R'T}{p}\right)v^2 + \frac{\alpha}{p}v - \frac{\alpha\beta}{p} = 0 \quad (94)$$

Συνεπῶς πρέπει διὰ κάθε τιμὴν τῆς πίεσεως νὰ ἀναμείνωμεν τρεῖς τιμὰς τοῦ ὄγκου. Ἐκ τῶν τριῶν αὐτῶν ῥιζῶν θὰ εἶναι ἡ δύο φανταστικαὶ καὶ μία πραγματικὴ ἢ δύο πραγματικαὶ καὶ μία φανταστικὴ ἢ καὶ αἱ τρεῖς πραγματικαί. Τοῦτο ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν τιμῶν θερμοκρασίας καὶ πίεσεως, τὰς ὁποίας θεωροῦμεν, ὡς γίνεται φανερότερον ὅταν παρακολουθήσωμεν τὰς καμπύλας τοῦ σχήματος (22), αἵτινες εἶναι αἱ γραφικαὶ παραστάσεις τῆς ἐξίσωσως (94). Εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας αἱ ἰσοθέρμοι $pv -$ καμπύλαι συμπίπτουν σχεδὸν μετὰ τῶν ἰσοθέρων τῶν ἰδανικῶν ἀερίων. Μικραὶ τινες ἀποκλίσεις γίνονται τόσον αἰσθητότεροι, ὅσον περισσότερο πλησιάζομεν πρὸς τὸ κρίσιμον σημεῖον. Εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν ἀντιστοιχεῖ εἰς ἑκάστην τιμὴν πίεσεως μία μόνον πραγματικὴ τιμὴ ὄγκου, αἱ ἄλλαι δύο ῥίζαι εἶναι φανταστικαί. Πράγματι ὡς μὴ ἔχουσαι φυσικὴν ὑπόστασιν δὲν συναντῶνται καὶ εἰς τὴν πραγματικότητα.

Εἰς θερμοκρασίας χαμηλοτέρας τῆς κρισίμου θερμοκρασίας, ἐκ τῶν τριῶν ῥιζῶν ὄγκου δύο εἶναι πραγματικαί, ἡ τρίτη εἶναι φανταστικὴ. Εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν πρᾶγματι αἱ καμπύλαι σχηματίζουσι ἕν μέγιστον καὶ ἕν ἐλάχιστον, οὕτως ὥστε νὰ ἀντιστοιχῶσι εἰς ἑκάστην τιμὴν πίεσεως τρεῖς τιμαὶ ὄγκου. Ἐξ αὐτῶν δύο μόνον εἶναι πραγματικαί, αἱ P_3 καὶ P_2 , ἀνήκουσαι ἢ μὲν μία εἰς τὴν ὑγρὰν ἢ δὲ ἄλλη εἰς τὴν ἀέριον φάσιν. Ἡ τρίτη Δ κειμένη ἐπὶ τῆς καμπύλης τῆς συνδεούσης τὸ μέγιστον μετὰ τοῦ ἐλαχίστου, εἶναι φανταστικὴ καὶ δὲν συναντᾶται εἰς τὴν πραγματικότητα. Τέλος εἰς τὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν τοῦ κρισίμου σημείου αἱ τρεῖς ῥίζαι τοῦ ὄγκου εἶναι πραγματικαὶ καὶ ἴσαι πρὸς ἀλλήλας. Πράγματι τὰ σημεῖα P_2 , Δ , P_3 , αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, πλησιάζουν ὁλοὴν καὶ συμπίπτουν εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον.

Ἐπὶ κανονικὰς συνθήκας τὸ τμήμα $P_2Z\Delta EP_3$ τῆς καμπύλης δὲν παρατηρεῖται, διότι, ὡς ἤδη ἀνεπτύχθη, τὸ ἀέριον ὑδροποιούμενον μεταβάλλει τὸν ὄγκον αὐτοῦ συμφώνως πρὸς τὴν παράλληλον πρὸς τὸν ἄξονα v εὐθείαν $P_2 P_3$. Τὰ τμήματα ὅμως P_2Z καὶ P_3E δύνανται νὰ πραγματοποιηθῶσι ὑπὸ ἐξαιρετικὰς συνθήκας. Τὸ μὲν τμήμα P_2Z παριστᾷ τὴν κατάστασιν ὑπερκόρων ἀτμῶν, τὸ δὲ τμήμα P_3E τὴν κατάστασιν ὑπερθέρμου ὑγροῦ. Αὗται εἶναι ἀνώμαλοι καταστάσεις τῆς ὕλης. Τὸ ἀέριον ἐλλείψει πυρήνων ὑδροποιήσεως παραμένει ἀέριον, παρ' ὅτι αἱ τιμαὶ τῆς πίεσεως καὶ θερμοκρασίας ἀνταποκρίνονται ἤδη εἰς τὴν ὑγρὰν κατάστασιν. Ὡσαύτως ὑγρὸν τι δύνανται νὰ διατηρήσῃ τὴν ὑγρὰν κατάστασιν ἀκολούθου τὸ τμήμα P_3E , καίτοι αἱ τιμαὶ πίεσεως καὶ θερμοκρασίας εἶναι τοιαῦται, ὥστε νὰ ἔχη ἐπέλθει μερικὴ ἐξαέρωσις αὐτοῦ. Ἡ ὑπερθέρμος αὕτη

κατάστασις πραγματοποιείται, όταν ἐλλείπωσι ἄτμοι, οἵτινες θὰ ἠδύναντο νὰ χρησιμεύσωσι ὡς πυρῆνες ἐξαερώσεως. Ἐννοεῖται, ὅτι αἱ καταστάσεις αὗται εἶναι λίαν ἀσταθεῖς, ἐγκαταλειπόμεναι ὑπὸ τοῦ αερίου ἢ τοῦ ὑγροῦ εὐθύς ὡς τοῦτο ἔλθει εἰς ἐπαφήν ἔστω καὶ μὲ ἐλάχιστὰ ἴχνη τῆς ὑπὸ τὰς θεωρουμένης συνθήκας σταθερᾶς φάσεως. Τέλος τὸ τμήμα ΕΔΖ, ὅπερ περιλαμβάνει καὶ τὴν ἀναφερθεῖσαν φανταστικὴν τιμὴν Δ δὲν ἐπραγματοποιήθη. Τοῦτο ἄλλωστε προβλέπει ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου τοῦ συστήματος ἐλαττουμένης τῆς πίεσεως!

Ἐξ αὐτῶν συμπεραίνομεν, ὅτι ἡ ἐξίσωσις τοῦ van der Waals ἀποδίδει πλήρως τὰς καταστατικὰς ἀλλοιώσεις τῶν πραγματικῶν αερίων. Ἐπὶ πλέον μᾶς ἐπιτρέπει νὰ ὑπολογίσωμεν τὰς σταθερὰς α καὶ β, αἵτινες ἔχουσι σχέσιν μὲ τὰς διαστάσεις καὶ ιδιότητες τῶν ἀτόμων τοῦ αερίου.

Εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον Κ, ἐπειδὴ ἡ καμπύλη, δι' ἓν ἀπειροελάχιστον τμήμα αὐτῆς, βαίνει παραλλήλως πρὸς τὸν ἄξονα v , θὰ ἰσχύη $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_k = 0$.

Ἄλλὰ καὶ ἡ δευτέρα παράγωγος τῆς πίεσεως ὡς πρὸς τὸν ὄγκον πρέπει νὰ ἰσοῦται μὲ τὸ μηδέν, διότι τὸ κρίσιμον σημεῖον εἶναι ταυτοχρόνως καὶ σημεῖον ἀλλαγῆς τῆς διευθύνσεως τῆς καμπύλης, ὡς φαίνεται σαφέστερον ἐκ τῶν ἰσοθέρμων εἰς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας. Συνεπῶς θὰ ἰσχύη καὶ $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_k = 0$. Αἱ τιμαὶ τῶν δύο αὐτῶν παραγῶγων, προσδιοριζόμεναι ἐκ τῆς ἐξίσωσεως τοῦ van der Waals, ἐπιτρέπουσι τὴν συσχέτισιν τῶν σταθερῶν α καὶ β μετὰ τῶν κρίσιμων δεδομένων, διότι

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_k = \frac{3\alpha}{v_k^2} - \frac{R'T_k}{(v_k - \beta)^2} = 0$$

καὶ

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_k = \frac{2R'T_k}{(v_k - \beta)^3} - \frac{6\alpha}{v_k^3} = 0$$

Ἐξ αὐτῶν εὐρίσκομεν τὰς ἀναφερθεῖσας σχέσεις

$$v_k = 3\beta \quad p_k = \frac{\alpha}{27\beta^2} \quad T_k = \frac{8}{27} \frac{\alpha}{R'\beta} \quad (95)$$

Αἱ συναρτήσεις αὗται ἀποτελοῦν ἓν μέσον ὑπολογισμοῦ τῶν ἀτομικῶν σταθερῶν ἐκ τῶν κρίσιμων δεδομένων ὡς καὶ ἀντιστρόφως. Ἐκ τῶν κρίσιμων δεδομένων δύνανται νὰ ὑπολογισθῶσι αἱ ἀτομικαὶ σταθεραὶ καὶ ἐξ αὐτῶν αἱ διαστάσεις τῶν ἀτόμων. Διὰ τὸ διοξειδίον τοῦ ἀνθρακος π.χ. εὐρέθησαν αἱ κάτωθι τιμαί:

	p_k	v_k	T_k
Πειραματικῶς . . .	73 ἀτμ.	105 cm ³	31,2° βαθ. Κελσ.
Ἐκ τῆς ἐξίσωσεως τοῦ van der Waals	73 »	128 »	32,0° »

Ἡ εὕρεσις τῶν διαστάσεων τῶν ἀτόμων ἐκ τῶν σταθερῶν τῆς ἐξίσωσεως τοῦ van der Waals δὲν χρησιμοποιεῖται σήμερον, διότι ἡ ἔρευνα τῆς συστάσεως τοῦ ἀτόμου ἀνεῦρεν ἄλλας μεθόδους κατὰ πολὺ ἀκριβεστεράς αὐτῆς.

Αἱ ἀναφερθεῖσαι ὁμως σχέσεις μεταξὺ τῶν κρίσιμων δεδομένων καὶ τῶν ἀτομικῶν σταθερῶν α καὶ β δύνανται νὰ μᾶς χρησιμεύσωσι πρὸς ἀπελευθέρωσιν τῆς καταστατικῆς ἐξίσωσεως τῶν πραγματικῶν αερίων ἀπὸ τὰς σταθερὰς αὐτάς, ὥστε νὰ κερδίσωμεν ἐξίσωσιν γενικὴν, ἰσχύουσαν δι' ὅλα ἐν γένει τὰ πραγματικὰ αέρια, ὁμοίαν μὲ τὴν ἐξίσωσιν τῶν ἰδανικῶν αερίων, ἣτις ἰσχύει δι' ὅλα ἀνεξαιρέτως τὰ αέρια, ἅτινα εὐρίσκονται ἐν ἰδανικῇ καταστάσει. Πρὸς τοῦτο ἀντικαθιστῶμεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν τοῦ van der Waals τὰς σταθερὰς α καὶ β διὰ τῶν συναρτήσεων αὐτῶν τοῦ κρίσιμου ὄγκου v_k τῆς κρίσιμου πίεσεως p_k καὶ τῆς κρίσιμου θερμοκρασίας T_k καὶ καταλήγομεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν:

$$\left(\frac{p}{p_k} + \frac{3v_k^2}{v^2}\right) \left(3\frac{v}{v_k} - 1\right) = 8\frac{T}{T_k} \quad (96)$$

Τὰ κλάσματα $\frac{p}{p_k}$, $\frac{v}{v_k}$ καὶ $\frac{T}{T_k}$ ὀνομάζομεν ἀνηγμένην πίεσιν, ἀνηγμένον ὄγκον καὶ ἀνηγμένην θερμοκρασίαν, καὶ συμβολίζομεν αὐτὰ διὰ τῶν ἑλληνικῶν στοιχείων, π, φ καὶ θ. Ἡ ἐξίσωσις (96) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) (3\varphi - 1) = 8\theta \quad (97)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη μᾶς λέγει, ὅτι ὅλα τὰ πραγματικὰ αέρια ὀφείλουσι νὰ ὑπακούσωσι εἰς τὴν ἐξίσωσιν αὐτήν, ἐφ' ὅσον αἱ μεταβληταὶ πίεσεως, ὄγκου καὶ θερμοκρασίας εἰσέρχονται εἰς τὴν ἐξίσωσιν ὡς τμήματα τῶν κρίσιμων δεδομένων, δηλαδὴ ὡς κλάσματα τῆς κρίσιμου πίεσεως, τοῦ κρίσιμου ὄγκου καὶ τῆς κρίσιμου θερμοκρασίας.

Ὁ πειραματικὸς ἔλεγχος τῶν συνεπειῶν αὐτῶν ἐκ τῆς ἐξίσωσεως τοῦ van der Waals ἐγένετο ὑπὸ τοῦ Young, ὅστις πράγματι εὗρεν, ὅτι αἱ καταστατικαὶ καμπύλαι τῶν πραγματικῶν αερίων συμπύπτουν, ὅταν αἱ μεταβληταὶ αὐτῶν μετρηθῶσι ὡς τμήματα τῶν κρίσιμων δεδομένων. Ἡ

ἀνηγμένη καταστατική ἔξις (97) ἰσχύει γενικῶς δι' ὅλα τὰ πραγματικά ἀέρια, ἀνεξαρτήτως τῆς χημικῆς συστάσεως αὐτῶν, ὅπως ἡ ἔξις (13) διὰ τὰ ἰδανικά ἀέρια.

Οὕτω ἀγόμεθα εἰς τὸ ὀνομαζόμενον θεώρημα τῶν ἀντιστοιχῶν καταστάσεων, καθ' ὃ δύο ἀέρια εὐρίσκονται τότε ὑπὸ τὰς αὐτὰς συγκρισίμους ἐξωτερικὰς συνθήκας, ὅταν ἔχωσι ἴσους ἀνηγμένους ὄγκους, ἀνηγμένην πίεσιν καὶ ἀνηγμένην θερμοκρασίαν. Τότε λέγομεν, ὅτι τὰ δύο ἀέρια εὐρίσκονται εἰς ἀντιστοιχοὺς καταστάσεις. Κατωτέρω θέλομεν γνωρίσει πραγματικὰς τινὰς ἐφαρμογὰς καὶ συνεπείας τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοιχῶν καταστάσεων.

Διὰ τὰ πραγματικά ἀέρια δὲν ἰσχύει ἡ ἔξις:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (11)$$

Συνεπῶς οἱ ἄτμοι καὶ τὰ πραγματικά ἀέρια ἐκτονούμενα πρέπει νὰ ἐμφανίζον ἀλλοίωσιν τῆς θερμοκρασίας, ἥτις δύναται νὰ συνίσταται εἰς θέρμασιν ἢ εἰς ψύξιν τοῦ αερίου. Τοῦτο ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν τιμῶν τῶν σταθερῶν α καὶ β τοῦ αερίου καὶ ἐκ τῆς θερμοκρασίας T εἰς τὴν ὁποίαν λαμβάνει χώραν ἡ ἐκτόνωσις. Ἐὰν διαφορίσωμεν ἐν τῇ ἔξισίσει τοῦ van der Waals τὴν θερμοκρασίαν ὡς πρὸς τὴν πίεσιν καταλήγομεν εἰς τὴν ἔξισιν:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{RT} - \beta\right)}{C_p} \quad (98)$$

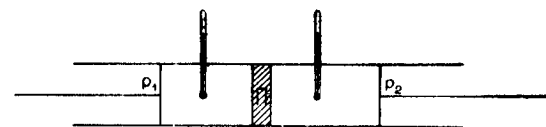
Ἐξ αὐτῆς ἐμφαίνεται, ὅτι τὸ σημεῖον τῆς παραγώγου $\frac{dT}{dp}$ ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν τιμῶν α , β καὶ ἐκ τῆς θερμοκρασίας T . Διὰ χαμηλὰς θερμοκρασίας, ὑπὸ ὠρισμένας τιμὰς α καὶ β , ὅταν $\frac{2\alpha}{RT} > \beta$, τὸ σημεῖον τῆς ἔξισεως εἶναι θετικὸν δηλ. τὸ ἀέριον ἐκτονούμενον ψύχεται. Εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας τοῦναντίον, ὅταν $\frac{2\alpha}{RT} < \beta$, τὸ σημεῖον τῆς ἔξισεως εἶναι ἀρνητικόν, ὅπερ σημαίνει, ὅτι τὸ ἀέριον ἐκτονούμενον θερμαίνεται. Πρέπει λοιπὸν δι' ἕκαστον πραγματικὸν ἀέριον νὰ ὑπάρχη σημεῖον θερμοκρασίας, ἐνθα τὸ ἀέριον ἐκτονούμενον δὲν μεταβάλλει τὴν θερμοκρασίαν αὐτοῦ συμπεριφερόμενον ὡς ἰδανικὸν ἀέριον. Τὸ σημεῖον αὐτό, ἐνθα ἡ ἐσωτερικὴ του ἐνέργεια γίνεται ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου του, ὀνομάζεται σημεῖον Boyle ἢ σημεῖον ἀναστροφῆς. Διὰ τὸ ὕδρογόνον τὸ σημεῖον Boyle κεῖται εἰς -80° , ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ ἄλλα ἀέρια, τῶν ὁποίων τὸ σημεῖον τῆς ἀναστροφῆς εὐρίσκεται εἰς πολὺ ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Τοῦτο

ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἐνδοπίεσις τοῦ ὕδρογόνου δηλ. αἱ δυνάμεις ἔλξεως μεταξὺ τῶν μορίων αὐτοῦ (σταθερὰ α) εἶναι μικραὶ ἐν συγκρίσει πρὸς τὸν ὄγκον του β . Τὸ ὕδρογόνον εἶναι κατ' αὐτὰ τὸ μόνον ἀέριον, ὅπερ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν συμπιεζόμενον ψύχεται. Ὅταν ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ κατέλθῃ κάτω τῶν -80° τότε συμπεριφέρεται «ὀμαλῶς», ψυχόμενον κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν.

Τὸ ἀποτέλεσμα τῆς διαφορίσεως αὐτῆς (98) γίνεται καταληπτότερον ἐὰν προηγουμένως θεωρήσωμεν συνάρτησιν τινὰ, ὀνομαζομένην ἐνθαλψιν ἢ θερμικὴν συνάρτησιν τοῦ Gibbs, τὴν ὁποίαν ὀρίζομεν ὡς ἑξῆς:

$$\text{Ἐνθαλψις} = J = U + pv \quad (99)$$

Εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν τὸ σύστημα παράγει ἔργον δι' αὐξήσεως τοῦ ὄγκου του, ἡ ἐνθαλψις παριστᾷ τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος, ὅπερ πρέπει νὰ προσαχθῇ εἰς τὸ σύστημα, ἵνα ἐκτελέσῃ τὸ ἔργον αὐτὸ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν. Π. χ. ἡ συνήθως μετρούμενη θερμοότης ἑξατιμήσεως ὕδροῦ τινος εἶναι ἡ μεταβολὴ τῆς ἐνθαλψεως αὐτοῦ κατὰ τὴν ἑξά-



Σχ. 23.

τιμῆσιν· διότι περιέχει ἐκτὸς τῆς μεταβολῆς τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τῆς ὑγρᾶς φάσεως ΔU καὶ τό, λόγω τῆς αὐξήσεως τοῦ ὄγκου, παραγόμενον μηχανικὸν ἔργον $p\Delta v$. Διὰ τὸ ὕδωρ εὐρίσκομεν διὰ τὸ φαινόμενον ἑξατιμήσεως $\Delta U = 8970$ θερμίδας, (ἡ λεγομένη ἐσωτερικὴ θερμοότης ἑξατιμήσεως) $p\Delta v = 740$ θερμ. καὶ συνεπῶς διὰ $\Delta J =$ θερμοότης ἑξαερώσεως $= 9710$ θερμ.

Πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν πραγματικοῦ τινος αερίου, φαντασθῶμεν τοῦτο ἐγκλεισμένον ἐντὸς κυλινδρικοῦ σωλῆνος (σχ. 23) χωρισμένου εἰς δύο μέρη δι' ἐνὸς πορώδους φράγματος Π, ἐπιτρέποντος τὴν ὑπὸ πίεσιν δίοδον τοῦ αερίου ἀπὸ τῆς μιᾶς πλευρᾶς εἰς τὴν ἄλλην.

Ὁ κύλινδρος εἶναι ἐστεγασμένος διὰ δύο ἐμβόλων P_1 καὶ P_2 , ἅτινα μετακινούμενα διατηροῦσι σταθερὰν διαφορὰν πίεσεως ($P' - P$) μεταξὺ τῶν δύο πλευρῶν τοῦ φράγματος. Δύο θερμομέτρα μετρῶσι τὴν διαφορὰν τῶν θερμοκρασιῶν εἰς τοὺς δύο χώρους. (Πείραμα τῶν Joule - Thomson). Παραδεχόμενοι, ὅτι τὰ τοιχώματα τοῦ κυλίνδρου εἶναι ἰδανικὸι μονωταὶ θερμοότητος, ὥστε ἡ ἐκτόνωσις νὰ γίνεται ἀδιαβατικῶς, εὐρίσκομεν, ὅτι ἡ διαφορὰ τοῦ παραγομένου μηχανικοῦ ἔργου διὰ τῆς μετα-

κινήσεως τοῦ P_2 ἀπὸ τὸ μηχανικὸν ἔργον, ὅπερ προσφέρομεν διὰ τῆς συμπίεσεως τοῦ P_1 ἰσοῦται μὲ τὴν διαφορὰν τῶν ἐσωτερικῶν ἐνεργειῶν τοῦ ἀερίου εἰς τὰς δύο πλευρὰς τοῦ κυλίνδρου. Ἡ ἐκτόνωσις γίνεται ὑπὸ σταθερὸν J δηλ. $dJ=0$. Ἐπειδὴ δὲ τὸ J εἶναι συνάρτησις τῆς πίεσεως καὶ θερμοκρασίας, ἦτοι:

$$J = f(T, p)$$

καὶ γενικῶς ἰσχύει

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T dp$$

θέτοντες τὸ dJ ἴσον πρὸς τὸ μηδὲν προκύπτει:

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T dp = 0$$

καὶ ἔξ αὐτῶν διὰ μετατροπῆς:

$$\frac{dT}{dp} = -\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_p$$

ἦτοι:

$$\frac{dT}{dp} = -\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T / C_p \quad (100)$$

Ἐκ τοῦ τύπου τούτου προκύπτει ἡ ἔξις (98), ὅταν τεθῆ ἡ τιμὴ τοῦ $\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T$ διὰ πραγματικὰ ἀέρια ἐκ τῆς ἔξισώσεως τοῦ van der Waals.

Ἡ πρακτικὴ σημασία τοῦ φαινομένου τοῦ Joule - Thomson καὶ τῆς ἔξακριβώσεως τῶν τιμῶν τοῦ συντελεστοῦ $\frac{dT}{dp}$ διὰ διαφόρους θερμοκρασίας ἔγκειται εἰς τὴν δυνατότητα ἐπιτεύξεως χαμηλῶν θερμοκρασιῶν δι' ἀποτόμου ἐκτονώσεως μέχρι ὑψηλῶν πιέσεων πεπιεσμένων ἀερίων. Αἱ διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς ἐπιτυγχανόμεναι θερμοκρασίαι εἶναι τόσον χαμηλαί, ὥστε νὰ ἐπέρχεται ὑδροποιήσις καὶ τῶν πτυκτικωτέρων ἀερίων ὡς τοῦ H_2 , He .

Πίναξ 6.

Συντελεσταὶ Joule - Thomson $\left(\frac{dT}{dp}\right)$

H_2	+ 0,02°	Θέρμανσις
O_2	- 0,31°	ψύξις
CO_2	- 0,77°	ψύξις

Εἰς τὴν μηχανὴν τοῦ Linde ὑδροποιήσεως ἀέρος, ὁ ἀῆρ πιέζεται ἀρχικῶς

μέχρι 200 ἀτμοσφαιρῶν. Μετὰ τὴν ἐκτόνωσιν τὸ ψυχθὲν ἀέριον χρησιμοποιεῖται πρὸς ψύξιν ἄλλων μαζῶν πεπιεσμένου ἀέρος, ὅστις ἐκτονούμενος εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν ψύχεται ἀκόμη περισσότερον, διότι ὁ συντελεστὴς $\frac{dT}{dp}$ αὐξάνει, ἐλαττουμένης τῆς θερμοκρασίας. Ὁ κύκλος ἐπαναλαμβάνεται μέχρις ὅτου ἡ θερμοκρασία φθάσει τὴν τοῦ σημείου τῆς ζέσεως τοῦ ἀερίου, ὅποτε τοῦτο ὑδροποιεῖται.

Ἡ χαμηλοτέρα μέχρι σήμερον (1936) ἐπιτευχθεῖσα θερμοκρασία εἶναι 0,004 εἰς ἀπολύτους βαθμούς. Ἡ ψύξις μέχρις αὐτῆς τῆς θερμοκρασίας ἐγένετο οὐχὶ δι' ἀδιαβατικῆς ἐκτονώσεως συστήματός τινος, ἀλλὰ συμφῶνως πρὸς πρότασιν τοῦ Debye, δι' ἀποτόμου ἀπομαγνητήσεως παραμαγνητικῶν οὐσιῶν εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας. Ὅτι ἡ ἀπότομος, ἀδιαβατικὴ ἀπομαγνήτησις οὐσίας τινὸς ἐπιφέρει καὶ ψύξιν αὐτῆς, θέλομεν ἐννοῆσαι διὰ τῆς ἑξῆς εἰκόνας.

Τὴν κατάστασιν παραμαγνητικοῦ τινος σώματος ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ὡς κατάστασιν τάξεως τῶν στοιχειωδῶν μαγνητῶν αὐτοῦ, λόγῳ τοῦ προσανατολισμοῦ αὐτῶν εἰς τὴν διεύθυνσιν τοῦ ἑξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου. Κατὰ τὴν ἀναίρεσιν τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου οἱ στοιχειώδεις μαγνήται, ἐγκαταλείποντες τὸν προσανατολισμόν, μεταπίπτουσι εἰς τὴν πιθανοτέραν κατάστασιν τῆς τελείας ἀταξίας, δηλ. τοῦ τυχαίου προσανατολισμοῦ των. Πρὸς καταστροφὴν ὅμως τῆς τάξεως ἀπαιτεῖται ἐνέργεια τὴν ὁποίαν τὰ μόρια προσλαμβάνουσι ἐκ τοῦ ἰδίου αὐτῶν θερμικοῦ περιεχομένου, ἀφοῦ ἡ ἀπομαγνήτησις γίνεται ἀδιαβατικῶς. Τὸ ὅλον σύστημα ὑφίσταται συνεπῶς ψύξιν.

Ἡ ἐπίτευξις τῆς χαμηλῆς αὐτῆς θερμοκρασίας (0,004°) δυνατόν νὰ προκαλέσῃ τὴν ἐντύπωσιν, ὅτι θὰ ἐπετυγχάνετο καὶ ψύξις συστήματός τινος μέχρις αὐτοῦ τούτου τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Ἡ ἔννοια ὅμως τοῦ θεωρήματος τοῦ Nernst εἶναι, ὅτι τὸ ἀπόλυτον μηδὲν δὲν εἶναι πειραματικῶς πραγματοποιήσιμον, διότι ἔχει τὴν ιδιότητα ἐνός (κατωτάτου) ὄριου, τὸ ὁποῖον ἀσυμπτῶτως μόνον δυνάμεθα νὰ πλησιάσωμεν, χωρὶς ὅμως νὰ δυνάμεθα νὰ φθάσωμεν ἀκριβῶς μέχρις αὐτοῦ. Καίτοι λοιπὸν ἡ θερμοκρασία $T=0,004$ εἶναι πολὺ πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενός, ἐν τούτοις μᾶς χωρίζει μεγάλη ἀπόστασις ἀπ' αὐτοῦ.

§ 8. Πρακτικαὶ ἐφαρμογαὶ τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοιχῶν καταστάσεων.

Ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι μεταξὺ ἀερίου καὶ ὑγρᾶς καταστάσεως δὲν ὑπάρχει αὐστηρὸν ὄριον χωρισμοῦ καὶ ὅτι δυνάμεθα δι' ἀλλοιώσεως τῶν μεταβλητῶν p , v καὶ T νὰ μεταβῶμεν ἀπὸ τῆς μᾶς καταστάσεως εἰς τὴν ἄλλην κατὰ τρόπον συνεχῆ, συνεπεράναμεν, ὅτι αἱ δύο αὐταὶ

καταστάσεις δὲν διαφέρουσι οὐσιαστικῶς ἀπ' ἀλλήλας, ἀλλ' ὅτι εἶναι μία καὶ ἡ αὐτὴ κατάσταση διὰ τὴν ὁποίαν ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις τῶν πραγματικῶν ἀερίων καὶ δὴ, ἐν τῇ ἀνηγμένη αὐτῆς μορφῇ (97), δι' ὅλα ἐν γένει τὰ ὑγρά καὶ ἀέρια ἀνεξαρτήτως τῆς φύσεως αὐτῶν.

Παρακολουθοῦντες τὴν σκέψιν αὐτὴν μέχρι τῶν τελευταίων τῆς συνεπειῶν, εὐρίσκομεν, ὅτι ὅλα τὰ ὑγρά πρέπει νὰ ἔχουν τὸν αὐτὸν συντελεστὴν διαστολῆς, ἀρκεῖ ἡ αὔξησης τῆς θερμοκρασίας νὰ γίνεται οὐχὶ ἀπὸ βαθμοῦ εἰς βαθμόν, ἀλλὰ ἀπὸ μιᾶς ἀντιστοίχου θερμοκρασίας εἰς ἄλλην, μετρῶντες τοὺς βαθμοὺς εἰς τμήματα τῆς κρίσιμου θερμοκρασίας. Τοῦτο ἀποδεικνύεται εὐκόλως ἐκ τῆς ἀνηγμένης ἐξισώσεως (97), ἥτις γενικῶς δύναται νὰ γραφῇ καὶ οὕτω:

$$\varphi = f(\pi, \theta)$$

ἐνθα ἡ μορφὴ τῆς συναρτήσεως εἶναι ἡ αὐτὴ δι' ὅλα τὰ ὑγρά καὶ πραγματικὰ ἀέρια. Ἡ σχετικὴ αὔξησης τοῦ ὄγκου αὐτῶν κατὰ τὴν θερμοκρασίαν ἀπὸ τῆς ἀνηγμένης θερμοκρασίας θ_1 εἰς τὴν θερμοκρασίαν θ_2 ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν π θὰ ἰσοῦται μέ:

$$\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\varphi_1} = \frac{f(\pi, \theta_2) - f(\pi, \theta_1)}{f(\pi, \theta_1)}$$

ἥτις, λόγῳ τῆς σχέσεως $\varphi = \frac{v}{v_k}$, δύναται νὰ γραφῇ καὶ ὡς ἐξῆς:

$$\frac{v_2 - v_1}{v_1} = \frac{f(\pi, \theta_2) - f(\pi, \theta_1)}{f(\pi, \theta_1)}$$

Ἡ τιμὴ τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τοῦ ὑγροῦ ἢ πραγματικοῦ ἀερίου, ἀφοῦ ἡ συνάρτησις f εἶναι μία γενικὴ συνάρτησις κατ' ἀκολουθίαν καὶ ἡ ἀριστερὰ πλευρὰ, τοῦτέστιν ὁ συντελεστὴς διαστολῆς πραγματικῶν ἀερίων ἢ ὑγρῶν, θὰ εἶναι ὁ αὐτός, ἀρκεῖ ἡ θερμοκρασία νὰ μετρεῖται ὡς ἀνηγμένη θερμοκρασία, δηλαδὴ ἡ σύγκρισις νὰ γίνεται μετὰ ἀντιστοίχων καταστάσεων.

Εἶναι προφανές, ὅτι διὰ τῆς σχέσεως αὐτῆς δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὸν εἰδικὸν ὄγκον ἑνὸς ὑγροῦ εἰς ὅλας ἐν γένει τὰς θερμοκρασίας, ὅταν εἶναι γνωστὸς ὁ εἰδικὸς αὐτοῦ ὄγκος εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον καὶ ὁ εἰδικὸς ὄγκος δευτέρου τινὸς τυχόντος ὑγροῦ εἰς τὰς θερμοκρασίας αὐτάς. Κατ' ἀνάλογον τρόπον παράγομεν, ὅτι καὶ ἡ συμπιεστικότης ὄλων τῶν πραγματικῶν ἀερίων καὶ τῶν ὑγρῶν πρέπει νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ, ὅταν ἡ σύγκρισις γίνεται εἰς ἀντιστοίχους θερμοκρασίας καὶ ἡ πίεσις ἀξάνεται ἀπὸ μιᾶς ἀντιστοίχου εἰς ἄλλην ἐπίσης ἀντίστοιχον τιμὴν. Ἡ ἀπαιτήσις αὕτη τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων ἐπι-

βεβαιοῦται ὑπὸ τοῦ πειράματος, τῆς συμπιεστικότητος μιᾶς σειρᾶς ὑγρῶν εὐρεθείσης ἴσης πρὸς $7,6 \cdot 10^{-5}$.

Ἄλλὰ καὶ διὰ τὴν ἐξάρτησιν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τῶν ὑγρῶν ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας εὐρέθη γενικός τις τύπος, ὅστις δὲν περιέχει ἀτομικὰς σταθεράς. Ὁ van der Waals, ἔχων ὑπ' ὄψιν ὅτι, ὡς θερμοδυναμικῶς ἤδη ἐδείχθη (σελ. 49), ἡ τάσις ἀτμῶν ὑγροῦ τινος μεταβάλλεται ἐκθετικῶς μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας, εὗρεν, ὅτι ὁ τύπος

$$\ln p = k \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \quad (101)$$

ἐνθα k σημαίνει σταθερὰν τινα ἀνεξάρτητον τῆς φύσεως τοῦ ὑγροῦ, ἀποδίδει μετ' ἀρκετῆς ἀκριβείας τὴν πορείαν τῆς τάσεως ἀτμῶν κατὰ τὰς ἀλλοιώσεις τῆς θερμοκρασίας.

Διὰ τὸ σημεῖον ζέσεως τῶν ὑγρῶν εἶχεν εὐρεθῆ ὑπὸ τοῦ Guldberg ἐμπειρικῶς, πολὺ πρὸ τῆς ἀνακαλύψεως τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων, ὅτι τοῦτο, διαιρούμενον διὰ τῆς κρίσιμου θερμοκρασίας τοῦ ὑγροῦ, γίνεται ἴσον μετὰ τὸν σταθερὸν ἀριθμὸν 0,64, ὅστις εἶναι ὁ αὐτὸς δι' ὅλα σχεδὸν τὰ ὑγρά, ἐξαιρέσει ὀλίγων τινῶν, τῶν ὁποίων ἡ φύσις εἶναι λίαν ἰδιάζουσα ὡς π. χ. τοῦ ὑδρογύρου. Ὁ κανὼν τοῦ Guldberg ἐρμηνεύεται ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων, ὡς ἐκδήλωσις τοῦ γεγονότος, ὅτι ὅλα τὰ ὑγρά ἔχουσι τὸ αὐτὸ σημεῖον ζέσεως, ὅταν μετρήσωμεν τὴν θερμοκρασίαν ὡς κλάσμα τῆς κρίσιμου θερμοκρασίας τοῦ ὑγροῦ. Ὁ κάτωθι πίναξ δίδει μίαν εἰκόνα τοῦ κατὰ πόσον ἰσχύει ὁ κανὼν τοῦ Guldberg.

Πίναξ 7

Τὰ σημεῖα ζέσεως ἀερίων καὶ ὑγρῶν ὡς ἀνηγμένοι θερμοκρασία.

Ἀέριον ἢ ὑγρὸν	Κρίσιμος θερμοκρασία T_k	Σημεῖον ζέσεως T	$\theta = \frac{T}{T_k}$
C_6H_6	563	353	0,63
CH_3 CO CH_3	506	329	0,65
H_2O	657	373	0,58
CO_2	304	195	0,64
N_2	126	77	0,61
O_2	155	90	0,58
H_2	32	20	0,62
He	3,2	4	0,80
Hg	1720	630	0,37

Δύο τόσον διάφοροι ουσίαι, ὡς ἡ ἀκετόνη ἀφ' ἑνὸς καὶ τὸ ὀξυγόνον ἀφ' ἑτέρου, ὑπακούωσι εἰς τὸν κανόνα τοῦ Guldberg, ἐμφανιζόμεναι ὡς ὑγρά ἔχοντα τὸ αὐτὸ σημεῖον ζέσεως (0,65 καὶ 0,58) μετρούμενον εἰς ἀνηγμένους βαθμούς. Ὁ πίναξ ὅμως δεικνύει, ὅτι ὑφίστανται καὶ σοβαραὶ ἀποκλίσεις ἀπὸ τοῦ κανόνος αὐτοῦ, ὡς π. χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ He καὶ τοῦ Hg (0,80 καὶ 0,37).

Μία ἄλλη κανονικότης, ἣτις διὰ τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοιχῶν καταστάσεων εὔρε σχετικὴν τινα ἐρμηνείαν, εἶναι καὶ ἡ εἰς τὸ σημεῖον τῆς ζέσεως τῶν ὑγρῶν παρατηρουμένη προσθετικότης τῶν μοριακῶν ὄγκων. Ὁ Korpp (1855) εὔρεν, ὅτι ὁ μοριακὸς ὄγκος ὑγροῦ τινὸς δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῶν ἀτομικῶν ὄγκων τῶν συνιστῶντων αὐτὸ στοιχείων δι' ἀπλῆς προσθέσεως, ὅταν ὅμως ἡ μέτρησις αὐτοῦ γίνεται εἰς τὸ σημεῖον τῆς ζέσεως τοῦ ὑγροῦ. Ὁ μοριακὸς ὄγκος (μοριακὸν βάρος διὰ τῆς πυκνότητος) τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης π. χ. εἰς τὸ σημεῖον τῆς ζέσεως εἶναι 62,4 cm³. Ἀθροίζοντες τοὺς ἀτομικοὺς ὄγκους τῶν στοιχείων, ἐξ ὧν αὕτη συνίσταται C₂, H₆, O, εὐρίσκομεν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἥτοι :

$$2 \times 11,0 + 6 \times 5,5 + 1 \times 7,8 = 62,8.$$

Ἐννοεῖται, ὅτι εἷς τινὰς περιπτώσεις ὁ ἀτομικὸς ὄγκος ἑνὸς στοιχείου ἔχει τιμὰς διαφόρους, ἀναλόγως τοῦ τρόπου μὲ τὸν ὁποῖον οὗτος εἶναι ἠνωμένος μὲ τὰ ἄλλα στοιχεία. Τοιαῦται συντακτικαὶ ἐπιδράσεις, γνωσταὶ καὶ ἐξ ἄλλων φυσικῶν σταθερῶν, ὡς ἡ μοριακὴ διάθλασις καὶ ἄλλαι, δὲν ἐξέπληττον τόσον ὅσον τὸ γεγονός, ὅτι ἡ ὅλη κανονικότης ἰσχύει τότε μόνον, ὅταν ἡ σύγκρισις τοῦ μοριακοῦ ὄγκου τῆς ἐνώσεως μετὰ τῶν ἀτομικῶν ὄγκων τῶν στοιχείων γίνεται εἰς τὸ σημεῖον τῆς ζέσεως αὐτῶν. Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοιχῶν καταστάσεων ἐννοοῦμεν τὸ γεγονός τοῦτο πλήρως, καθόσον αἱ θερμοκρασίαι ζέσεως τῶν ὑγρῶν καὶ ἀερίων ἀπὸ ἀπόψεως θερμοκρασίας εἶναι ἀντίστοιχοι καταστάσεις, ὡς ἄλλωστε δεικνύει ὁ κανὼν τοῦ Guldberg. Συνεπῶς, εἰς τὰς θερμοκρασίας αὐτὰς καὶ οὐχὶ εἰς τυχὸν ἴσας θερμοκρασίας τῆς κλίμακος Κελσίου ἢ οἰασδήποτε ἄλλης κλίμακος, εἶναι τὰ ὑγρά ἀπ' ἐνθείας συγκριτά.

Διὰ διαίρεσεως τῆς μοριακῆς θερμότητος ἐξατμήσεως ὑγροῦ τινὸς διὰ τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας,¹⁾ προκύπτει δι' ὅλα τὰ ὑγρά ὁ σταθερὸς ἀριθμὸς 21,5. Ἡ κανονικότης αὕτη, γνωστὴ ὡς κανὼν τοῦ Trouton, δύναται νὰ παραχθῇ διὰ συσχετήσεως τῆς θερμοδυναμικῆς ἐξίσωσεως (27) μετὰ τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοιχῶν καταστάσεων. Διαφορίζοντες τὴν ἐξίσωσιν (101) ὡς πρὸς τὴν ἀνηγμένην θερμοκρασίαν θ, ἔχομεν :

$$\frac{d \ln \pi}{d \theta} = \frac{k}{\theta^2}$$

Ἀφ' ἑτέρου ἐκ τῆς ἐξίσωσεως τῶν Clausius - Clapeyron (σελ. 49) δυνάμεθα νὰ παραγάγωμεν :

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$$

Θέτοντες τὴν μεταβολὴν τῆς πίεσεως ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ἴσην πρὸς τὴν μεταβολὴν τῆς ἀνηγμένης πίεσεως πρὸς τὴν ἀνηγμένην θερμοκρασίαν, καταλήγομεν εἰς τὴν σχέσιν :

$$\frac{\lambda}{RT} = \frac{k}{\theta}$$

Τροποποιῶντες τὴν ἐξίσωσιν αὐτὴν, ἔχομεν διὰ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σημείου ζέσεως :

$$\frac{\lambda}{T_s} = \frac{k \cdot R}{\theta_s} \quad (102)$$

Ἐπειδὴ ὅμως ἡ ἀνηγμένη θερμοκρασία ζέσεως ὅλων τῶν ἀερίων καὶ ὑγρῶν εἶναι σταθερὰ καὶ ἴση πρὸς 0,64 (κανὼν τοῦ Guldberg), τὸ δεξιὸν μέρος τῆς ἐξίσωσεως (102) ἀπαρτίζεται μόνον ἐκ σταθερῶν καὶ συνεπῶς ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν δι' ὅλα τὰ ὑγρά, δηλ.

$$\frac{\lambda}{T_s} = \frac{6,9 \cdot 2}{0,64} = 21,5 \quad (102')$$

Τὰ γενόμενα πειράματα πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τοῦ κανόνος τοῦ Trouton ἔδειξαν, ὅτι ἡ ἰσχὺς αὐτοῦ εἶναι σχετικῶς περιορισμένη. Ὑγρά, τῶν ὁποίων τὰ μόρια εὐρίσκονται ἐν συζεύξει δηλ. ἔχουσι ἐνωθῆ πρὸς σχηματισμὸν διπλῶν ἢ καὶ τριπλῶν μορίων (πολυμερισμὸς) δεικνύουσι ἀποκλίσεις τοῦ πηλίκου τῆς μοριακῆς θερμότητος διὰ τῆς θερμοκρασίας ζέσεως ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν 21,5. Οὕτω θὰ ἠδυνάμεθα ἀντιστρόφως νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὸν κανόνα τοῦ Trouton πρὸς ἀνίχνευσιν τῆς μοριακῆς καταστάσεως τοῦ ὑγροῦ. Ὡς θὰ ἴδωμεν ἀργότερον, ὅταν θὰ ἀσχοληθῶμεν μὲ τὰς διπολικὰς ῥοπὰς, τοῦτέστιν τὴν ἠλεκτρικὴν δομὴν τοῦ μορίου, ὑγρά τῶν ὁποίων τὰ μόρια ἔχουσι μόνιμον διπολικὴν ῥοπὴν δεικνύουσι μεγάλην τάσιν πρὸς πολυμερισμὸν.

Ὁ κάτωθι πίναξ ἀναφέρεται εἰς τὸν ἀναπτυχθέντα κανόνα τοῦ Trouton.

Ὁ κανὼν τοῦ Trouton.

	λ	T_s	$\frac{\lambda}{T_s}$
He	23 μ. θερ.	4 ἀπόλυτ.	6,0
H ₂	230 »	20 »	11.5
O ₂	1620 »	90 »	16.9
HCl	3600 »	190 »	18.9
CO ₂	4000 »	195 »	20,5
NH ₃	5460 »	240 »	22.7
CH ₃ CO CH ₃	7270 »	329 »	22,2
C ₂ H ₅ OH	9970 »	351 »	28,4
H ₂ O	9700 »	373 »	26,0
Hg	14000 »	630 »	22,2

Μία ἄλλη μέθοδος εὐρέσεως τῆς μοριακῆς καταστάσεως ὑγροῦ τινος, ἀναπτύχθεισα ὑπὸ τοῦ Εἰδνὸς, βασιζέται ἐπὶ τῆς παρατηρήσεως, ὅτι μεταξὺ τοῦ θερμικοῦ συντελεστοῦ τῆς μοριακῆς ἐπιφανειακῆς ἐνεργείας καὶ τῆς ἀνηγμένης θερμοκρασίας, ὑφίσταται ἡ σχέσις:

$$\sigma \cdot \sqrt[3]{v^2} = K \left(\frac{1}{\theta} - 1 \right) \quad (103)$$

ἐνθα σ σημαίνει τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν, v τὸν μοριακὸν ὄγκον τοῦ ὑγροῦ, θ τὴν ἀνηγμένην θερμοκρασίαν καὶ K μίαν σταθερὰν ἀνεξάρτητον τῆς φύσεως τοῦ ὑγροῦ τῆς ὁποίας ἡ τιμὴ εἶναι δι' ὅλα τὰ ὑγρά 2,14. Τὸ

γινόμενον $\sigma \sqrt[3]{v^2}$ παριστᾷ τὴν μοριακὴν ἐπιφανειακὴν ἐνέργειαν, τοῦτέστιν τὸ ἔργον, ὅπερ πρέπει νὰ καταβάλωμεν, ἵνα δημιουργήσωμεν μίαν ἐπιφάνειαν ἴσην πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν ἑνὸς κύβου, περικλείοντος ἐν γραμμομόριον τοῦ ὑγροῦ. Δι' ὑγρά ὅμως, ἅτινα εὐρίσκονται ἐν καταστάσει πολυμερισμοῦ, ἢ σταθερὰ K ἔχει μικροτέραν τιμὴν καὶ τοῦτο δύναται νὰ χρησιμεύσῃ πρὸς ἀνίχνευσιν τοῦ μοριακοῦ βάρους τῆς ὑγρᾶς οὐσίας. Διὰ τὸ ὕδωρ εὐρίσκομεν τὴν τιμὴν $K=0,9$, διὰ τὴν αἰθυλικὴν ἀλκοόλην $K=1,2$. Πράγματι, τόσον τὸ ὕδωρ ὅσον καὶ αἱ ἀλκοόλαι, ἐπειδὴ ἔχουσι μόνιμον διπολικὴν ὁσπὴν, συνίστανται ἐν ὑγρᾷ καταστάσει ἐκ διπλῶν καὶ τριπλῶν μορίων (βλέπε εἰσαγωγὴν σελ. 2).

§ 9. Τὸ παραχωρικόν.

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη (1923) εὐρέθη ὑπὸ τῶν MacLeod καὶ Sudgen χαρακτηριστικὴ διὰ τὰ ὑγρά σταθερὰ, ἣτις ἐδείχθη λίαν πολύτιμος διὰ τὴν ἔρευναν τῆς κατασκευῆς τῶν μορίων ἐν ὑγρᾷ καταστάσει. Ἡ σταθερὰ αὕτη, ὀνομασθεῖσα παραχωρικόν, παριστᾷ τὸ γινόμενον τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως τοῦ ὑγροῦ (εἰς μίαν κλασματικὴν δύναμιν) ἐπὶ τὸν μοριακὸν ὄγκον, δηλ. τὸν ὄγκον τὸν ὁποῖον καταλαμβάνει ἐν γραμμομόριον αὐτοῦ, ἦτοι:

$$\text{Παραχωρικόν} = P = \frac{M}{d} \cdot \gamma^{1/2} \quad (104)$$

Ἡ ἐξίσωσις λέγει, ὅτι δυνάμεθα νὰ ἀντιληφθῶμεν τὸ παραχωρικόν ὡς τὸν μοριακὸν ὄγκον τῆς ἐνώσεως, ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως. Ὁ Sudgen ἔδειξε, ὅτι τὸ παραχωρικόν μιᾶς μεγάλης σειρᾶς χημικῶν ἐνώσεων εἶναι κατὰ πρῶτην προσέγγισιν προσθετικὴ ιδιότης, δηλ. τὸ παραχωρικόν ἑνὸς μορίου δύναται νὰ ὑπολογισθῇ δι' ἀπλῆς ἀθροίσεως τῶν παραχωρικῶν τῶν ἀτόμων, ἐξ ὧν τὸ μόριον συνίσταται.

Ὁ κάτωθι πίναξ περιέχει τὰ παραχωρικά στοιχείων τινῶν.

Πίναξ 9.

Ἄτομικὰ παραχωρικά.

Στοιχείον	Παραχωρικόν
H	17,1
C	4.8
O	20.0
N	12.5
P	37.7
S	48.2
J	91.0
* Ἀπλοῦς δεσμὸς	0,0
Διπλοῦς δεσμὸς	23.2
Τριπλοῦς δεσμὸς	46.6
Τριμελὴς δακτύλιος	16.7
Τετραμελὴς »	11.6
Πενταμελὴς »	8.5
* Ἐξαμελὴς »	6.1

Τὸ παραχωρικὸν τῆς ἀλκοόλης $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ὑπολογίζεται π. χ. δι' ἀθροίσεως τῶν ἀτομικῶν παραχωρικῶν :

$$P = 2\text{C} + 6\text{H} + 1\text{O} = 2 \cdot 4,8 + 6 \cdot 17,1 + 1 \cdot 20,0 = 125,3$$

Πειραματικῶς εὐρίσκομεν, διὰ μετρήσεως τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως καὶ τοῦ μοριακοῦ ὄγκου αὐτῆς, τὴν τιμὴν 126,3.

Ἡ παραγωγή τῶν ἀτομικῶν παραχωρικῶν πρὸς κατάρτισιν τοῦ ἀνωτέρω πίνακος ἐγένετο κατὰ τὸν ἐξῆς τρόπον, ὅστις εἶναι γενικῶς ἐφαρμόσιμος δι' ὅλας τὰς φυσικὰς σταθερὰς ἐνώσεων, αἵτινες ἔχουν σχέσιν τινὰ μὲ τὰς σταθερὰς τῶν ἀτόμων, ἐξ ὧν αὗται συνίστανται. Μετρῶντες τὸ παραχωρικὸν τῆς σειρᾶς τῶν ἀλιφατικῶν ὑδρογονανθράκων, εὐρίσκομεν, ὅτι ἕκαστος ὑδρογονάνθραξ διαφέρει κατὰ 39 μονάδας τοῦ ἀμέσως ἀνωτέρου μέλους τῆς σειρᾶς. Ἐξ αὐτοῦ συνάγομεν, ὅτι ἡ ὁμάς CH_2 ἔχει τὸ παραχωρικὸν 39,0. Τὸ παραχωρικὸν ἐνὸς τυχόντος κεκορημένου ὑδρογονάνθρακος, $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$ θὰ ἰσοῦται, προϋποθέτοντες ἀπλὴν προσθετικότητα, μὲ $n \cdot 39 + 2 P_n$. Συνεπῶς ἡ διαφορὰ

$$P - n \cdot 39$$

ἐνθα P εἶναι τὸ ἀπευθείας μετρούμενον παραχωρικόν, θὰ παριστᾷ τὸ παραχωρικὸν τοῦ μορίου $\text{H}-\text{H}$, ὑπολογιζόμενον οἷτω ἐμέσως εἰς 34,0 μονάδας. Πράγματι, διὰ μετρήσεως τοῦ παραχωρικοῦ τοῦ μορίου τοῦ ὑδρογόνου ἐν ὑγρᾷ καταστάσει (-265°), εὐρίσκομεν τὴν αὐτὴν τιμὴν $P_{\text{H}_2} = 34,0$. Οὕτω ἐπιβεβαιοῦται ἡ προσθετικὴ ιδιότης τοῦ παραχωρικοῦ.

Ἡ μεγάλη σημασία τοῦ παραχωρικοῦ, διὰ τὴν ἔρευναν τῶν συντακτικῶν τύπων τῆς ὀργανικῆς χημείας, ἔγκειται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι οἱ διπλοὶ καὶ τριπλοὶ δεσμοὶ ἔχουσι ἴδιον παραχωρικόν, ἐμφανιζόμενον ὡς προσαύξημα εἰς τὸ προσθετικῶς ὑπολογιζόμενον παραχωρικόν, τῆς ἐνώσεως. Τὸ αὐτὸ παρατηρεῖται καὶ κατὰ τὸν σχηματισμὸν δακτυλίων εἰς τὰς κυκλικὰς ἐνώσεις.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μέχρι τοῦδε ἐρευνῶν, σχετικῶν μὲ τὰς σχέσεις μεταξὺ παραχωρικοῦ καὶ χημικῆς συνθέσεως, συνοψίζονται εἰς τοὺς ἐξῆς κανόνας :

1) Τὸ παραχωρικὸν μιᾶς ἐνώσεως εἶναι ὑπολογίσιμον δι' ἀθροίσεως τῶν παραχωρικῶν τῶν ἀτόμων, ἐξ ὧν ἡ ἐνωσις ὀποτελεῖται.

2) Ἡ ὑπαρξίς διπλοῦ τινος δεσμοῦ εἰς τὴν ἐνωσιν ἐπιφέρει αὐξήσιν τοῦ παραχωρικοῦ κατὰ 232 μονάδας καὶ δὴ ἀνεξαρτήτως τῆς φύσεως τῶν ἀτόμων, αἵτινα ὁ διπλοῦς δεσμὸς συνδέει ἐν τῷ μορίῳ καὶ ἀνεξαρτήτως τοῦ τρόπου τῆς διατάξεως τῶν διπλῶν δεσμῶν, δηλ. ἀσχετῶς τοῦ ἐὰν οὗτοι εὐρίσκωνται ἐν συζεύξει ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$) ἢ μή.

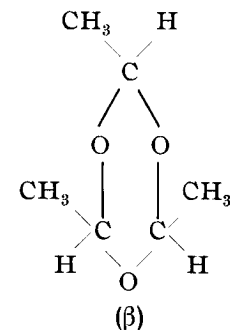
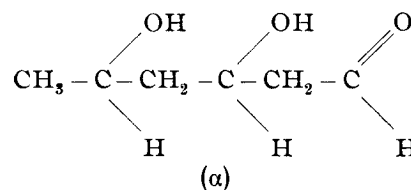
Ὡς πρὸς τὰς δύο τελευταίας ιδιότητες, τὸ παραχωρικὸν διαφέρει ριζικῶς μιᾶς ἄλλης μοριακῆς σταθερᾶς, τῆς μοριακῆς διαθλάσεως, ἣτις χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἐξακρίβωσιν τῆς διατάξεως τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ. Εἰς τὴν μοριακὴν διάθλασιν τὸ προσαύξημα τῶν διπλῶν δεσμῶν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς φύσεως τῶν ἀτόμων τὰ ὁποῖα οὗτος συνδέει.

Τὰ αὐτὰ ἰσχύουν καὶ διὰ τὸν τριπλοῦν δεσμόν, τοῦ ὁποῖου τὸ παραχωρικὸν ἀνέρχεται εἰς 46,6 μονάδας.

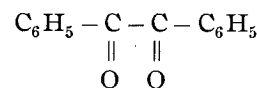
3) Ὁ σχηματισμὸς δακτυλίου ἐπιφέρει αὐξήσιν τῆς τιμῆς τοῦ παραχωρικοῦ, ἐξαρωμένην μόνον ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ καὶ οὐχὶ ἐκ τῆς φύσεως τῶν μελῶν τοῦ δακτυλίου. Αἱ τιμαὶ τῶν προσαυξημάτων αὐτῶν ἐμφαίνονται ἐκ τοῦ πίνακος 9.

Οἱ κανόνες αὗτοι δύνανται νὰ χρησιμοποιηθῶσι διὰ τὴν ἀνίχνευσιν διπλῶν ἢ τριπλῶν δεσμῶν ἢ καὶ δακτυλίων εἰς ἐνώσεις ἀγνώστου συντακτικοῦ τύπου.

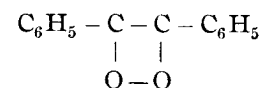
Διὰ τὴν παραλδεύδην π. χ. εἶναι δύο συντακτικοὶ τύποι δυνατοί, ὁ ἀλυσσωτὸς (α) καὶ ὁ κυκλικὸς (β).



Τὸ παραχωρικὸν τοῦ μὲν τύπου (α) ὑπολογίζεται εἰς 317,2. τοῦ δὲ τύπου (β) εἰς 300,1. Δι' ἀπευθείας μετρήσεως εὐρίσκομεν τὸ παραχωρικὸν τῆς παραλδεύδης ἴσον πρὸς 298,7, ἐλάχιστα διαφέρον τῆς τιμῆς τοῦ κυκλικοῦ τύπου (β). Οὕτω ἀποφαινόμεθα, ὅτι ἐν τῷ μορίῳ τῆς παραλδεύδης τὰ ἄτομα ἔχουσι κυκλικὴν διάταξιν καὶ τοῦτο συμφωνεῖ μὲ πλείστας χημικὰς ιδιότητας αὐτῆς. Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἀποφαινόμεθα, ὅτι τὸ διβενζοΐλιον ἔχει τὸν τύπον (α) καὶ οὐχὶ τὸν κυκλικόν (β) :



$$(\alpha) P = 476$$



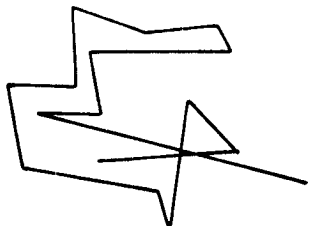
$$(\beta) P = 464,4$$

διότι ἡ πειραματικῶς εὐρεθεῖσα τιμὴ 480 συμφωνεῖ μὲ τὴν τιμὴν τοῦ τύπου (α).

Τὸ παραχωρικὸν εἶναι τὸ μόνον μέχρις σήμερον γνωστὸν μέσον ἀνιχνεύσεως καὶ καθορισμοῦ τῶν λεγομένων ἡμιπολικῶν διπλῶν δεσμῶν. Περὶ αὐτοῦ ὅμως θὰ ὁμιλήσωμεν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς ἀτομικῆς θεωρίᾳ ὅταν θὰ ἀναπτύξωμεν τὴν ἠλεκτρονιακὴν θεωρίαν τοῦ χημικοῦ σθένους.

§ 10. Ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομὴ καὶ αἱ ἐξ αὐτῆς ἐξαρτώμεναι ιδιότητες τῶν ἀερίων.

Λόγω τῆς ἀτάκτου κινήσεως καὶ τῶν συνεχῶν συγκρούσεων τῶν ἀτόμων ἐν τῇ ἀερίῳ καταστάσει, ἡ τροχιὰ τὴν ὁποίαν διανύει ἕκαστον ἄτομον δὲν εἶναι εὐθύγραμμος, ἀλλ' ἔχει τὴν μορφήν λίαν ἀκανονίστου τεθλασμένης (σχμ. 24), τῆς ὁποίας τὰ εὐθύγραμμα τμήματα εἶναι λίαν μικρὰ ἐν συγκρίσει μὲ τὸ συνολικὸν μῆκος αὐτῆς. Θὰ ὀνομάσωμεν τὸ εὐθύγραμμον τμήμα τῆς τροχιᾶς, τὴν ὁποίαν διανύει τὸ ἄτομον μεταξὺ δύο



Σχ. 24.

διαδοχικῶν συγκρούσεων μὲ γειτονικὰ ἄτομα, ἐλευθέραν διαδρομὴν τοῦ ἀτόμου. Τὸ μέγεθος τῆς ἐλευθέρας διαδρομῆς l δὲν εἶναι σταθερόν, ἀλλὰ μεταβάλλεται, λόγω τῶν ὅλων τυχαίων συγκρούσεων τῶν ἀτόμων συνεχῶς. Θεωροῦντες ὅμως τὸν μέσον ὄρον τῶν διαφορῶν αὐτῶν διαστημάτων, τὸν ὁποῖον θὰ ὀνομάσωμεν μέσην ἐλευθέραν διαδρομὴν \bar{l} , κερδί-

ζομεν χαρακτηριστικὸν μέγεθος ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ ὁποῖου ἐξαρτῶνται πολλὰ ἰδιότητες τοῦ ἀερίου, ὅπως ἡ ταχύτης τῆς διαχύσεως, ἡ ἐσωτερικὴ τριβή, ἡ θερμικὴ ἀγωγιμότης καὶ ὁ κατὰ δευτερόλεπτον ἀριθμὸς τῶν συγκρούσεων μεταξὺ τῶν ἀτόμων.

Ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομὴ \bar{l} εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς πίεσεως τοῦ ἀερίου. Αὕτη ὑπολογίζεται διὰ συνήθη πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν εἰς $0,95 \cdot 10^{-5}$ cm. Διὰ πίεσεις μικροτέρας τοῦ 0,001 mm Hg ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομὴ ἔχει ἤδη τὴν τιμὴν τῶν 10 cm. Εἰς τὴν πίεσιν αὐτὴν τὰ ἄτομα δὲν συγκρούονται πλέον μεταξὺ αὐτῶν, ἀλλὰ μόνον μετὰ τῶν τοιχωμάτων τῶν δοχείων, ἅτινα συνήθως ἔχουσι τὰς αὐτὰς διαστάσεις ὡς τὸ \bar{l} ὑπὸ τὴν ἀναφερθεῖσαν πίεσιν. Τὸ \bar{l} ἐξαρτᾶται ἐπὶ πλέον ἐκ τῶν διαστάσεων τῶν ἀτόμων τοῦ ἀερίου· διότι ὅσον μεγαλύτερα εἶναι τὰ ἄτομα, τόσοσον μεγαλύτερα θὰ εἶναι ἡ πιθανότης συγκρούσεως αὐτῶν καὶ κατ' ἀκολουθίαν τόσοσον μικρότερον τὸ μεταξὺ δύο διαδοχικῶν συγκρούσεων διανυόμενον διάστημα.

Ἐπὶ τοῦ γεγονότος αὐτοῦ βασίζεται καὶ ἡ ταχύτερα ξήρανσις οὐσιῶν ἐντὸς ξηραντήρων κενοῦ. Εἰς τὸ κενὸν δὲν αὐξάνει, ὡς θὰ ἦθελεν ἐκ πρώτης ὄψεως πα-

ραδεχθῆ τις, ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὕδατος ἐν τῇ ὑπὸ ξήρανσιν οὐσίᾳ, καθόσον ἡ τάσις ἀτμῶν εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς παρουσίας ἄλλου τινὸς ἀερίου καὶ ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Διὰ τῆς ἐλαττώσεως τῆς πίεσεως αὐξάνει ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομὴ τῶν μορίων τοῦ ὕδατος, λόγω τῶν σπανιωτέρων συγκρούσεων μετὰ μορίων τοῦ ἀέρος, τῆς ἐξατμήσεως οὕτω γενομένης ταχύτερας.

Ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ συλλογισμοῦ αὐτοῦ φέρει εἰς τὸν τύπον (105) ἐκ τοῦ ὁποῖου ὑπολογίζεται ἡ ἀκτίς τῶν μορίων r , ὅταν εἶναι γνωστὸν τὸ μέγεθος τῆς μέσης ἐλευθέρας διαδρομῆς \bar{l} ἢ καὶ ἀντιστρόφως:

$$\bar{l} = \frac{1}{4\sqrt{2}Nr^2\pi} \quad (105)$$

Διὰ τὴν ἀκτίνα τῶν μορίων τοῦ ἀέρος εὐρίσκομεν διὰ τοῦ τύπου τούτου τὴν τιμὴν $1,44 \cdot 10^{-8}$ cm, συμφωνοῦσαν ἐντὸς τῶν ὁρίων τῶν λαθῶν μὲ τὸν ὄγκον τῶν ἀτόμων, τὸν ὁποῖον ὑπολογίζομεν ἐκ τῶν κριτικῶν δεδομένων (ιδεὲ σελ. 101).

Ἐκ τῆς τιμῆς τῆς μέσης ἐλευθέρας διαδρομῆς καταλήγομεν εἰς ἄλλην τινὰ σταθερὰν Z , μεγάλης πρακτικῆς σημασίας διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, ἥτις παριστᾷ τὸν ἀριθμὸν τῶν συγκρούσεων τὰς ὁποίας ὑφίσταται ἄτομόν τι μετὰ τῶν γειτονικῶν ἀτόμων εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου.

Ὁ ἀριθμὸς Z θὰ ἰσοῦται μὲ τὸν λόγον $\frac{\bar{u}}{1}$ τοῦτέστιν μὲ τὸν λόγον τῆς μέσης μοριακῆς ταχύτητος πρὸς τὴν μέσην ἐλευθέραν διαδρομὴν, διότι, ἀφοῦ ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομὴ εἶναι τὸ διάστημα μεταξὺ δύο διαδοχικῶν συγκρούσεων ἀτόμου τινὸς μετὰ τῶν γειτονικῶν ἀτόμων, αἱ συγκρούσεις αὗται θὰ ἐπαναλαμβάνωνται τόσας φορὰς κατὰ δευτερόλεπτον, ὅσας φορὰς ἡ ἐλευθέρα διαδρομὴ εἶναι μικροτέρα τοῦ εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου διανυομένου διαστήματος, τοῦτέστιν τῆς μοριακῆς ταχύτητος \bar{u} . Κατ' αὐτὰ, ὁ ἀριθμὸς τῶν συγκρούσεων, τὸν ὁποῖον ὑφίσταται κατὰ δευτερόλεπτον ἐν μόνον ἄτομον ὀξυγόνου ὑπὸ πίεσιν ἀτμοσφαιρικῆν, θὰ εἶναι ἴσος πρὸς $Z = \frac{\bar{u}}{1} = \frac{4,62 \cdot 10^4}{0,95 \cdot 10^{-5}} = 4,86 \cdot 10^9$.

Τοῦ ἀριθμοῦ Z θέλομεν κάμει χρῆσιν κατὰ τὴν διερεύνησιν τῆς ἐξίσωσεως τοῦ Arrhenius, ἀφορούσης τὴν ἐπίδρασιν τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως.

§ 11. Περὶ τῆς ταχύτητος χημικῶν ἀντιδράσεων.

Ἐν ἐκ τῶν ἀρχαιοτέρων προβλημάτων τῆς Φυσικοχημείας εἶναι καὶ ἡ διερεύνησις τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, ἡ ἀναγωγή αὐτῶν εἰς κινητικὰ δεδομένα εἰς τρόπον, ὥστε νὰ εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ προβλέ-

ψωμεν τὴν σύνθεσιν ἀντιδρώντος μίγματος μετὰ πάροδον χρονικοῦ τινος διαστήματος.

Ὡς ἀπαρχὴ τῆς ἐρεῦνης αὐτῆς δύναται νὰ θεωρηθῆ ἢ ἀνακάλυψις τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν ὑπὸ τῶν Guldberg καὶ Waage κατὰ τὸ ἔτος 1867. Κατόπιν ἐπῆλθεν ὑπὸ τοῦ van't Hoff ἡ συστηματοποίησης τῶν διαφορῶν εἰδῶν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων συμφώνως πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀντιδρώντων μορίων.

Θὰ ὀνομάσωμεν ὁμογενεῖς ἀντιδράσεις τὰς λαμβανούσας χώραν ἐντὸς μιᾶς καὶ μόνον φάσεως, ἀερίου, ὑγροῦς ἢ καὶ στερεᾶς. Αἱ ὁμογενεῖς ἀέριοι ἀντιδράσεις εἶναι αἱ μέχρι σήμερον τὰ μάλιστα ἐρευνηθεῖσαι, λόγῳ τῆς ἀπλουστάτης κατασκευῆς τῆς ὕλης ἐν τῇ καταστάσει ταύτῃ.

Τὴν ταχύτητα χημικῆς τινος ἀντιδράσεως ὀρίζομεν διὰ τῆς ἐξίσωσως:

$$\text{ταχύτης χημικῆς ἀντιδράσεως} = \tau = \frac{dc}{dt} \quad (106)$$

τοῦτέστιν διὰ τῆς μεταβολῆς τῆς συγκεντρώσεως c τῆς θεωρουμένης οὐσίας παρερχομένου τοῦ χρόνου t . Ἡ παράγωγος τ δύναται νὰ ἔχη θετικὴν ἢ ἀρνητικὴν τιμὴν προκειμένου περὶ ταχύτητος σχηματισμοῦ ἢ περὶ ταχύτητος καταναλώσεως οὐσίας τινός.

Ἡ παρατήρησις διδάσκει, ὅτι ἡ ταχύτης μεθ' ἧς ἀλλοιοῦται μίγμά τι εἶναι ἀρχικῶς μεγάλη καὶ ἐλλατοῦται συνεχῶς παρερχομένου τοῦ χρόνου. Δυνάμεθα νὰ θέσωμεν τὴν ταχύτητα τ εἰς τινα χρονικὴν στιγμὴν ἀνάλογον πρὸς τὰς ἐκάστοτε ὑπαρχούσας συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν, ἥτοι:

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 \dots \quad (107)$$

ἐνθα $c_1, c_2, c_3 \dots$ παριστῶσι τὰς συγκεντρώσεις καὶ k τὸν συντελεστὴν ἀναλογίας.

Ὅνομάζομεν μονομοριακὰς ἀντιδράσεις ἢ ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως τὰς ἀντιδράσεις τοῦ τύπου:



καθ' ἃς μόρια ἑνὸς μόνον εἴδους A μεταβάλλονται εἰς μόρια B ἢ διασπῶνται εἰς ἄλλα B καὶ C .

Ἡ ταχύτης τῆς μεταβολῆς αὐτῆς εἰς χρονικὴν τινα στιγμὴν t θὰ εἶναι, συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (107), ἀνάλογος πρὸς τὴν μόνην συγκέντρωσιν c ἥτοι:

$$\tau = -\frac{dc}{dt} = k_1 c. \quad (108)$$

Διὰ τοῦ k_1 χαρακτηρίζομεν τὴν σταθερὰν τῆς ἀναλογίας τῆς ταχύτητος μονομοριακῶν ἀντιδράσεων.

Ἴνα εὔρωμεν τὴν σχέσιν μεταξὺ χρόνου καὶ συγκεντρώσεως, οὕτως, ὥστε νὰ δυνάμεθα νὰ προεῖπωμεν ποίαν σύνθεσιν θέλει ἔχει τὸ μίγμα μετὰ πάροδον ὀρισμένου χρονικοῦ διαστήματος, τροποποιοῦμεν τὴν ἐξίσωσιν (108) πρὸς ὀλοκλήρωσιν:

$$\int dt = -\frac{1}{k_1} \int \frac{dc}{c}$$

τῆς ὁποίας τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι:

$$t = -\frac{1}{k_1} \ln c + C \quad (109)$$

Ἡ ἐκ τῆς ὀλοκληρώσεως προκύψασα σταθερὰ C ἔχει σχέσιν μὲ τὸν λογάριθμον τῆς συγκεντρώσεως c_0 εἰς τὸν χρόνον $t = 0$ δηλαδὴ τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως πρὶν ἢ λάβῃ χώραν ἢ ἀντίδρασις, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξίσωσως (109) ὅταν θέσωμεν $t = 0$, ἥτοι:

$$C = \frac{1}{k_1} \ln c_0$$

Εἰσαγόντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (109) τὴν τιμὴν τῆς σταθερᾶς C , ἔχομεν:

$$t = -\frac{1}{k_1} \ln c + \frac{1}{k_1} \ln c_0$$

καὶ ἐξ αὐτῶν

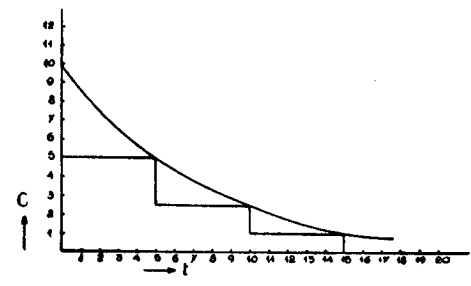
$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{c_0}{c} \quad (110)$$

Ἡ παραχθεῖσα ἐξίσωσις ἐκφράζει μίαν λίαν χαρακτηριστικὴν ιδιότητα τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων, συνισταμένην εἰς τὴν σταθερότητα τοῦ χρόνου, ὅστις πρέπει νὰ παρέλθῃ ἵνα ἡ συγκέντρωσις τῆς οὐσίας ἐλαττωθῆ κατὰ ἓν ὀρισμένον ποσοστὸν, ἔστω κατὰ τὸ ἥμισυ τῆς ἀρχικῆς. Ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ, τοῦτέστιν ὁ χρόνος, ὅστις πρέπει νὰ παρέλθῃ ἵνα ὁ λόγος $\ln \frac{c_0}{c}$ προσλάβῃ τὴν τιμὴν $\ln 2$, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως c_0 καὶ κατ' ἀκολουθίαν πάντοτε ὁ αὐτός, οἷανδήποτε χρονικὴν στιγμὴν καὶ ἀν θεωρήσωμεν ὡς ἀφετηρίαν τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ σταθερότης τοῦ χρόνου ὑποδιπλασιασμοῦ εἶναι τὸ ἀσφαλέστερον κριτήριον, ἵνα ἀποφανθῶμεν ἐὰν ἀντίδρασις τις εἶναι τῶν τύπων (α) καὶ (β).

Ὁ ἀριθμὸς τῶν πραγματικῶς μονομοριακῶν ἀντιδράσεων εἶναι λίαν περιορισμένος. Μία καθαρῶς μονομοριακὴ ἀντίδρασις εἶναι ἡ ἀποσύνθεσις τῶν ραδιενεργῶν στοιχείων. Ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τῆς συγκεντρώσεως αὐτῶν εἶναι λίαν χαρακτηριστικὸς δι' ἓν ἕκαστον ῥαδιενεργὸν στοιχεῖον καὶ χρησιμεύει πρὸς ἀνίχνευσιν αὐτοῦ. Πρὸς τοῦτο

μετρῶμεν οὐχὶ ἀπευθείας τὴν συγκέντρωσιν τῶν στοιχείων εἰς διαφόρους χρονικὰς στιγμὰς, ἀλλὰ, ὅπερ εὐχερέστερον, τὴν ἰκανότητα τοῦ ραδιενεργοῦ παρασκευάσματος, ὅπως ἔξιονίση τὴν ἀτμόσφαιραν. Ἡ ἔξιονιστικὴ ἰκανότης ῥαδιενεργοῦ οὐσίας εἶναι ἀκριβῶς ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τῆς οὐσίας αὐτῆς. Σχημ. 25 παριστᾷ τὴν χαρακτηριστικὴν πορείαν τῆς καμπύλης συγκεντρώσεως - χρόνου μονομοριακῆς τινος ἀντιδράσεως. Ἴνα ἡ συγκέντρωσις ἐλαττωθῇ ἀπὸ τῆς τιμῆς 10 εἰς τὴν τιμὴν 5 παρέρχεται χρονικὸν διάστημα 5 ὥρων· τὸ αὐτὸ διάστημα ἀπαιτεῖται ἵνα ἡ τιμὴ τῆς συγκεντρώσεως γίνῃ 2,5, ἥτοι νὰ ἐλαττωθῇ κατὰ τὸ ἥμισυ τῆς μετὰ πάροδον πέντε ὥρων τιμῆς της καὶ οὕτω καθ' ἕξης.

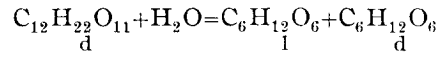
Ἡ παρακολούθησις τῆς μεταβολῆς τῆς συγκεντρώσεως δύναται νὰ γίνῃ, εἴτε διὰ χημικῆς ἀναλύσεως τοῦ ἀντιδρώντος μίγματος, ὅποτε πρέπει



Σχ. 25.

διὰ ταχείας ταπεινώσεως τῆς θερμοκρασίας νὰ ἐλαττώσωμεν τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, ὥστε τὸ μίγμα νὰ παραμείνῃ κατὰ τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν ἀναλλοίωτον, ἢ, ὅπερ ἀκόμη πρακτικώτερον, διὰ παρατηρήσεως τῆς μεταβολῆς φυσικῆς τινος σταθερᾶς τοῦ ἑξαφανιζομένου ἢ τοῦ ἐμφανιζομένου μορίου.

Ἡ ἰνβερτοποίησης τοῦ καλαμοζαχάρου ἀποτελεῖ παράδειγμα μονομοριακῆς ἀντιδράσεως, τῆς ὁποίας ἡ ταχύτης δύναται νὰ μετρηθῇ διὰ τῆς μεταβολῆς τῆς στροφικῆς ἰκανότητος τῶν διαλυμάτων αὐτοῦ, διὰ γραμμικῶς πεπολωμένον φῶς. Τὸ καλαμοζάχαρον διασπᾶται ὑδρολυτικῶς, τῇ καταλυτικῇ ἐπιδράσει ἰόντων ὑδρογόνου, εἰς ἓν μόριον γλυκόζης καὶ ἓν μόριον φρουκτόζης κατὰ τὸν τύπον:



Ἐπειδὴ τὸ μίγμα τῆς φρουκτόζης καὶ γλυκόζης στρέφει τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτὸς πρὸς τὰ ἀριστερά, ἐνῶ τὸ καλαμοζάχαρον πρὸς τὰ δεξιὰ, παρατηρεῖται, προοιούσης τῆς ἀντιδράσεως, ἐλάττωσις τῆς στροφικῆς ἰκανότητος τοῦ μίγματος καὶ τέλος ἀναστροφή τοῦ σημείου στροφῆς αὐτοῦ. Ἐπειδὴ ἡ στροφικὴ ἰκανότης τοῦ διαλύματος εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ καλαμοζαχάρου δυνάμεθα νὰ θέσωμεν εἰς τὴν ἕξισωσιν (110) τὰς πολλασιμετρικὰς ἀναγνώσεις (γωνίας εἰς μοίρας) ἀντὶ τῶν συγκεντρώσεων.

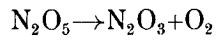
Θὰ παραστήσωμεν τὴν εἰς μοίρας στροφὴν τοῦ διαλύματος πρὸς τῆς ἀντιδράσεως ($t=0$) διὰ τοῦ συμβόλου α , τὴν στροφὴν τῶν δύο μονοζῶν μετὰ τὴν τελείαν ὑδρόλυσιν ($t=\infty$) διὰ τοῦ τ καὶ τὴν στροφὴν εἰς τυχοῦσαν χρονικὴν στιγμὴν t , ἐνῶ προχωρεῖ ἡ ἀντίδρασις, διὰ τοῦ σ . Σχηματίζοντες ἐκ τῶν τιμῶν αὐτῶν τὴν ἔκφρασιν:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{\alpha - \tau}{\sigma - \tau}$$

συμφώνως πρὸς τὸν τύπον τῆς μονομοριακῆς ἀντιδράσεως (110), παρατηροῦμεν ὅτι αὕτη εἶναι σταθερά.

Οὕτω εὐρίσκομεν, ὅτι ἡ ἰνβερτοποίησης τοῦ καλαμοζαχάρου ἀκολουθεῖ τὸν νόμον τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων, ἐν φαινομενικῇ ἀντιθέσει πρὸς τὸν δοθέντα στοιχειομετρικὸν τύπον, ὅστις εἶναι διμοριακός, ἐφ' ὅσον ἐν μόριον καλαμοζαχάρου συμβάλλει μεθ' ἑνὸς μορίου ὕδατος, ἵνα ὑποστῇ ὑδρόλυσιν. Ἡ ἀσυμφωνία αὕτη εἶναι ὅμως φαινομενικὴ. Λόγω τῆς μεγάλης περισσειᾶς τοῦ ὕδατος, ὅπερ λειτουργεῖ ὡς διαλύτης, ἡ συγκέντρωσις αὐτοῦ δὲν ἀλλοιοῦται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν. Οὕτω αὕτη προσλαμβάνει μονομοριακὸν χαρακτήρα, ἀφοῦ μόνον τὰ μόρια τοῦ καλαμοζαχάρου ἐλαττοῦσι τὴν συγκέντρωσιν αὐτῶν.

Ἐτερον παράδειγμα μονομοριακῆς ἀντιδράσεως ἀποτελεῖ ἡ θερμικὴ διάσπασις τοῦ πεντοξειδίου τοῦ ἄζωτου κατὰ τὸν τύπον:



καὶ τοῦ ὑδρογονούχου φωσφόρου, εἰς P καὶ H καίτοι δι' αὐτὴν ἐδείχθη, ὅτι δὲν εἶναι ὁμογενής, ἀλλ' ἑτερογενὴς ἀντίδρασις, διότι ἡ ἀποσύνθεσις δὲν λαμβάνει χώραν εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, ἀλλ' ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου. Ἡ ταχύτης τῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ N_2O_5 μετράται διὰ τῆς συναρτήσεως τοῦ χρόνου γενομένης αὐξήσεως τῆς πίεσεως τοῦ αερίου.

Μὲ τὰ ὀλίγα αὐτὰ παραδείγματα ἐξηνητήθη ὁ ἀριθμὸς τῶν μέχρι σήμερον γνωστῶν καθαρῶς μονομοριακῶν ἀντιδράσεων.

Διμοριακὰς ἀντιδράσεις ἢ ἀντιδράσεις δευτέρας τάξεως καλοῦμεν τὰς ἀντιδράσεις τοῦ τύπου:



ἢ



καθ' ἃς δύο ἄτομα ἢ μόρια A καὶ B συγκρουόμενα σχηματίζουν ἐνωσιν AB ἢ ἀνασυγκροτοῦνται πρὸς σχηματισμὸν τῶν μορίων C καὶ D.

Ἀναχωροῦντες ἐκ τῆς αὐτῆς ἀρχῆς, ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὰς συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν, ἔχομεν

διὰ τὴν ταχύτητα δράσεως δύο οὐσιῶν, ἀντιδρωσῶν κατ' ἰσομοριακὰς ποσότητας, τὴν ἔξιωσιν :

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2 \quad (111)$$

ὅταν $c_1 = c_2$. Διὰ τοῦ k_2 συμβολίζομεν τὴν σταθερὰν ἀναλογίαν τῶν διμοριακῶν ἀντιδράσεων. Δι' ὀλοκληρώσεως τῆς ἔξιώσεως προκύπτει :

$$\frac{1}{c} + C = k_2 t$$

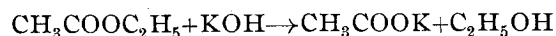
ἐνθα C παριστᾷ τὴν σταθερὰν τῆς ὀλοκληρώσεως. Αὕτη ἰσοῦται εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν μετὰ τὸ ἀντίστροφον τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως $C = \frac{1}{c_0}$ τοῦτέστιν μετὰ τὴν ἀραίωσιν τῆς οὐσίας εἰς τὸν χρόνον $t=0$.

Διὰ τὸ k_2 εὐρίσκομεν οὕτω τὴν σχέσιν :

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \quad (112)$$

Ἐκ τῆς ἔξιώσεως (112) ἐμφαίνεται, ὅτι κατὰ τὴν διμοριακὴν ἀντίδρασιν ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τῶν συγκεντρώσεων δὲν εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως, ἀλλ' αὐξάνει ἐφ' ὅσον αὕτη ἐλαττωῖται. Ἡ ἔξιωσις (112) δύναται νὰ χρησιμεύσῃ ὡς κριτήριον τῆς διμοριακῆς ἀντιδράσεως. Ἡ ἔξεταζομένη ἀντίδρασις εἶναι τότε μόνον διμοριακὴ, ὅταν αἱ συγκεντρώσεις συναρτήσῃ τοῦ χρόνου μεταβάλλονται συμφώνως πρὸς τὴν ἔξιωσιν αὐτὴν οὕτως, ὥστε νὰ προκύψῃ ἔξ αὐτῶν διὰ τὸ k_2 σταθερὰ τιμὴ. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς μονομοριακὰς, ὁ ἀριθμὸς τῶν διμοριακῶν ἀντιδράσεων εἶναι σχετικῶς μέγας, καίτοι οὐδέποτε θέλομεν συναντήσῃ ἀντίδρασιν βαίνουσαν κατ' αὐστηρῶς διμοριακὸν τρόπον.

Κάτωθι ἀναφέρονται παραδείγματά τινα διμοριακῶν ἀντιδράσεων. Ἐκ τῶν παλαιότερων γνωστῶν διμοριακῶν ἀντιδράσεων εἶναι καὶ ἡ σαπωνοποίησις τῶν ἐστέρων, τῇ βοηθείᾳ ἀλκαλίων κατὰ τὸν τύπον :



Ἡ ἀντίδρασις χωροῦσα ἔξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ συνοδεύεται ὑπὸ ἐλαττώσεως τῆς περιεκτικότητος εἰς ἄλκαλι οὕτως, ὥστε ἡ μέτρησις τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ἐπιτυγχάνεται δι' ὀγκομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑδροξυλιόντων εἰς διαδοχικὰ χρονικὰ διαστήματα. Πράγματι θέτοντες εἰς τὴν ἔξιωσιν (112) τὰς εἰς τοὺς χρόνους $t_1, t_2 \dots$

κ. τ. λ. ἀντιστοιχοῦσας συγκεντρώσεις $c_1, c_2 \dots$ εὐρίσκομεν, ὡς δεικνύει ὁ πίναξ 10 σταθερὰς τιμὰς διὰ τὸ k_2 .

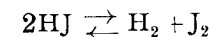
Πίναξ 10.

Ταχύτης σαπωνοποιήσεως ὀξικοῦ αἰθυλεστέρος.

t	C (ἀλκοόλης)	k_2
0	0	—
10	$10.3 \cdot 10^{-3}$	5,2
20	$14.0 \cdot 10^{-3}$	5,3
30	$15.3 \cdot 10^{-3}$	5,3
40	$16.1 \cdot 10^{-3}$	5,2
60	$16.8 \cdot 10^{-3}$	5,3

Ἐτέρα δυνατότης παρακολούθησεως τῆς σαπωνοποιήσεως καὶ μετρήσεως τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς αὕτη χωρεῖ, συνίσταται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἀντιδρωσῶντος μίγματος. Ἐπειδὴ, προοιούσης τῆς ἀντιδράσεως ἔξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ, τὰ ἀπὸ ἠλεκτροκινητικῆς ἀπόψεως ταχέα ὑδροξυλιόντα ἀντικαθίστανται διὰ τῶν βραδυτέρων ἀνιόντων τῶν λιπαρῶν ὀξέων, (βλέπε κεφάλαιον Ἡλεκτροχημείας) ἡ ἀγωγιμότης τοῦ μίγματος βαίνει ἐλαττωμένη. Ὅταν ἡ ἀγωγιμότης παύσῃ νὰ μεταβάλληται τότε ἡ σαπωνοποίησις τοῦ ἐστέρος εἶναι τελεία. Ἐκ τῆς ταχύτητος τῆς ἀλλοιώσεως τῆς ἀγωγιμότητος ὑπολογίζομεν τὴν ταχύτητα τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως.

Ἡ θερμικὴ ἀποσύνθεσις τοῦ ὑδροϊωδίου ἀποτελεῖ ἕτερον παράδειγμα ὁμογενοῦς διμοριακῆς ἀντιδράσεως, χωρούσης, κατὰ τὰς ἐπισταμένας ἐρεῦνας τοῦ Bodenstein, συμφώνως πρὸς τὸν τύπον :



Ἐπειδὴ ὁμοῦ αὕτη εἶναι ἀμφίδρομος, δηλαδὴ ἀποτελεῖται ἐκ δύο ἀντιδράσεων ἀντιθέτου φορᾶς, ἡ ἔξιωσις, ἡ παριστάσα τὴν ταχύτητα τῆς ἀλλοιώσεως τῆς συνθέσεως τοῦ μίγματος ὡς συνάρτησιν τῶν συγκεντρώσεων, θὰ ἀποτελεῖται ἐκ τῆς διαφορᾶς δύο ταχυτήτων, τῆς ταχύτητος συνθέσεως καὶ τῆς ταχύτητος ἀποσυνθέσεως τοῦ ὑδροϊωδίου. Ἐὰν παραστήσωμεν διὰ τοῦ α τὸ ποσοστὸν τοῦ ὑδροϊωδίου, ὅπερ ἀπεσυνε-

τέθη κατά την χρονικήν στιγμήν t ἔξ ἑνὸς ἀρχικοῦ γραμμομορίου, τότε ἡ ἑξίσωσις τῆς παρατηρουμένης ταχύτητος λαμβάνει τὴν μορφήν :

$$\frac{da}{dt} = k_2(1-\alpha)^2 - k'_2\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 \quad (113)$$

ἔνθα k_2 καὶ k'_2 σημαίνουν τὰς σταθερὰς τῆς ταχύτητος τῶν δύο ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων. Ὄταν ἐπέλθῃ χημικὴ ἰσορροπία, ὁπότε τὸ ποσοστὸν τοῦ ἀποσυντεθέντος HJ ἔστω ὅτι εἶναι χ , τότε αἱ δύο ταχύτητες γίνονται ἴσαι καὶ ἀντίρροποι οὕτως, ὥστε ἡ ὀλικὴ ταχύτης νὰ μηδενισθῇ. Εἰς τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας θὰ ἔχωμεν :

$$k_2(1-\chi)^2 = k'_2\left(\frac{\chi}{2}\right)^2 \quad (114)$$

Συνδυάζοντες τὰς ἑξισώσεις (113) καὶ (114), ἀπαλήφομεν τὴν σταθερὰν τῆς συνθέσεως k'_2 καὶ καταλήγομεν διὰ τὴν σταθερὰν τῆς ταχύτητος τῆς θερμοκῆς διασπάσεως k_2 εἰς τὴν σχέσιν :

$$k_2 = \frac{\lg \left[\frac{\frac{\chi}{2\chi-1} - \alpha}{\chi - \alpha} (2\chi - 1) \right]}{0,868 \frac{1-\chi}{\chi} t} \quad (115)$$

ἥτις ἐπιτρέπει νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν τιμὴν τοῦ k_2 ἐκ τῆς ἀποσυντεθείσης ποσότητος α εἰς τὴν χρονικήν στιγμήν t καὶ ἐκ τῆς συνθέσεως χ τοῦ μίγματος εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας. Ἐκ τῶν πειραματικῶς μετρηθεισῶν τιμῶν διὰ τὸ χ καὶ τὸ α , συναρτήσῃ τοῦ χρόνου, προκύπτει πράγματι ὅτι ἡ παράστασις (115) ἔχει σταθερὰν τιμὴν. Οὕτω ἐπιβεβαιοῦται ὁ διμοριακὸς χαρακτήρ τῆς θερμοκῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ ὑδροϊωδίου. Τὸ περιγραφὴν παράδειγμα δεικνύει πόσον πολυπλοκώτεροι εἶναι αἱ ἑξισώσεις τῶν ταχυτήτων, ὅταν αὗται συνίστανται ἐκ περισσοτέρων στοιχειωδῶν ἀντιδράσεων.

Ἡ δοθεῖσα παραγωγή εἶναι ἐπὶ πλέον καὶ ἡ κινητικὴ παραγωγή τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν· διότι ἐὰν εἰς τὴν ἑξίσωσιν (114), ἥτις ἰσχύει διὰ τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας μεταφέρωμεν εἰς τὴν δεξιὰν πλευρὰν ὅλα τὰ σταθερὰ μεγέθη, εὐρίσκομεν, ὅτι τὸ γινόμενον τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν, διὰ τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν προϊόντων εἶναι σταθερὸν καὶ ἰσοῦται μὲ τὸν λόγον τῶν δύο σταθερῶν k_2 καὶ k'_2 τῶν ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων, ἥτοι :

$$\frac{(1-\chi)^2}{\left(\frac{\chi}{2}\right)^2} = \frac{k'_2}{k_2} = K \quad (116)$$

Τοῦτο ὅμως δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, ὅστις εἰς τὴν σελίδα 55 παρήχθη ἐπὶ τῇ βάσει θερμοδυναμικῶν συλλογισμῶν. Ἐκ τῆς κινητικῆς παραγωγῆς ἐμφαίνεται ἐπὶ πλέον, ὅτι ἡ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας K εἶναι ὁ λόγος τῶν δύο σταθερῶν τῶν ταχυτήτων καὶ ὅτι συνεπῶς αἱ ταχύτητες τῶν δύο ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων ὀρίζουν τὴν σύνθεσιν τοῦ μίγματος εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας.

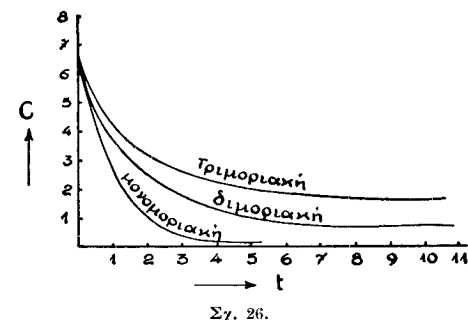
Ἐὰν λόγου χάριν ἡ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας K ἔχει τὴν τιμὴν 15, τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἑξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ ἀντιδράσεως εἶναι 15 φορὰς μικρότερα τῆς ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά, ὅταν θέσωμεν τὰς συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρώντων μορίων ἴσας πρὸς τὴν μονάδα.

Αἱ ὁμογενεῖς τριμοριακαὶ ἀντιδράσεις ἢ ἀντιδράσεις τρίτης τάξεως δηλαδὴ αἱ ἀντιδράσεις, αἵτινες λαμβάνουσι χώραν διὰ ταυτοχρόνου συγκρούσεως τριῶν μορίων, ὡς π. χ.



εἶναι σπάνια. Καὶ τοῦτο, διότι ἡ πιθανότης συγκρούσεως τριῶν μορίων, ἥτις εἶναι ἡ προϋπόθεσις διὰ τὴν χημικὴ ἀλληλεπίδρασιν αὐτῶν, εἶναι πολὺ μικρά. Κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὰς ἀνωτέρω παραγωγὰς, ἡ ταχύτης τῆς τριμοριακῆς ἀντιδράσεως θὰ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς τρίτης δυνάμεως τῆς συγκεντρώσεως (θεωροῦμεν τὰς συγκεντρώσεις τῶν τριῶν μορίων ἴσας), ἥτοι :

$$(117) \quad -\frac{dc}{dt} = k_3 c^3$$



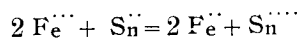
ἔνθα k_3 παριστᾷ τὴν σταθερὰν τῆς ταχύτητος, τοῦτέστιν τὴν ταχύτητα, ἥτις παρατηρεῖται, ὅταν ἡ συγκεντρώσις τῶν οὐσιῶν εἶναι ἴση πρὸς τὴν μονάδα. Δι' ὀλοκληρώσεως τῆς ἑξίσωσεως (117) καταλήγομεν διὰ τὴν σταθερὰν k_3 εἰς τὸν τύπον :

$$k_3 = \frac{1}{2 c_0^2 t} \left[\left(\frac{c_0}{c}\right)^2 - 1 \right] \quad (118)$$

Ἡ γραφικὴ παράστασις τοῦ τύπου (118) δεικνύει (σχ. 26), ὅτι ὁ

χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκεντρώσεως κατά την τριμοριακή αντίδραση είναι μεγαλύτερος του χρόνου της μονομοριακής και διμοριακής αντιδράσεως και ότι επί πλέον ούτος εξαρτάται κατ' αντίστροφον λόγον εκ του τετραγώνου της αρχικής συγκεντρώσεως.

Ἐκ τῶν σπανίων παραδειγμάτων τριμοριακῶν αντιδράσεων εἶναι καὶ ἡ ἀναγωγή τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου εἰς δισθενῆ διὰ κασσιτέρου κατὰ τὸν τύπον :



Παρακολουθοῦντες τὴν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως δι' ὀγκομετρήσεως τῶν σχηματιζομένων ἰόντων Fe^{II} εὐρίσκομεν, ὅτι αὕτη δίδει σταθερὰς τιμὰς διὰ τὸ k_3 , δι' οὗ ἐπιβεβαιοῦται ὁ τριμοριακὸς χαρακτὴρ αὐτῆς.

Αἱ διαστάσεις τῶν σταθερῶν τῶν ταχυτήτων ἀντιδράσεως δὲν εἶναι αἱ αὐταὶ διὰ τὰς διαφόρους τάξεις. Ἡ τῆς μονομοριακῆς ἀντιδράσεως ἔχει τὴν διάστασιν t^{-1} , τῶν δὲ ἀνωτέρων τάξεων τὴν διάστασιν $c^{1-n}t^{-1}$ ἔνθα n σημαίνει τὴν τάξιν.

§ 12 Ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων. Ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως.

Πολὸν ἔνωρις διεπιστώθη ὑπὸ τῶν Χημικῶν ἡ μεγάλη ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, εὐρεθέντος τοῦ γνωστοῦ ἐμπειρικοῦ κανόνος, ὅτι συνήθως ἡ ταχύτης διπλασιάζεται δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας κατὰ δέκα βαθμούς.

Ἀργότερον ὁ Arrhenius ἀνεῦρεν τὴν κάτωθι ἐξάρτησιν τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος k ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν :

$$\ln k = -\frac{A}{T} + C \quad (119)$$

ἔνθα A καὶ C εἶναι δύο σταθεραὶ, ἐξαρτώμεναι ἀπὸ τὴν φύσιν τῆς ἐξεταζομένης ἀντιδράσεως.

Ἡ φυσικὴ σημασία τῶν σταθερῶν A καὶ C ἐδόθη ὑπὸ τῆς θεωρίας τῆς ἐνεργοποιήσεως τῆς ὁποίας ἡ ἀφετηρία ἦτο ἡ προσπάθεια, ὅπως εὐρεθῆ ἡ αἰτία τοῦ γεγονότος, ὅτι αἱ παρατηρούμεναι ταχύτητες ὁμογενῶν ἀερίων ἀντιδράσεων εἶναι κατὰ πολὺ μικρότεροι τῶν ταχυτήτων, αἵτινες ὑπολογίζονται ὑπὸ τῆς κινητικῆς θεωρίας ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συγκρούσεων τῶν ἀτόμων κατὰ δευτερόλεπτον.

Ἡ ἐξίσωσις τοῦ Arrhenius δύναται νὰ παραχθῆ θεωρητικῶς διὰ τῶν ἐξῆς συλλογισμῶν. Ἀντικαθιστῶντες εἰς τὴν διαφορικὴν ἐξίσωσιν τῶν ἰσοχῶρων ἀντιδράσεων (43, σελ. 61).

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2} \quad (43)$$

τὴν σταθερὰν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας K διὰ τοῦ λόγου τῶν δύο σταθερῶν τῶν ταχυτήτων τῶν ἀντιρροπῶν ἀντιδράσεων k_2 καὶ k'_2 θὰ ἔχωμεν :

$$\frac{d \ln k'_2}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{U}{RT^2} \quad (120)$$

Τὴν ἐξίσωσιν (120) ἀναλύομεν εἰς δύο ἐξισώσεις :

$$\frac{d \ln k'_2}{dT} = \frac{A'}{RT^2} + B$$

$$\text{καὶ} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{A}{RT^2} + B$$

ἔνθα ἐθέσαμεν

$$A' - A = U$$

Πειραματικῶς εὐρίσκομεν, ὅτι τὸ $B = 0$ καὶ ὅτι συνεπῶς ἡ ἐξάρτησις τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν παρίσταται γενικῶς διὰ τοῦ τύπου :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A^*}{RT^2}$$

ἔξ οὗ δι' ὀλοκληρώσεως καταλήγομεν εἰς τὸν ἐμπειρικῶς εὐρεθέντα τύπον (119) :

$$\ln k = -\frac{A^*}{RT} + C.$$

Ὁ Arrhenius, ἐρμηνεύων τὴν αὐξήσιν τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας, ἔκαμε τοὺς κάτωθι συλλογισμοὺς (1889) :

1) Ἡ αὐξήσις τῆς ταχύτητος μιᾶς, ἔστω διμοριακῆς ἀντιδράσεως ἀερίων δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας δὲν δύναται νὰ προέρχηται ἐκ τῆς αὐξήσεως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συγκρούσεων τῶν μορίων, λόγῳ τῆς μεγαλύτερας ταχύτητος αὐτῶν εἰς τὴν ὑψηλότεραν θερμοκρασίαν, διότι ἡ αὐξήσις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συγκρούσεων δὲν ἐπαρκεῖ διὰ νὰ ἐρμηνεύσῃ μίαν τόσον μεγάλην αὐξήσιν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως.

2) Ἐπειδὴ αἱ παρατηρούμεναι ταχύτητες ἀερίων ἀντιδράσεων εἶναι κατὰ πολὺ μικρότεροι τῶν ταχυτήτων, αἵτινες ὑπολογίζονται ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν κατὰ δευτερόλεπτον συγκρούσεων τῶν ἀτόμων Z , πρέπει νὰ συμπεράνωμεν, ὅτι μικρὸν μόνον μέρος τῶν συγκρουομένων μορίων. ἔστω τοῦ NO_2 καὶ O_2 κατὰ τὸν σχηματισμὸν N_2O_3 , ἀντιδρᾷ χημικῶς, τῶν

περισσότερων συγκρούσεων παρερχομένων άνευ άποτελέσματος. Μόνον τὰ μόρια τὰ ἔχοντα ἔξαιρετικῶς μεγάλην ἐνέργειαν, συγκρούμενα άνασυγκροτοῦνται πρὸς σχηματισμὸν νέων μορίων, δηλ. ἀντιδρῶσι χημικῶς. Ὁ Arrhenius ὠνόμασε τὰ μόρια ταῦτα ἐνεργά, μόρια.

Θὰ παραστήσωμεν διὰ τοῦ E τὴν ἐπὶ πλέον ἐνέργειαν, τὴν ὁποίαν ἔχουσι τὰ ἐνεργὰ μόρια ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ μὴ ἐνεργά, θὰ ὀνομάσωμεν δὲ αὐτὴν θερμότητα ἐνεργοποιήσεως. Τότε ἡ συγκέντρωσις αὐτῶν C_e θὰ ἰσοῦται μὲ τὴν ὀλικὴν συγκέντρωσιν τῶν μορίων C πολλαπλασιασμένην ἐπὶ τὸν συντελεστὴν $e^{-\frac{E}{RT}}$, ὅστις, κατὰ τὰ λεχθέντα εἰς τὴν σελίδα 83, ἐκφράζει τὴν πιθανότητα νὰ συναντήσωμεν μόρια ἔχοντα τὴν ἐπὶ πλέον ἐνέργειαν E . Ἡ συγκέντρωσις τῶν ἐνεργῶν μορίων θὰ ἰσοῦται πρὸς:

$$C_e = C \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (122)$$

Ἡ ταχύτης διμοριακῆς τινος ἀντιδράσεως, δύναται λοιπὸν νὰ γραφῆ καὶ ὡς ἑξῆς:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot C_e e^{\frac{E}{RT}} C_e e^{\frac{E'}{RT}} = k C_e^2 e^{\frac{E+E'}{RT}} \quad (123)$$

ἔνθα διὰ τοῦ E καὶ E' θὰ παραστήσωμεν τὴν θερμότητα ἐνεργοποιήσεως τῶν δύο ἀντιδρώντων μορίων. Ἀφ' ἑτέρου δυνάμεθα νὰ παραστήσωμεν τὴν παρατηρουμένην ταχύτητα ὡς συνάρτησιν τῶν ἐνεργῶν μορίων, ὅταν εἰσαγάγωμεν μίαν νέαν σταθερὰν τῆς ἀναλογίας k_m ἥτοι:

$$-\frac{dc}{dt} = k_m C_e^2 \quad (124)$$

Ἡ σταθερὰ k_m παριστᾷ τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, ἣτις θὰ παρατηρῆτο, ἐάν ὅλα τὰ μόρια ἦσαν ἐν ἐνεργείᾳ καὶ ἡ συγκέντρωσις αὐτῶν ἦτο ἴση πρὸς τὴν μονάδα. Ἐκ τῶν ἑξισώσεων (123) καὶ (124) ἔχομεν:

$$k_m \cdot C_e^2 \cdot e^{-\frac{E+E'}{RT}} = k \cdot C_e^2 \cdot e^{\frac{E+E'}{RT}}$$

$$\text{καὶ} \quad k_m = k e^{\frac{E+E'}{RT}}$$

ἔξ οὗ διὰ λογαριθμίσσεως

$$\ln k = -\frac{E+E'}{RT} + \ln k_m \quad (125)$$

Συγκρίνοντας τὰς ἑξισώσεις (119) καὶ (126) διαπιστοῦμεν πλήρη ταυτότητα αὐτῶν ἐάν θέσωμεν καὶ σταθερὰς A καὶ C ἴσας πρὸς:

$$A = \frac{E+E'}{R} \quad \text{καὶ} \quad C = \ln k_m.$$

Ἡ ἐμπειρικῶς εὑρεθεῖσα ἑξίσωσις τοῦ Arrhenius (119) παρήχθη οὕτω, τῇ βοήθειᾳ συλλογισμῶν τῆς κινητικῆς θεωρίας, ἐκ τῶν ὁποίων προέκυψε καὶ ἡ φυσικὴ σημασία τῶν σταθερῶν A καὶ C . Καὶ ἡ μὲν σταθερὰ A εἶναι, εἰς τὴν ἀναπτυχθεῖσαν περίπτωσιν τῆς διμοριακῆς ἀντιδράσεως, τὸ ἄθροισμα τῶν θερμότητων ἐνεργοποιήσεως τῶν δύο ἀντιδρώντων μορίων, διηρημένη διὰ τῆς σταθερᾶς τῶν ἀερίων R , ἡ δὲ σταθερὰ C παριστᾷ τὸν φυσικὸν λογάριθμον τῆς ὑποθετικῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος k_m , ἣτις θὰ ἐνεφανίζετο ἐάν ὅλα τὰ συγκρούμενα μόρια ἦσαν ἐνεργά.

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως δύναται νὰ γίνῃ κατὰ τὰ λεχθέντα, διὰ μετρήσεως τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Ἐάν ἀναγράψωμεν εἰς σύστημα συντεταγμένων τὰς τιμὰς τοῦ λογαρίθμου τῆς σταθερᾶς τῆς ἀντιδράσεως $\ln k$ ἔναντι τοῦ ἀντιστρόφου τῆς θερμοκρασίας $\frac{1}{T}$, θὰ εὔρωμεν εἰς τὰς περιπτώσεις, καθ' ἃς ἰσχύουν οἱ συλλογισμοὶ περὶ ἐνεργοποιήσεως, εὐθύγραμμον ἑξάρτησιν τοῦ $\ln k$ ἀπὸ τὸ $\frac{1}{T}$. Ἡ κλίσις τῆς εὐθείας αὐτῆς θέλει εἶναι ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως. Εἰς τὸν πίνακα 11 ἀναγράφονται θερμοότητές τινες ἐνεργοποιήσεως μιᾶς σειρᾶς ἀντιδράσεων, οὕτω προσδιορισθεῖσαι (ἀριθμοὶ ὑπὸ τὸ σημεῖον α).

Πίναξ 11.

Θερμικὴ ἀποσύνθεσις τῶν μορίων	Θερμότης ἐνεργοποιήσεως	Παρατηρήσεις
2 N ₂ O	55.500 α	α = Προσδιορισθῆ ἐκ τοῦ θερμικοῦ συνλεστοῦ τοῦ K.
	58.500 β	
2 H J	45.400 α	β = Προσδιορισθῆ ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συγκρούσεων τῶν μορίων.
	44.000 β	
2 NO ₂	33.500 α	
	32.000 β	
2 Cl ₂ O	22.000 α	
	21.000 β	

Ἐκ τῆς ἑξισώσεως (125) προκύπτει καὶ ἕτερα δυνατότης προσδιορισμοῦ τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως. Κατ' αὐτὴν μετροῦμεν τὴν σταθερὰν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως k εἰς τυχοῦσαν θερμοκρασίαν καὶ ἀφαιροῦμεν ἐκ τοῦ φυσικοῦ λογαρίθμου αὐτῆς τὸν φυσικὸν λογάριθμον τῆς

θεωρητικῆς σταθερᾶς k_m , ἥτις προκύπτει ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ Z τῶν κατὰ δευτερόλεπτον συγκρούσεων τῶν ἀτόμων. Ἡ σταθερὰ k_m παριστᾷ τὴν μεγίστην δυνατὴν τιμὴν χημικῆς ἀντιδράσεως, καθ' ὅσον παρήχθη ἐκ τῆς προϋποθέσεως, ὅτι ἐκάστη σύγκρουσις συνοδεύεται ὑπὸ χημικῆς ἐνώσεως τῶν συγκρουομένων ἀτόμων. Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τοῦ ὑπολογισμοῦ πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν, ὅτι ὁ ἀριθμὸς Z (σελ. 115) ἐκφράζει τὸν ἀριθμὸν τῶν συγκρούσεων ἐνὸς ἀτόμου μὲ τὰ γειτονικὰ ἄτομα. Πρὸς ὑπολογισμὸν τοῦ k_m ἀπαιτεῖται ὁ ὀλικὸς ἀριθμὸς τῶν συγκρούσεων δύο ἑτερογενῶν γραμμομορίων α καὶ β , ὅστις ἰσοῦται πρὸς:

$$Z_{\alpha\beta} = 2\sqrt{2\pi} (r_\alpha + r_\beta)^2 \sqrt{\frac{M_\alpha + M_\beta}{M_\alpha \cdot M_\beta}} RT \cdot N_\beta$$

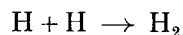
ἐνθα τὰ σύμβολα r_α καὶ r_β σημαίνουν τὰς ἀκτίνας, M_α καὶ M_β τὰ μοριακὰ βάρη καὶ N_β τὸν ἀριθμὸν τῶν μορίων β κατὰ ccm .

Αἱ κατὰ τὸν δεύτερον τρόπον ὑπολογισθεῖσαι θερμοότητες ἐνεργοποιήσεως ἀναγράφονται εἰς τὸν πίνακα 11 εἰς τὴν θέσιν β .

Εἰς τινὰς περιπτώσεις παρατηροῦνται σοβαραὶ ἀποκλείσεις τῆς ταχύτητος τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως ἀπὸ τὰς θεωρητικῶς ὑπολογιζομένας τιμάς. Ἡ παραδοχὴ, ὅτι ἀπαιτεῖται θερμοότης ἐνεργοποιήσεως δὲν ἀρκεῖ πρὸς ἐρμηνείαν τῆς βραδείας πορείας τῶν ἀντιδράσεων. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτάς πρέπει νὰ παραδεχθῶμεν, ὅτι καὶ ἐνεργὰ ἀκόμη μόρια συγκρούμενα ἀνακλῶνται χωρὶς νὰ σχηματίσωσι χημικὴν ἔνωσιν. Τοῦτο δύναται νὰ ὀφείληται εἰς δύο λόγους:

1) Εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσχυρῶς ἐξωθερμικῆς ἀντιδράσεως ἢ ἀπελευθερωθεῖσα θερμοότης Q διασπᾷ πάλιν τὸ μόλις σχηματισθὲν μόριον εἰς τὰ ἄτομα αὐτοῦ. Θὰ ὀνομάσωμεν τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐνεργητικὴν παρεμπόδισιν. Ἡ ὑπαρξις τοιοῦτου ἐνεργητικοῦ ἐμποδίου ἀποδεικνύεται διὰ προσθήκης σώματός τινος μὴ συμμετέχοντος εἰς τὴν ἀντίδρασιν, ὡς π. χ. ἐνὸς τῶν εὐγενῶν ἀερίων. Τὰ μόρια αὐτοῦ, συγκρούμενα μὲ τὰ μόλις σχηματισθέντα μόρια τῆς νέας ἐνώσεως, ἀφαιροῦσι τὴν περίσσειαν ἐνεργείας καὶ σταθεροποιοῦσι αὐτά. Τὰ προστεθέντα μόρια τοῦ εὐγενοῦς ἀερίου δρῶσι ὡς ἀπαγωγοὶ ἐνεργείας παρεμποδίζοντα τὴν ἐκ νέου διάσπασιν τῶν σχηματισθέντων μορίων. Τὴν αὐτὴν δρᾶσιν δύνανται νὰ ἔχωσι καὶ τὰ τοιχώματα τῶν δοχείων, δι' ὃ καὶ πλείσται φαινομενικῶς ὁμογενεῖς διμοριακαὶ ἀντιδράσεις λαμβάνουν χῶρον ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τῶν δοχείων.

Τοιοῦτου εἴδους ἐνεργητικὴ παρεμπόδισις παρατηρήθη κατὰ τὴν ἐπανασύνθεσιν τοῦ μορίου τοῦ ὑδρογόνου ἐκ τῶν ἀτόμων αὐτοῦ:



Ἡ ταχύτης ἐπανασυνθέσεως εἶναι σχετικῶς μικρά, αὐξάνει ὅμως ὀρα-

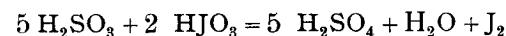
δαίως παρουσίᾳ δευτέρου τινός ἀερίου, τοῦ ὁποίου τὰ μόρια εἰς τριπλὰς συγκρούσεις μετὰ δύο ἀτόμων ὑδρογόνου, διευκολύνουν τὴν ἔνωσιν τῶν δι' ἀπαγωγῆς τῆς ἐκλυομένης ἐνεργείας. Εἰς τὴν αὐτὴν κατηγορίαν πρέπει νὰ κατατάξωμεν καὶ τὴν μεγάλην καταλυτικὴν ἐνεργείαν μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν, αἵτινες διευκολύνουσι τὴν ἔνωσιν τῶν ἀτόμων πρὸς μόρια, (βλέπ. § 13 περὶ καταλύσεως).

2) Ὁ δεύτερος λόγος, διὰ τὸν ὁποῖον ἐνεργὰ μόρια δυνατόν νὰ μὴ ἀντιδρῶσι κατὰ τὰς συγκρούσεις αὐτῶν, εἶναι καὶ τὸ γεωμετρικόν τῶν σχῆμα. Ὑποθετίτω, ὅτι πρόκειται περὶ τῆς ὑδρολυτικῆς διασπάσεως ἐνὸς ἐστέρος λιπαροῦ τινος ὀξέως μὲ σχετικῶς μεγάλον ἀριθμὸν CH_2 ὁμάδων, δηλαδὴ περὶ τῆς ἀντιδράσεως:



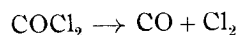
Ἐὰν ἡ σύγκρουσις τῶν ἐνεργῶν μορίων τοῦ ὕδατος, μετὰ τοῦ ἐνεργοῦ μορίου τοῦ λιπαροῦ ὀξέως γίνῃ εἰς τὸ ἀριστερὸν ἄκρον αὐτοῦ, ἀσφαλῶς αὕτη δὲν θὰ ἐπιφέρῃ ὑδρολυτικὴν διάσπασιν, καίτοι τὰ μόρια εἶναι ἐνεργὰ. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἀποτελεσματικαὶ συγκρούσεις θὰ εἶναι αἱ συμβαίνουσαι μεταξὺ ἐνεργοποιηθέντων μορίων εἰς τὴν θέσιν τῆς καρβοξυλικῆς ὁμάδος.

Ἡ ἐξακριβωσις μας, ὅτι ἀντιδράσεις ἀνώτεροι τῆς τρίτης τάξεως εἶναι ἀπίθανοι, εὐρίσκεται ἐν φαινομενικῇ ἀντιφάσει πρὸς τοὺς χημικοὺς τύπους, τοὺς ὁποίους γνωρίζομεν ἐκ τῆς ἀναλυτικῆς καὶ ὀργανικῆς Χημείας. Ἡ ἀναγωγή π. χ. τοῦ ἰωδικοῦ ὀξέως διὰ θειώδους ὀξέως γίνεται κατὰ τὸν στοιχειομετρικὸν τύπον:



Συμφώνως πρὸς αὐτὸν ἔπρεπε ἡ σύνθεσις τοῦ μίγματος νὰ ἀλλοιοῦται μὲ ταχύτητα μιᾶς ἐπταμοριακῆς ἀντιδράσεως, ἥτις, ὡς ἐξαρτωμένη ἐκ τῆς ἐβδόμης δυνάμεως τῶν συγκεντρώσεων, εἶναι ἀρχικῶς πολὺ μεγάλη καὶ ἐλαττοῦται ῥαγδαίως παρερχομένου τοῦ χρόνου. Ἄντ' αὐτοῦ ὅμως παρατηροῦμεν, ὅτι τὸ μίγμα συμπεριφέρεται ὅλως ἀντιθέτως: ἀρχικῶς μὲν τοῦτο δὲν ἀντιδρᾷ κἀν, μετὰ πάροδον ὅμως μιᾶς ἐκκολλαπτικῆς περιόδου, ἡ σύνθεσις αὐτοῦ ἄρχεται αἰφνιδίως νὰ ἀλλοιοῦται, ἐμφανιζομένου λίαν ἀποτόμως τοῦ γνωστοῦ χρώματος τοῦ ἰωδίου. Ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀσφαλῶς πολύπλοκος καὶ γίνεται οὐχὶ εἰς μίαν βαθμίδα, ὡς παριστᾷ ὁ στοιχειομετρικὸς τύπος, ἀλλ' εἰς σειρὰν περισσοτέρων ἀντιδράσεων χαμηλῆς τάξεως.

Ὁ στοιχειομετρικὸς λοιπὸν τύπος δὲν περιγράφει τὸν μηχανισμὸν τῆς χημικῆς ἀλλοιώσεως, ἀλλὰ δίδει συνολικὴν μόνον εἰκόνα τῆς ἐπελθούσης χημικῆς μεταβολῆς. Ὡς δεῦτερον παράδειγμα ἀναφέρομεν τὴν θερμικὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ φωσγενίου:



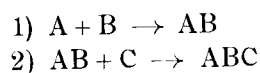
εις μονοξειδιον του ανθρακος και χλωριον. Συμφώνως προς τον άνω τύπον η αντίδρασις ώφειλε να βαινη κατά μονομοριακόν τρόπον. Η παρατήρησις όμως έδειξε, ότι η ελάττωσις της συγκεντρώσεως του COCl_2 , παρερχομένου του χρόνου, ήπακούει εις την εξίσωσιν :

$$-\frac{d(\text{COCl}_2)}{dt} = k(\text{COCl}_2) \sqrt{(\text{Cl}_2)} \quad (126)$$

ένθα εμφανίζονται και κλασματικαί δυνάμεις των συγκεντρώσεων.

Τα αίτια των αποκλίσεων αυτών εκ των άπλων εξισώσεων δύνανται να είναι διαφοροτάτης φύσεως: τινά εκ αυτών θέλομεν γνωρίσει εις την παραγράφον περι καταλύσεως.

Γενικώς δύναται να λεχθῆ, ότι, η ταχύτης αντιδράσεως τινός, άπαρτιζομένης εκ σειράς στοιχειωδεστέρων αντιδράσεων, όρίζεται υπό της βραδυτέρας των στοιχειωδών αντιδράσεων. Έστω ότι πρόκειται περι της ένώσεως των στοιχείων Α, Β και C προς σχηματισμόν της ένώσεως ABC και ότι η αντίδρασις γίνεται εις δύο βαθμίδας :



Έάν η δευτέρα αντίδρασις, η ένωσις του AB μετά του C, γίνεται μετά μεγάλης ταχύτητος, έστω μετά τόσον μεγάλης, ώστε να μη δύναται να μετρηθῆ, τότε η όλική ταχύτης του σχηματισμού της ένώσεως ABC ρυθμίζεται μόνον εκ της ταχύτητος της πρώτης αντιδράσεως, δηλαδή του σχηματισμού της ένώσεως AB. Η δευτέρα αντίδρασις δέν δύναται να προχωρήση εάν προηγουμένως δέν έχει σχηματισθῆ η ένωσις AB. Άρα η όλική ταχύτης εμφανίζεται ήπακούουσα εις τον νόμον των αντιδράσεων δευτέρας τάξεως, καίτοι προς πραγματοποιήσιν αυτής επήλθε σύγκρουσις τριών μορίων.

Καταλήγομεν λοιπόν εις το συμπέρασμα, ότι πρέπει να διαστείλωμεν την έννοιαν της τάξεως της αντιδράσεως από τον μόνο-δι-ή τριμοριακόν αυτής χαρακτηρα, διότι μία αντίδρασις δύναται να είναι της πρώτης τάξεως, δηλαδή να ακολουθῆ τον μαθηματικόν νόμον (110) της ελαττώσεως της συγκεντρώσεως, ενώ η διεξαγωγή της απαιτεί την σύγκρουσιν δύο ή και περισσοτέρων μορίων (βλέπε παράδειγμα ήμβεροποίησησεως καλαμοζαχάρου).

Έκ των λεχθέντων εμφανίζεται πόσον δύσκολος είναι η εξακριβωσις του πραγματικού μοριακού μηχανισμού της χημικής αντιδράσεως, δια τον όποιον η εξάρτησις της ταχύτητος από τας συγκεντρώσεις εις τινας εϋνοϊκάς μόνον περιπτώσεις άποτελεϊ άσφαλές κριτήριον.

§ 13. Περι όμογενοδς καταλύσεως.

Η παρατήρησις, ότι ούσιαι τινές έχουν την ιδιότητα δια της άπλης αυτών παρουσίας να επιταχύνωσι η και φαινομενικώς να προκαλώσι χημικās άλλοιώσεις, χωρις αυται να καταναλίσκωνται, εκίνησε πολλ ένωρις το ένδιαφέρον των χημικών τοσοϋτον μάλλον, καθ' όσον η εξακριβωσις, ότι άρκεί ελάχιστον ποσόν των ούσιών αυτών, δια να επιφέρη μεγάλας χημικās άλλοιώσεις, περιέβαλλε το όλον φαινόμενον δι' ένός μυστηρίου, όπερ και μέχρι σήμεραν άκόμη δέν έχει τελείως εξιχνιασθῆ.

Η έρευνα της καταλύσεως, ως ώνομάσθη το φαινόμενον της δράσεως των ούσιών αυτών, εισήλθε εις το αυστηρώς επιστημονικόν αυτής στάδιον, άφ' ότου ο W. Ostwald έδωσε δι' αυτήν τον εξής όρισμόν :

Καταλύται είναι ούσιαι, αίτινες μεταβάλλουσι την ταχύτητα αντιδράσεως τινος, χωρις να εμφανίζωνται εις τα τελικά προϊόντα αυτής.

Συμφώνως προς τον όρισμόν αυτόν ο καταλύτης μεταβάλλει την ταχύτητα αντιδράσεως τινος και συνεπώς δύναται να επιταχύνη η και να επιβραδύνη αυτήν. Διακρίνομεν λοιπόν τους καταλύτας εις θετικούς και άρνητικούς. Παραδείγματα άρνητικης καταλύσεως η παρεμποδίσεως, καθ' η παρουσία ούσιαις τινός καταστέλλει μέχρι τελείας παρεμποδίσεως την ταχύτητα της αντιδράσεως, είναι εξ ίσου πολυάριθμα ως τα παραδείγματα θετικης καταλύσεως. Η ταχύτης άποσυνθέσεως του όζοντος π. χ. τη επιδράσει φωτός ελαττοϋται σημαντικώς, όταν εις το άντιδρών μίγμα προστεθῆ άδρανές άέριον ως το He.

Οίσοδηποτε όμως και εάν είναι ο μηχανισμός της δράσεως των θετικων η άρνητικων καταλυτών, ισχύει γενικώς, ότι οϋτοι δέν δύναται να μεταβάλλωσι την θέσιν της θερμοδυναμικης ισορροπίας μίγματός τινος, διότι μία τοιαύτη μεταβολή θα έσήμαινε δημιουργίαν ενεργείας εκ του μηδενός η καταστροφην ενεργείας. Προς άπόδειξιν του ίσχυρισμού αυτού αναπολοϋμεν (σελ. 57), ότι η χαρακτηριζουσα την θέσιν της χημικης ισορροπίας σταθερά της ισορροπίας K συνδέεται μετά του μηχανικού έργου, όπερ δύναται να παραγάγη η αντίδρασις, δια της σχέσεως :

$$A = -RT \ln K \quad (41)$$

Έάν τώρα παραδεχθώμεν, ότι πράγματι ο καταλύτης είναι ικανός να διαταράξη την θέσιν της χημικης ισορροπίας, μετατοπίζων την σταθεράν K από της θέσεως της εις άλλην τινα K', ένθα K' < K, τότε η αντίδρασις θα απέδιδε και διάφορον τιμήν μηχανικού έργου A', δια την όποιαν θα ίσχυε, A' > A. Έπειδή δέ η προσθήκη και άφαιρέσις μιās τόσον μικράς ποσότητος ούσιαις, ως είναι πλειστάκις ο καταλύτης, δύνα-

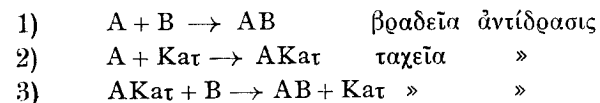
ται να γίνη άνευ καταβολής έργου, θά ήτο δυνατόν, προσθέτοντες και αφαιρούντες αυτόν, να κερδίζωμεν εκάστοτε την διαφοράν $A' - A$ άνευ άλλωσως άλλου τινός συστήματος, δηλ. να δημιουργήσωμεν ένεργειαν εκ του μηδενός. Η παραδοχή μας συνεπώς, ότι ο καταλύτης δύναται να μεταβάλλη την θέσιν της θερμοδυναμικής ισορροπίας φέρει εις αντίθεσιν προς το πρώτον θερμοδυναμικόν αξίωμα. Έξ αυτού συμπεραίνομεν, ότι ή παρουσία του καταλύτου δέν επηρεάζει την θερμοδυναμικήν ισορροπίαν, αλλά μόνον την ταχύτητα μεθ' ής βαίνει μίγμα τι προς αυτήν.

Έκ της εξακριβώσεως ταύτης προκύπτει, ότι ο καταλύτης αναγκαίως πρέπει να επιταχύνη και τας δύο ταχύτητας προς την μίαν και προς την άλλην φοράν αμφιδρόμου τινός αντιδράσεως και διη κατά τον αυτόν λόγον ούτως, ώστε ή σταθερά της ισορροπίας K , ήτις είναι ο λόγος των δύο σταθερών των ταχυτήτων $\frac{k'}{k''}$, να παραμένη σταθερά. Το πείραμα επιβεβαιώνει το αίτημα τουτο του πρώτου αξιώματος της θερμοδυναμικής, ως προς την δρασιν του καταλύτου. Εύρέθη ούτω, ότι καταλύται, ούτινες επιταχύνουν την σύνθεσιν, επιταχύνουν και την αποσύνθεσιν ένώσεώς τινος εις τα στοιχεία, αρκει ή αρχική αυτής συγκέντρωσις να είναι μεγαλύτερα της συγκεντρώσεως της ισορροπίας, δηλαδή αρκει να εύρισκώμεθα επί της πλευράς της ένδοθερμικής αντιδράσεως. (βλέπε σελ. 62).

Οι κανόνες τους οποίους ανέπτυξαμεν ισχύουν δια την ιδανικήν περίπτωση, καθ' ήν πράγματι ή συγκέντρωσις του καταλύτου δέν άλλοιούται προοιούσης της αντιδράσεως. Μόνον τότε ή θέσις της χημικής ισορροπίας δέν διαταράσσεται δια της προσθήκης του καταλύτου και αι μεταβολαι τας οποίας επιφέρει εις τας ταχύτητας των δύο αμφιδρόμων αντιδράσεων είναι αι αυτά. Η ιδανική κατάλυσις είναι όρικη περίπτωση των παρατηρουμένων καταλύσεων, εκπληρουμένη μόνον, όταν ο καταλύτης δέν καταστρέφεται κατά την αντίδρασιν, ως συνήθως συμβαίνει.

Αι μακροχρόνιοι έρευναι προς άνεύρεσιν του μηχανισμού της καταλύσεως απέδειξαν, ότι δέν υπάρχει μία και μόνη έρμηνεία, εις και μόνος μηχανισμός δια τα πολύπλοκα φαινόμενα της καταλύσεως, άλλ' ότι οι καταλύται δύναται κατά πολυ διαφόρους τρόπους να επιταχύνουν ή επιβραδύνουν αντίδρασίν τινα, χωρίς να εμφανισθώσι τελικώς εις τα προϊόντα της αντιδράσεως. Κατωτέρω αναφέρομεν τας κυριωτέρας μορφάς της καταλύσεως, τη βοηθεία συγκεκριμένων τινών παραδειγμάτων.

Η συνηθεστέρα μορφή της καταλύσεως είναι ή της επιταχύνσεως ή επιβραδύνσεως της ταχύτητος δια της εμφανίσεως διαμέσων προϊόντων περιεχόντων τον καταλύτην, κατά το εξής πρότυπον:



Η ένωσις των στοιχείων A και B προς AB είναι αντίδρασις βραδεία. Ο προστεθείς καταλύτης ένούται μεθ' ένός των δύο στοιχείων, έστω A , σχηματίζων την ένδιάμεσον ένωσιν ΑΚατ , ήτις πάραυτα αντιδρά μετὰ του μορίου B , όπερ εκτοπίζει τον καταλύτην δια να σχηματίση την ένωσιν AB , ένω ταυτοχρόνως ο καταλύτης άπελευθερουται και δύναται εκ νέου να άρχιση την διαδρομήν αυτού, αντιδρών άρχικώς μεν μετὰ A και κατόπιν ως ΑΚατ μετὰ B . Έπειδή αι αντιδράσεις (2) και (3) είναι ταχύτεραι της αντιδράσεως (1), ή προσθήκη του καταλύτου προκαλει σχηματισμόν περισσοτέρων μορίων AB εις την μονάδα του χρόνου, χωρίς ούτος να εμφανίζεται εις τα τελικά προϊόντα της αντιδράσεως.

Έκ των δοθέντων τύπων της καταλύσεως δι' ένδιαμέσων προϊόντων θα παραγάγωμεν, ότι ή επιτάχυνσις της αντιδράσεως δια της προσθήκης του καταλύτου είναι άνάλογος προς την προστεθεισαν ποσότητα αυτού. Έάν παραστήσωμεν δια του k' , k'' , k''' τας σταθεράς των ταχυτήτων των αντιδράσεων (1) (2) και (3) θα έχωμεν, τας εξής εξισώσεις:

$$\begin{array}{ll} 1) & \tau_1 = k' [A] [B] \\ 2) & \tau_2 = k'' [A] [\text{Κατ.}] \\ 3) & \tau_3 = k''' [A \text{ Κατ.}] [B] \end{array}$$

ένθα τα έντός των παρενθέσεων σύμβολα παριστώσι τας συγκεντρώσεις. Μετὰ πάροδον χρονικού τινος διαστήματος ή συγκέντρωσις της ένδιαμέσου άσταθούς ένώσεως του καταλύτου γίνεται σταθερά, διότι ο αριθμός των εις την μονάδα του χρόνου συντιθεμένων μορίων εξισούται προς τον αριθμόν των αποσυντιθεμένων. Ούτω ή ταχύτης τ_2 γίνεται ίση προς την ταχύτητα τ_3 . Έπί πλέον πρέπει να εισαγάγωμεν εις την εξίσωσιν της καταλυτικής αντιδράσεως, την όλικώς έν τω μίγματι ύπάρχουσαν ποσότητα του καταλύτου, δηλαδή την έλευθέρην και την ως ΑΚατ δεσμευμένην. Παριστώντες αυτήν δια του συμβόλου $(\text{Κατ.})_\pi$, όποτε θα ισχύη $(\text{Κατ.})_\pi = (\text{Κατ.}) + (\text{ΑΚατ.})$ θα έχωμεν δια την συγκέντρωσιν της ένδιαμέσου ένώσεως ΑΚατ :

$$[\text{ΑΚατ}] = \frac{k'' [A] [\text{Κατ.}]_\pi}{k''' [B] + k'' [A]} \quad (127)$$

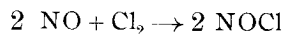
και δια την ταχύτητα της ένδιαφερούσης αντιδράσεως (3)

$$\tau_3 = \frac{k' \cdot k''' [A] [B] [\text{Κατ.}]_\pi}{k''' [B] + k'' [A]} \quad (128)$$

Η εξίσωσις λέγει, ότι ή ταχύτης μιās αντιδράσεως, ήτις επιταχύνεται

καταλυτικῶς κατὰ τὸν περιγραφέντα μηχανισμόν τῶν ἐνδιαμέσων βαθμί-
δων, εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ προστεθέντος
καταλύτου. Τὸν κανόνα τοῦτον δυνάμεθα ἀντιστρόφως νὰ χρησιμοποιήσω-
μεν πρὸς ἀνίχνευσιν τοῦ μηχανισμοῦ τῆς καταλυτικῆς δράσεως οὐσίας τινός.

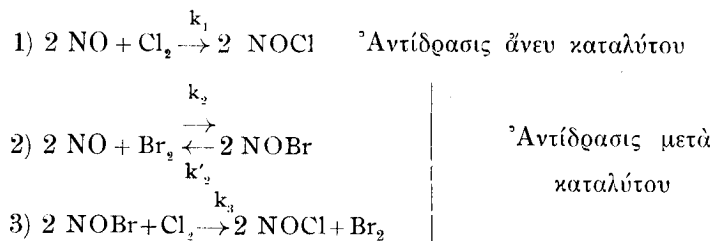
Ἐκ τῶν σχετικῶς σπανίων ἀντιδράσεων, αἵτινες εἶναι τόσον ἀπλάι,
ὥστε νὰ βαίνουν κατὰ τὸν ἀναφερόμενον τρόπον, ἀναφερόμεν τὴν ἔνω-
σιν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀζώτου μετὰ τοῦ χλωρίου πρὸς σχηματισμὸν νι-
τροξυλοχλωριδίου κατὰ τὸν τύπον:



Ἡ ἀντίδρασις ἐπιταχύνεται διὰ τῆς παρουσίας βρωμίου δεικνύουσα
τὴν ἐξῆς ἐξάρτησιν ἀπὸ τὰς συγκεντρώσεις:

$$\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = k_1 [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2] + k_3 \frac{k_2}{k_2'} [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2] [\text{Br}_2] \quad (129)$$

Κατ' ἀκολουθίαν αἱ βαθμίδες τῶν ἐνδιαμέσων ἀντιδράσεων θὰ εἶναι:



Ὁ τύπος (129) προκύπτει ἐκ τοῦ γενικοῦ τύπου (128), ἐὰν ληφθῆ ὑπ'
ὄψιν, ὅτι παραλλήλως πρὸς τὴν καταλυομένην ἀντίδρασιν βαίνει καὶ ἡ
ἄνευ καταλύσεως καὶ ὅτι, εἰς τὴν θεωρουμένην περίπτωσιν, τὸ $k_3 [\text{Cl}_2]$
εἶναι πολὺ μικρότερον τοῦ K_2' .

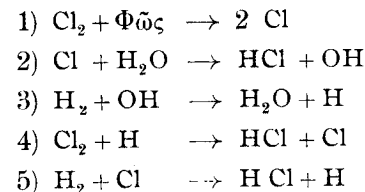
Ἄλλος τρόπος δράσεως καταλύτου συνίσταται εἰς τὴν μετάδοσιν
ἐνεργείας εἰς τὸ ἀντιδρῶν μόριον, ὅπερ οὕτω ἐνεργοποιούμενον ἀντι-
δρᾶ ταχύτερον. Τοιοῦτου εἴδους κατάλυσις παρατηρήθη ὑπὸ τοῦ Hin-
shelwood κατὰ τὴν θερμικὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ διμεθυλικοῦ αἰθέρος,
ἥτις βαίνει κατὰ τὸν νόμον τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων. Διὰ προσθή-
κης αερίου ὑδρογόνου ἢ ταχύτης τῆς ἀποσυνθέσεως αὐτοῦ αὐξάνει αἰσθη-
τῶς. Ἡ δρᾶσις τοῦ ὑδρογόνου συνίσταται εἰς τὴν διὰ κρούσεων μετάδοσιν
ἐνεργείας εἰς τὰ μόρια τοῦ μεθυλικοῦ αἰθέρος οὕτως, ὥστε ὁ ἀριθμὸς
τῶν ἐνεργῶν μορίων αὐξάνει καί, συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (123),
ἡ ταχύτης ἀποσυνθέσεως γίνεται μεγαλύτερα. Παρομοία δρᾶσις τοῦ
ὑδρογόνου παρατηρήθη κατὰ τὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ NOCl, ἥτις εἶναι
ἐπίσης μία ἀντίδρασις πρώτης τάξεως. Καὶ ἄλλα ἀδρανῆ αέρια, ὡς τὸ

He καὶ τὸ N₂, ἐπιδρῶσι καταλυτικῶς εἰς τινὰς ἀντιδράσεις, ἡ δρᾶσις ὁμῶς
αὐτῶν εἶναι μικρότερα τῆς τοῦ ὑδρογόνου καὶ τοῦτο πιθανῶς ὀφείλεται
εἰς ὅτι τὸ ὑδρογόνο, ὡς ἔχον μικρὰν μάζαν, κινεῖται μετὰ μεγάλης ταχύ-
τητος καὶ συνεπῶς ὁ ἀριθμὸς τῶν κατὰ δευτερόλεπτον συγκρούσεων αὐτοῦ
μετὰ τῶν μορίων τοῦ μεθυλικοῦ αἰθέρος εἶναι μέγας.

Ἐτέρα κατηγορία καταλυτικοῦ μηχανισμοῦ, καθ' ἣν ἴχνη μόνον τοῦ
καταλύτου ἐπαρκοῦσι ἵνα ἐπιφέρωσι χημικὰς ἀλλοιώσεις μεγάλων πο-
σοτήτων, εἶναι καὶ αἱ διὰ τοῦ καταλύτου δημιουργούμεναι ἀλυσιδωταὶ
ἀντιδράσεις.

Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν ὑπάγονται καὶ αἱ περιπτώσεις ἐπιταχύνσεως
ἀντιδράσεως δι' ἰχνῶν ὕδατος. Διὰ πολλὰς ἀντιδράσεις παρατηρήθη, ὅτι
αὗται καταστέλλονται τελείως, ὅταν αἱ οὐσίαι προηγουμένως ὑποβληθῶσι
εἰς ἐντατικὴν ξήρανσιν. Μίγμα ὑδρογόνου καὶ χλωρίου ἀντιδρᾶ ὡς γνωστὸν
τῇ ἐπιδράσει φωτὸς πρὸς σχηματισμὸν ὑδροχλωρίου. Ἐὰν ὁμῶς τὰ αέρια
ξηρανθῶσι διὰ πεντοξειδίου τοῦ φωσφόρου ἢ δι' ὑγροῦ ἀέρος, μέχρις ὅτου
ἡ πίεσις τῶν ὑδρατμῶν γίνῃ μικρότερα τῶν 10⁻⁵ mm, τότε δὲν ἐπέρχεται
ἔνωσις αὐτῶν.

Ἡ ἀναγκαία παρουσία τοῦ ὕδατος δύναται νὰ ἐξηγηθῆ διὰ τοῦ
κάτωθι τύπου ἀλυσιδωτῆς ἀντιδράσεως:



καὶ οὕτω καθ' ἐξῆς.

Ἐκ τῆς σειρᾶς τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν ἐμφαίνεται, ὅτι ἡ παρουσία
τοῦ ὕδατος ἐδημιούργησε συνθήκας εὐνοοῦσας τὴν ἐμφάνισιν ἀτόμων
ὑδρογόνου, ἅτινα συμφώνως μὲ τὰς βαθμίδας 4) καὶ 5) σχηματίζουν
ἀλυσιδωτὴν ἀντίδρασιν τῆς ὁποίας τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι ὁ συνεχὴς
σχηματισμὸς ὑδροχλωρίου.

Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν ὑπάγεται καὶ ἡ ἐπίδρασις μικρῶν ποσοτή-
των ὕδατος ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἐνώσεως τῆς ἀμμωνίας καὶ τοῦ ὑδρο-
χλωρίου πρὸς χλωριούχον ἀμμώνιον, ἅτινα ἐν τελείως ξηρᾷ καταστάσει
δὲν ἀντιδρῶσι.

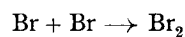
Ὁ κάτωθι πίναξ περιέχει ἀριθμὸν τινὰ χημικῶν ἀντιδράσεων, ἔχου-
σῶν ἀνάγκην ὕδατος ἵνα λάβωσι χώραν μετ' αἰσθητῆς ταχύτητος.

Πίναξ 12.

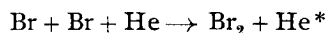
Ἀντιδράσεις καταλύμεναι διὰ παρουσίας ἰχθῶν ὕδατος.

Μεταξὺ ἀερίων.	$H_2 + Cl_2; 2N + O_2; (CN) + O_2; NH_3 + HCl$
Μεταξὺ στερεᾶς καὶ ἀερίου φάσεως	$Na + Cl; Na + O_2; K + O_2; Al + HCl$ $CaCO_3 + HCl; CaO + CO_2$

Ἐτερος τρόπος καταλύσεως, ῥιζικῶς διάφορος τῶν μέχρι τοῦδε ἀναφερόμενων, συνίσταται εἰς τὴν ἰκανότητα τοῦ καταλύτου νὰ σταθεροποιῇ τὰ προϊόντα τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, παρεμποδίζων τὸν ἐπανασχηματισμὸν τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν. Παρατηρήθη π. χ., ὅτι ἡ ταχύτης τοῦ σχηματισμοῦ μορίων ὑδρογόνου ἐξ ἀτομικοῦ ὑδρογόνου, μορίων ἀζώτου ἐξ ἀτομικοῦ ἀζώτου καὶ τῶν μορίων τῶν ἀλογόνων ἐκ τῶν ἀτόμων αὐτῶν, ἐπιταχύνεται διὰ τῆς παρουσίας ἀδρανῶν ἀερίων, ὡς He, Ar, κ. τ. λ. Ἡ δρᾶσις τῶν προστιθεμένων ἀερίων συνίσταται εἰς τὴν ἀπαγωγὴν τῆς ἐνεργείας, ἥτις ἐλευθεροῦται κατὰ τὴν ἐνωσιν τῶν ἐλευθέρων ἀτόμων καὶ ἥτις ἄλλως θὰ ἦτο ἰκανὴ νὰ ἀποσυνθέσῃ τὸ μόριον ἐκ νέου εἰς τὰ ἅτομά του. Μὲ ἄλλους λόγους ἡ ἀντίδρασις:



ἵνα πραγματοποιηθῇ πρέπει νὰ λάβῃ χώραν ὡς ἑξῆς:



δηλαδὴ ὡς τριμοριακὴ ἀντίδρασις, καθ' ἣν τὸ He ἐξέρχεται ὡς He* δηλ. μετὰ μεγάλου ποσοῦ κινητικῆς ἐνεργείας.

Ἡ δοθεῖσα ἐρμηνεία διὰ τὴν δρᾶσιν τοῦ καταλύτου εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἐπιβεβαιοῦται πειραματικῶς καὶ θεωρητικῶς. Ἡ θεωρητικὴ ἐπιβεβαίωσις συνίσταται εἰς τὴν ἀπόδειξιν, ὅτι δύο συγκρουόμενα ἅτομα μὴ ἔχοντα τὴν εὐκαιρίαν νὰ δώσωσι εἰς τρίτον ἅτομον τὴν ἐμφανιζομένην θερμότητα ἀποχωρίζονται πάραυτα μετὰ τῆς αὐτῆς ἐνεργείας. Ἡ σύγκρουσις των εἶναι ἐλαστικὴ. Ἐπὶ πλέον ἐξακριβοῦται, ὅτι ἡ ἀποτελεσματικότης τοῦ σταθεροποιητοῦ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἰκανότητος τοῦ καταλύτου νὰ δεχθῇ τὴν ἐλευθερουμένην ἐνέργειαν καὶ ὅτι ἡ ἰκανότης αὕτη εἶναι τόσον μεγαλυτέρα ὅσον μαλακώτερον τὸ μόριον τοῦ καταλύτου¹⁾.

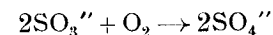
Εἶναι προφανές, ὅτι ὁ τρόπος αὐτὸς τῆς καταλύσεως θὰ εἶναι λίαν συνήθης εἰς τὰς ἑτερογενεῖς καταλύσεις, ἀφοῦ καὶ τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου δύνανται νὰ χρησιμεύουν ὡς δέκται τῆς ἐλευθερουμένης ἐνεργείας.

¹⁾ Ἴδὲ περὶ πολώσεως εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς ἀτομικῆς θεωρίας.

Νῦν θὰ ἀσχοληθῶμεν ἐν ὀλίγοις μὲ τὴν ἀρνητικὴν κατάλυσιν καὶ τὴν καταστολὴν τῆς καταλυτικῆς ἰκανότητος οὐσίας τινὸς διὰ δηλητηριάσεως τοῦ καταλύτου.

Ἡ συνηθεστέρα μορφή τῆς ἀρνητικῆς καταλύσεως συνίσταται εἰς τὴν διακοπὴν ἀλυσιδωτῆς ἀντιδράσεως, διὰ δημιουργίας ἄλλης ἀντιδράσεως, δι' ἧς παροχετεύονται τὰ προϊόντα τὰ προκαλοῦντα τὴν ἀλυσιδωτὴν ἀντίδρασιν. Κλασσικὸν παράδειγμα ἀρνητικῆς καταλύσεως εἶναι ἡ κατασταλτικὴ ἐπίδρασις τοῦ ὀξυγόνου ἐπὶ τῆς ἐνώσεως τοῦ χλωρίου καὶ ὑδρογόνου πρὸς ὑδροχλωρίον. Τὰ μόρια τοῦ ὀξυγόνου δεσμεύουσι ἐμφανισθέντα ἅτομα τοῦ ὑδρογόνου (βλέπ. σελ. 135) ὑπὸ σχηματισμὸν ὕδατος καὶ διακόπτουσι οὕτω τὴν ἄλυσιν, ἥτις προκαλεῖ τὸν σχηματισμὸν ὑδροχλωρίου.

Ἡ δρᾶσις τοῦ ἀρνητικοῦ καταλύτου συνίσταται εἰς πολλὰς περιπτώσεις εἰς τὴν δέσμευσιν ἢ καταστροφὴν θετικοῦ καταλύτου, οὕτως ὥστε συνολικῶς νὰ ἐπέρχεται ἐπιβραδύνσις τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως. Ἡ δξύδωσις τῶν ἰόντων τοῦ ὑποθειώδους ὀξέως δι' ἀτμοσφαιρικοῦ ὀξυγόνου κατὰ τὸν τύπον:



ἐπιταχύνεται διὰ τῆς παρουσίας ἰχθῶν μόνον ἰόντων χαλκοῦ. Εὐρέθη, ὅτι ποσότης ἴση πρὸς 10^{-8} τοῦ γραμμομορίου χαλκοῦ εἶναι ἰκανὴ νὰ ἐπιταχύνῃ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν κατὰ 30%. Διὰ προσθήκης οὐσιῶν περιεχοσῶν ὑδροξυλικὰς ὁμάδας καὶ ἐν γένει οὐσιῶν ἰκανῶν νὰ δεσμεύσωσιν τὰ ἰόντα τοῦ χαλκοῦ ὑπὸ μορφήν συμπλόκων ἀλάτων, ὅπως ὁ μαννίτης, τὰ ἅλατα τοῦ κασσιτέρου, τὸ σιδηροκυανιοῦχον κάλι κ.τ.λ., ἐπιβραδύνεται αἰσθητῶς ἡ δξύδωσις.

Ἐκτὸς τῶν δύο ἀναφερθειῶν περιπτώσεων ἀρνητικῆς καταλύσεως τῶν ὁποίων ὁ μηχανισμὸς ἐξηγεῖται, εἴτε διὰ διακοπῆς ἀλύσεων, εἴτε διὰ δεσμεύσεως συστατικοῦ τινὸς δρῶντος ὡς θετικοῦ καταλύτου, ὑπάρχουσι καὶ ἄλλαι πολλαὶ ἀντιδράσεις ἐπιβραδυνόμεναι διὰ τῆς παρουσίας ἀρνητικῶν καταλυτῶν, τῶν ὁποίων ὅμως ὁ μηχανισμὸς δὲν ἔχει εἰσέτι διαλευκανθῆ. Ἡ αὐτοξύδωσις π. χ. τῶν ἀλδεϊδῶν ἢ ἄλλων ἀκορέστων ὀργανικῶν ἐνώσεων διὰ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος καταστέλλεται πλήρως ὑπὸ φαινολῶν, διὰ τὴν δρᾶσιν τῶν ὁποίων ἐπροτάθησαν πολλοὶ μηχανισμοί, οἵτινες ὅμως δὲν ἰκανοποιοῦσι πλήρως.

§ 14. Περὶ ἑτερογενῶν ἀντιδράσεων καὶ ἑτερογενῶς καταλύσεως.

¹⁾ Ὀνομάζομεν ἑτερογενεῖς ἀντιδράσεις τὰς λαμβανούσας χώραν μεταξὺ δύο τοῦλάχιστον ἑτερογενῶν φάσεων, δηλαδὴ μεταξὺ δύο στερεῶν

ἢ μιᾶς στερεᾶς καὶ μιᾶς ὑγρᾶς ἢ μιᾶς ὑγρᾶς καὶ μιᾶς ἀερίου ἢ καὶ μετὰ ἀερίου καὶ στερεᾶς φάσεως.

Οἱ νόμοι οἱ διέποντες τὴν ταχύτητα τῶν ἑτερογενῶν ἀντιδράσεων εἶναι πολυπλοκώτεροι τῶν μέχρι τοῦδε πραγματευθέντων ὁμογενῶν ἀντιδράσεων, διότι, λόγῳ τῶν περισσοτέρων φάσεων, νέοι συντελεσταὶ ἐπηρεάζουσι τὴν ταχύτητα, μεθ' ἧς αὐταὶ χωροῦσι.

Ἐὰν θεωρήσωμεν ἀντίδρασιν μεταξὺ ἀερίου καὶ στερεᾶς τινος ἐπιφανείας, καθ' ἣν ὁ τόπος τῆς χημικῆς δράσεως εἶναι ἡ ἐπιφάνεια τοῦ στερεοῦ, παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ ταχύτης αὐτῆς θὰ ἐξαρτηθῇ, ἐκτὸς ἀπὸ τὴν ταχύτητα τῆς χημικῆς ἐνώσεως τοῦ ἀερίου μετὰ τοῦ στερεοῦ καὶ ἀπὸ τὴν ταχύτητα, μεθ' ἧς τὰ ἀέρια μόρια φθάνουσι τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ στερεοῦ, τοῦτέστιν τὸν τόπον τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, ὡς καὶ ἀπὸ τὴν ταχύτητα μεθ' ἧς τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως ἀπομακρύνονται ἐξ αὐτῆς.

Ὅπως εἰς τὰς ὁμογενεῖς ἀντιδράσεις, οὕτω καὶ εἰς τὰς ἑτερογενεῖς ἡ συνολικὴ ταχύτης ὁρίζεται ὑπὸ τῆς βραδυτέρας ἀντιδράσεως. Συνεπῶς προκύπτουν οὕτω δύο ῥιζικῶς διάφοροι τύποι ἑτερογενῶν ἀντιδράσεων. Ἡ ταχύτης τοῦ ἐνὸς τύπου ὁρίζεται ὑπὸ τῆς ταχύτητος τῆς διαχύσεως τῶν ἀερίων πρὸς τὸν τόπον τῆς χημικῆς δράσεως, ἥτις λαμβάνει χώραν στιγμαίως. Ἡ ταχύτης τοῦ δευτέρου τύπου ὁυθμίζεται ὑπὸ τῆς ταχύτητος τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία εἶναι πολὺ μικροτέρα τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς μεταφέρονται αἱ ἀντιδρῶσαι οὐσίαι εἰς τὴν ἐπιφάνειαν.

Τὰς ἀντιδράσεις τοῦ πρώτου τύπου θὰ ὀνομάσωμεν ἀντιδράσεις ὀριακῶν ἐπιφανειῶν, διότι ἡ χημικὴ δρᾶσις, γενομένη μετὰ μεγάλης ταχύτητος, καταναλίσκει τὰ ἀέρια μόρια, ἅτινα οὕτω δὲν ἔχουσι τὸν ἀπαιτούμενον χρόνον νὰ εἰσχωρήσωσι εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς στερεᾶς ἢ ὑγρᾶς φάσεως καὶ συνεπῶς ἡ ἀντίδρασις γίνεται πράγματι ἐπὶ τῶν ἐξωτάτων στοιβάδων τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος ἢ τῆς πρώτης μοριακῆς στοιβάδος τῆς ὑγρᾶς ἐπιφανείας.

Ἴνα ὑπολογίσωμεν τὴν ταχύτητα τῶν ἀντιδράσεων ὀριακῶν ἐπιφανειῶν πρέπει νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ταχύτητα τῆς διαχύσεως τοῦ ἐνὸς τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν. Ἡ ταχύτης τῆς διαχύσεως οὐσίας τινὸς ἐξαρτᾶται, κατὰ τὸν νόμον τοῦ Fick (1855), ὅστις καὶ θεωρητικῶς δύναται νὰ παραχθῇ ὡς συνέπεια τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως, ἀπὸ τὰς τοπικὰς διαφορὰς τῶν συγκεντρώσεων, κατὰ τὸν ἑξῆς τρόπον :

$$\frac{dn}{dt} = -Dq \frac{dc}{dx} \quad (130)$$

Ἡ ἐξίσωσις λέγει, ὅτι ἡ εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου διὰ διαχύσεως

μεταφερομένη ποσότης τῆς οὐσίας dn ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θεωρουμένης τομῆς q , ἐκ τῆς κατὰ ἑκατοστὸν διαφορᾶς τῆς συγκεντρώσεως $\frac{dc}{dx}$ καὶ ἐξ ἐνὸς

συντελεστοῦ διαχύσεως D , χαρακτηρίζοντος τὴν διαχεομένην οὐσίαν.

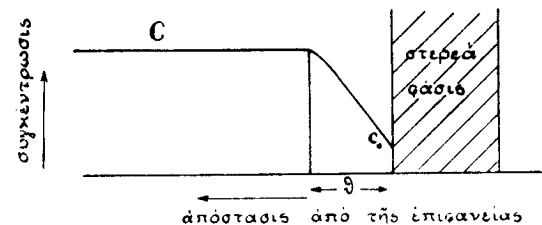
Ἴνα ἐφαρμώσωμεν τὸν νόμον τοῦ Fick εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀντιδράσεων ὀριακῶν ἐπιφανειῶν πρέπει νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν, ὅτι ἡ διάχυσις τῶν μορίων πρὸς τὴν στερεὰν φάσιν λαμβάνει χώραν διὰ μέσου μιᾶς στοιβάδος πάχους θ , ἥτις δὲν δύναται νὰ ἀπομακρυνθῇ ὅσονδήποτε ἰσχυρὰν ἀνάδευσιν τοῦ μίγματος καὶ ἐὰν ἐπιφέρωμεν. Τοῦτο ἀναφέρομεν, διότι δυνατὸν νὰ φαντασθῇ τις, ὅτι δι' ἰσχυρᾶς ἀναδέυσεως θὰ ἠδύνατο νὰ ἐξαφανίσῃ ὅλας τὰς ἐκ τῆς ἀντιδράσεως προκαλουμένης διαφορὰς συγκεντρώσεων. Ἐδείχθη ὅμως, ὅτι μὲ τὰ πειραματικὰ μέσα ἀναδέυσεως, ἅτινα διαθέτομεν σήμερον, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἀπομακρύνωμεν περιβλημά τι περὶ τὴν ἄμεσον ἐπιφάνειαν τῆς στερεᾶς φάσεως. Θὰ ὀνομάσωμεν αὐτὴν προσηρητημένην στοιβάδα.

Διὰ τῆς στοιβάδος αὐτῆς πρέπει νὰ διέλθῃ διὰ διαχύσεως ἡ οὐσία, ἵνα φθάσῃ εἰς τὸ στερεὸν σῶμα πρὸς ἀντίδρασιν. Ἡ κατανομή τῶν συγκεντρώσεων εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀντιδράσεων ὀριακῶν ἐπιφανειῶν ἐμφαίνεται σχηματικῶς ἐκ τοῦ σχημ. (27). Εἰς μεγάλην ἀπόστασιν ἀπὸ τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ, ἐπὶ τῆς ὁποίας γίνεται ἡ χημικὴ ἐνωσις, ἡ συγκέντρωσις εἶναι, λόγῳ τῆς ἀνεδέυσεως, σταθερὰ ἔχουσα τὴν τιμὴν C , ἐνῶ ἀκριβῶς ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ ἡ συγκέντρωσις εἶναι μικροτέρα καὶ ἴση πρὸς C_0 . Τὰς δύο αὐτὰς συγκεντρώσεις C καὶ C_0 χωρίζει ἡ στοιβάς θ διὰ μέσου τῆς ὁποίας ἡ συγκέντρωσις ἀλλοιοῦται βαθμιαίως ἀπὸ τῆς τιμῆς C_0 πρὸς τὴν τιμὴν C . Συνεπῶς πρέπει εἰς τὴν ἐξίσωσιν (130) νὰ θέσωμεν ἀντὶ τοῦ συντελεστοῦ $\frac{dc}{dx}$ τὸν συντελεστὴν $\frac{C - C_0}{\theta}$ ὡς τὴν τοπικὴν διαφορὰν συγκεντρώσεως τὴν ὑποκινουσαν τὴν διάχυσιν.

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως θὰ ἰσοῦται συνεπῶς πρὸς :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D \cdot O}{v} \frac{C - C_0}{\theta} \quad (131)$$

ἐνθα O παριστᾷ τὸ μέγεθος τῆς προσβαλλομένης στερεᾶς ἐπιφανείας, D



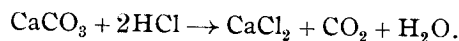
Σχ. 27.

τὸν συντελεστὴν διαχύσεως τῆς οὐσίας καὶ v τὸν ὄγκον. Ἐπειδὴ ἡ συγκέντρωσις C_0 εἶναι πολὺ μικρὰ ἔναντι τῆς συγκεντρώσεως C δυνάμεθα νὰ παραμελήσωμεν αὐτήν, οὕτως ὥστε ἡ ἔξιωσις (131) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{D \cdot O}{v \theta} \cdot c$$

δηλ. ἔχει τὴν μορφήν μονομοριακῆς ἀντιδράσεως τῆς ὁποίας ἡ σταθερὰ k_1 ἔχει τὴν τιμὴν $\frac{D \cdot O}{v \theta}$

Πράγματι, τὸ πείραμα διδάσκει, ὅτι αἱ ταχύτητες πλείστων ἀντιδράσεων μεταξὺ στερεᾶς καὶ ὑγροῦς φάσεως ἐξαρτῶνται κατὰ τοιοῦτον τρόπον ἐκ τῆς συγκεντρώσεως, ὡς ἐὰν ἐπρόκειτο περὶ μονομοριακῶν ἀντιδράσεων. Ἡ διάλυσις ἀλάτων εἰς ὕδωρ π. χ. χωρεῖ κατὰ τὸ ἀναφερόμεν πρότυπον τῶν ἀντιδράσεων ὀριακῶν ἐπιφανειῶν. Ἐπίσης ἡ διάλυσις στερεῶν ὀξειδίων ἢ ἀνθρακικῶν ἀλάτων εἰς ἀραιὰ διαλύματα ὀξέων, κατὰ τὸν τύπον:



Ὡς δεύτερον κριτήριον ἀνιχνεύσεως τοῦ τύπου αὐτοῦ ἑτερογενῶν ἀντιδράσεων δύναται νὰ χρησιμεύσῃ ὁ θερμοκὸς συντελεστὴς τῆς ταχύτητος αὐτῶν. Ἀφοῦ ἡ ὀλικὴ ταχύτης τῶν ἀντιδράσεων τῶν ὀριακῶν ἐπιφανειῶν ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τοῦ συντελεστοῦ τῆς ταχύτητος διαχύσεως, ἢ μεταβολῆ τῆς ταχύτητος αὐτῆς, μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας, πρέπει νὰ ἰσοῦται μὲ τὸν θερμοκὸν συντελεστὴν τοῦ D , ἥτοι μὲ $\frac{dD}{dT}$. Ὁ

συντελεστὴς D αὐξάνεται μόνον κατὰ 3% περίπου, δι' αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ ἓνα βαθμὸν, καὶ ἡ τιμὴ αὐτὴ συμπίπτει μὲ τὴν τιμὴν τοῦ θερμοκὸυ συντελεστοῦ τῶν ταχυτήτων τῶν ἀντιδράσεων τοῦ τύπου αὐτοῦ.

Ὁ δεύτερος τύπος τῶν ἑτερογενῶν ἀντιδράσεων χαρακτηρίζεται ὑπὸ μικρᾶς ταχύτητος τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν ταχύτητα τῆς διαχύσεως τῶν οὐσιῶν πρὸς τὸν τόπον τῆς χημικῆς ἀλλοιώσεως. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτάς, ἐπειδὴ αἱ οὐσίαι ἔχουσι εἰς τὴν διάθεσίν των ἀρκετὸν χρόνον πρὸς ἔξιωσιν τῶν συγκεντρώσεών των διὰ διαχύσεως, αἱ ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν εἰς μίαν καὶ μόνην φάσιν καὶ ἀκολουθοῦσι συνεπῶς τοὺς νόμους τῶν ὁμογενῶν ἀντιδράσεων.

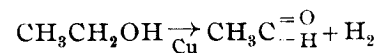
Περὶ ἑτερογενοῦς καταλύσεως.

Ἡ ἑτερογενὴς κατάλυσις, συνισταμένη εἰς τὴν καταλυτικὴν δρασίν στερεῶν κυρίως ἐπιφανειῶν, περιέπεσεν πολὺ ἔνωρις εἰς τὴν ἀντίληψιν

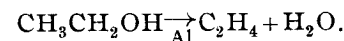
τῶν Χημικῶν καὶ συνεδέθη ἤδη ὑπὸ τοῦ Döbereiner μὲ τὴν ιδέαν μιᾶς συμπυκνώσεως τῶν ἀντιδρώντων ἀερίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ καταλύτου. Τὰ ἐν συμπυκνώσει ἀέρια ἀντιδρῶσι ταχύτερον, συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τῆς δρασέως τῶν μαζῶν (βλ. σελ. 116). Ὁ μηχανισμὸς τῆς αὐξήσεως τῆς συγκεντρώσεως ἀερίου τινὸς ἐπὶ τῆς στερεᾶς ἐπιφανείας εἶναι περίπου ὁ ἑξῆς:

Ἐπὶ τῶν ἐπιφανειῶν στερεῶν σωμάτων ὑπάρχουσι ἐλεύθεραι μονάδες (χημικῆς) συγγενείας, αἵτινες ἔχουσι τὴν ἱκανότητα νὰ συγκρατῶσι ἀέρια εἰς μεγάλας ποσότητας. Ἡ κατάσταση τοῦ προσροφηθέντος ἀερίου δύναται νὰ θεωρηθῇ καὶ ὡς κατάσταση μεγάλης συμπυκνώσεως αὐτοῦ, ὥστε καὶ ἡ πιθανότης συγκρούσεως δύο ἑτερογενῶν μορίων π.χ. N_2 καὶ H_2 ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ νὰ εἶναι πολὺ μεγαλυτέρα τῆς πιθανότητος συγκρούσεως αὐτῶν εἰς τὴν ἀέριον φάσιν. Κατ' ἀκολουθίαν ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως τῶν προσροφημένων ἀερίων θὰ εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως αὐτῶν ἐν ἐλευθέρῳ καταστάσει.

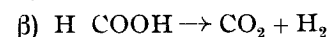
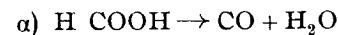
Ἡ ἀπλῆ αὕτη ἐρμηνεία τῆς καταλυτικῆς δρασέως στερεῶν ἐπιφανειῶν δὲν ἀρκεῖ ὁμως νὰ ἐξηγήσῃ τὰς πολυπλόκους μορφὰς τῆς ἑτερογενοῦς καταλύσεως. Εἰς πολλὰς περιπτώσεις αἱ παρατηρούμεναι ἐπιταχύνσεις εἶναι πολὺ μεγαλυτέρας τῶν ὄσων θὰ ἐπερίμενέ τις ἐκ τῆς αὐξήσεως τῆς δρώσεως μάζης διὰ τῆς προσροφήσεως. Ἐπὶ πλέον ἡ παραδοχὴ αὕτη δὲν ἐρμηνεύει τὴν εἰδικὴν δρασίν ὠρισμένων ἐπιφανειῶν. Ἄτμοι αἰθυλικῆς ἀλκοόλης π. χ. διερχόμενοι εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ὑπεράνω ῥινισμάτων χαλκοῦ, διασπῶνται εἰς ὕδρογόνον καὶ ἀκεταλδεΐδην:



ἐνῶ ῥινίσματα ἀργυλλίου δίδουσι εἰς τὴν διάσπασιν ἄλλην κατεύθυνσιν, καὶ δὴ ἀφυδατοῦσι τὸ μόριον τῆς ἀλκοόλης ὑπὸ σχηματισμὸν αἰθυλενίου:



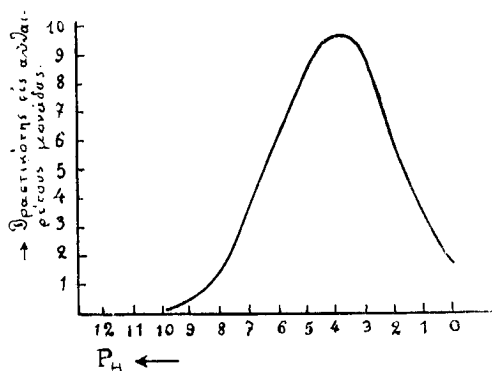
Ἡ ἀποσύνθεσις τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέως ἀποτελεῖ ἕτερον παράδειγμα τῆς εἰδικῆς δρασέως διαφόρων καταλυτῶν:



Πρωτίστως οἱ βιολογικοὶ καταλύται οἱ ὀνομαζόμενοι ἔνζυμα, οἵτινες πιθανῶς ἀνήκουσι εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ἑτερογενῶν καταλυτῶν, δεικνύουσι λίαν ἐκπεφρασμένον τὸ φαινόμενον τῆς εἰδικῆς δρασέως. Δι' ἔκλογῆς διαφόρων ἐνζύμων δύναται τις, ἀναχωρῶν ἐκ τῆς αὐτῆς οὐσίας, νὰ κταλήξῃ εἰς ῥιζικῶς διάφορα προϊόντα. Ὅχι μόνον δὲ τοῦτο, ἀλλὰ καὶ

ή δρασεις ενός και του αυτού ένζυμου εξαρτάται από το p_H του διαλύματος εις το όποιον λαμβάνει χώραν ή χημική αντίδρασις.

Διά την ίμβερτάσην, λόγου χάριν, τούτέστιν το ένζυμον, όπερ προκαλεί



Σχ. 28.

την ίμβερτοποίησιν του κα- λαμοζαχάρου ισχύει ή εις το σχ. (28) παρισταμένη εξάρ- τησις της δραστικότητος αυ- τής από το p_H του διαλύμα- τος. Η άποτελεσματικότης του φυράματος είναι σχεδόν μηδέν διά διαλύματα των ό- ποιων το p_H ίσοϋται προς 9, άνέρχεται όμως μέχρις ενός μεγίστου διά $p_H = 4,5$, ίνα ελαττωθίη και πάλιν όταν το διάλυμα γίνη πολύ όξυνον ($p_H < 4$).

Τό μέγιστον της δράσεως του ένζυμου δέν είναι το αυτό δι' όλας τās υπ' αυτού επιταχνομένας αντιδράσεις, ώς δεικνύει ό πίναξ 12β όστις αναφέρεται εις την διάσπασιν των διπεπτιδών υπό της ζύμης:

Πίναξ 12β.

Διπεπτίδαι και τριπεπτίδαι	p_H άνταποκρινόμενον εις το μέγιστον της δράσεως
Γλυκόλιο - 1 - λευκίνη	8,5
1 - λευκίνιο - γλυκίνιο - γλυκίνη	7,26
d - άλανύλιο - 1 - λευκίνη	6,7
d - άλανύλιογλυκίνη	6,85
d - 1 - λευκίνιον - 1 - άσπαραγινικόν όξϋν	6,75

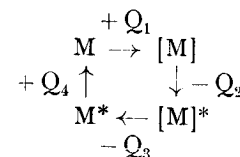
Διατι το ένζυμον συμπεριφέρεται κατά τοιοϋτον τρόπον δέν θέλομεν εξετάσει ένταϋθα. Πάντως ή εμφάνισις ενός εϋνοϊκού μεγίστου εις το p_H έχει σχέσιν με τον άμφολυτικόν χαρακτηήρα του φυράματος.

Μία ενεργητική έρμηνεία της επιταχύνσεως χημικών αντιδράσεων διά στερεών επιφανειών, αίτινες έχουν την ικανότητα να προσροφώσι τά αντιδρώντα μόρια, είναι και ή άκολουθως αναφερομένη, ήτις δέν επι- χειρεϊ μεν να εισέλθη εις τον κύριον μηχανισμόν της έτερογενούς κατα-

λύσεως, αλλά δύναται ενεργητικώς να περιγράψη τās έτερογενείς καταλυ- τικάς αντιδράσεις:

Εάν παραδεχθώμεν, ότι ή θερμότης ενεργοποίησεως των προσροφη- μένων μορίων είναι μικροτέρα της θερμότητος ενεργοποίησεως αυτών εν έλευθέρω καταστάσει και δη κατά το ποσόν της διαφοράς της θερμότη- τος προσροφήσεως των ενεργών και μη ενεργών μορίων επί της επιφα- νείας του καταλύτου, τότε προκύπτει εκ της εξισώσεως (12β) σημαντική αύξησις της ταχύτητος της χημικής αντιδράσεως' διότι ελαττωμένου του $E + E'$ αυξάνει το K και δη λογαριθμικώς (Polanyi).

Ότι δέ ή θερμότης ενεργοποίησεως προσροφημένων μορίων είναι μικροτέρα της των έλευθέρων μορίων, προκύπτει εκ της κάτωθι κυκλικής μεταβολής, ήτις περιέχει μίαν μόνον παραδοχήν, ότι δηλ. ή θερμότης προσροφήσεως των ενεργών μορίων είναι μεγαλυτέρα της των συνήθων:



Εν αυτῇ σημαίνουν:

M = συνήθη άέρια μόρια,

$[M]$ = άέρια μόρια προσροφηθέντα επί στερεάς επιφανείας,

$[M]^*$ = προσροφημένα μόρια εν ενεργῶ καταστάσει,

M^* = άέρια μόρια εν ενεργῶ καταστάσει.

Αί θερμότητες Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 αναφέρονται εις τās υπό του βέλους χαρακτηριζόμενας μεταβάσεις.

Εφαρμοζόντες το πρώτον άξίωμα, έχομεν:

$$Q_1 + Q_4 - Q_2 - Q_3 = 0$$

και εξ αυτου

$$Q_2 = Q_4 - (Q_3 - Q_1),$$

όπερ λέγει, ότι ή θερμότης ενεργοποίησεως των προσροφημένων μορίων Q_2 είναι μικροτέρα της θερμότητος ενεργοποίησεως των αερίων μορίων Q_4 κατά την διαφοράν των θερμοτήτων προσροφήσεως των ενεργών και μη ενεργών μορίων Q_3 και Q_1 .

Η υπό του Polanyi επιχειρουμένη θεωρία δέν πρέπει να έννοηθίη τοιοιουτρόπως, ώστε να νομισθίη ότι ή προσρόφησις συνεπάγεται αναγ- καίως και ενεργοποίησιν των συγκρατουμένων μορίων. Διότι υπάρχουν μεν παραδείγματα, άτινα δεικνύουν, ότι τά εν προσροφήσει μόρια είναι όλα ενεργά, όπως το O_2 επί λευκοχρύσου, άλλαι όμως περιπτώσεις καθιστῶσι προφανές, ότι το εν προσροφήσει μόριον άποτελεϊ χημικόν

τρόπον τινά ἔνωσιν μετὰ τοῦ προσροφητικοῦ μέσου, λίαν δυσπρόβλητον εἰς ἔξωτερικὰς χημικὰς ἐπιδράσεις.

Αἱ πολυάριθμοι ὑπὸ τοῦ θέματος τῆς ἑτερογενοῦς καταλύσεως γενόμενοι ἔρευναι ἔδειξαν ὅτι ἡ ἐπιφάνεια τοῦ καταλύτου δὲν εἶναι εἰς ὅλα τὰ σημεῖα αὐτῆς ἐξ ἴσου δραστική, ἀλλ' ὅτι μερικὰ σημεῖα αὐτῆς, κυρίως αἱ τομαὶ τῶν ἐπιπέδων εἶναι τὰ κέντρα τῆς καταλυτικῆς δράσεως.

§ 15. Ἐντροπία καὶ πιθανότης.

Εἰς τὴν σελίδα 67 ἐθεωρήσαμεν τὴν ἐκτόνωσιν ἰδανικοῦ τινος ἀερίου ἀπὸ τοῦ ὄγκου A εἰς τὸν ὄγκον A+B καὶ διεπιστώσαμεν, ὅτι ἡ ἐντροπία αὐτοῦ αὐξάνεται κατὰ τὴν ἀνθόρμητον αὐτὴν μεταβολὴν κατὰ τὸ ποσὸν $R \ln \frac{V_{A+B}}{V_A}$.

Ἡ αὐξησης τῆς ἐντροπίας εἶναι κοινὸν καὶ βασικὸν χαρακτηριστικὸν ὅλων τῶν μὴ ἀντιστρεπτῶν φαινομένων, δηλαδὴ ὅλων τῶν φαινομένων τὰ ὁποῖα συμβαίνουν ἀφ' ἑαυτῶν εἰς τὴν Φύσιν. Ὡσαύτως κατελήξαμεν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι ὅλα τὰ συστήματα ἀλλοιοῦνται κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ αὐξάνῃ ἡ ἐντροπία αὐτῶν καὶ ὅτι συνεπῶς ἡ ἐντροπία τοῦ σύμπαντος τείνει πρὸς μίαν μεγίστην τιμὴν. Νῦν θέλομεν δεῖξει, ὅτι ἡ τάσις τοῦ ἀερίου ὅπως αὐξήσῃ τὴν ἐντροπίαν του δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ἡ προσπάθεια αὐτοῦ ὅπως μεταπέσῃ εἰς μίαν πιθανώτεραν κατάστασιν.

Φαντασθῶμεν ὅτι τὰ δύο δοχεῖα A καὶ B (σχημ. 6 σελ. 24) περιέχουσιν δύο μόνον μόρια ἀέρος, κινούμενα, συμφώνως πρὸς τὰς ἀπαιτήσεις τῆς κινητικῆς θεωρίας, ἀτάκτως καὶ ἔξατάσωμεν ποῖα θὰ εἶναι ἡ πιθανότης νὰ συναντήσωμεν καὶ τὰ δύο μόρια ἐντὸς τοῦ ἑνὸς τῶν δύο δοχείων ἔστω τοῦ A, ὅταν ἡ στρόφιγξ εἶναι ἀνοικτὴ καὶ τὰ δύο δοχεῖα συγκοινωνοῦν. Ὡς γνωστὸν ὀρίζομεν ὡς πιθανότητας ἑνὸς συμβάντος ἢ γεγονότος τὸν λόγον τῶν εὐνοϊκῶν διὰ τὴν ἐπισύμβασιν αὐτοῦ περιπτώσεων πρὸς τὸν ὀλικὸν ἀριθμὸν τῶν περιπτώσεων. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἔχομεν ἓν συνόλω τὰς ἐξῆς τέσσαρας δυνατότητας κατανομῆς τῶν δύο ἀτόμων εἰς τὰ δοχεῖα A καὶ B:

- 1) Τὸ πρῶτον ἄτομον εἰς τὸ δοχεῖον A τὸ δεύτερον εἰς τὸ δοχεῖον B
- 2) τὸ δεύτερον ἄτομον εἰς τὸ δοχεῖον A τὸ πρῶτον εἰς τὸ δοχεῖον B
- 3) καὶ τὰ δύο ἄτομα εἰς τὸ δοχεῖον A
- 4) καὶ τὰ δύο ἄτομα εἰς τὸ δοχεῖον B.

Ἐκ τῶν τεσσάρων αὐτῶν δυνατοτήτων τοποθετήσεως τῶν ἀτόμων, μία μόνον, ἡ περίπτωσις 3, ἀνταποκρίνεται εἰς τὸ ζητούμενον γεγονός. Συνεπῶς ἡ πιθανότης νὰ συμβῇ τοῦτο εἶναι $\frac{1}{4}$ ἢ καὶ $\left(\frac{1}{2}\right)^2$. Νῦν θεω-

ρήσωμεν τρία ἄτομα καὶ ἐρωτήσωμεν ποίαν πιθανότητα ἔχομεν, ἵνα εἰς χρονικὴν τινά στιγμὴν κατὰ τὴν ἄτακτον αὐτῶν κινήσιν συναντήσωμεν ταυτοχρόνως καὶ τὰ τρία εἰς τὸ δοχεῖον A. Ἀριθμοῦντες πρὸς τοῦτο καθ' ὅμοιον τρόπον τὰς δυνατότητας κατανομῆς αὐτῶν, εὐρίσκομεν, ὅτι ἡ ζητούμενη πιθανότης, ἣτις εἶναι καὶ ἡ πιθανότης τῆς καταστάσεως αὐτῆς, εἶναι $\left(\frac{1}{2}\right)^3$ ἢτοι $\frac{1}{8}$. Γενικῶς ἡ πιθανότης νὰ εὕρωμεν N μόρια ταυτοχρόνως εἰς ἓν τῶν δύο δοχείων θὰ ἰσοῦται πρὸς $\left(\frac{1}{2}\right)^N$. Ἐξ

αὐτῶν βλέπομεν, ὅτι ἡ πιθανότης μιᾶς καταστάσεως ἀνταποκρινομένης εἰς διαφορὰν πιέσεων μεταξὺ τῶν δύο δοχείων ἐλλατοῦται καταπληκτικῶς αὐξανόμενου τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων, ἅτινα ἐμπεριέχονται εἰς αὐτά. Ὅταν τὰ δύο δοχεῖα περιέχουν ἓν γραμμομόριον τοῦ ἀερίου, τότε ἡ πιθανότης νὰ συσσωρευθῶσι ταῦτα ἀφ' ἑαυτῶν εἰς τὸ ἓν τῶν δύο δοχείων εἶναι ἔξαιρετικῶς μικρά, τουτέστι $\left(\frac{1}{2}\right)^{10^{23}}$. Κατ' ἀκολουθίαν τὸ ἀέριον

ἐγκαταλείπει πάραυτα τὴν λίαν ἀπίθανον αὐτὴν κατάστασιν, ἵνα μεταβῇ εἰς τὴν πιθανώτεραν κατάστασιν ἑξισωμένων πιέσεων, ἔνθα τὰ δύο δοχεῖα περιέχουσιν μετὰ μεγίστης προσεγγίσεως τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν μορίων. Ἡ δὲ πιθανότης τῆς καταστάσεως τῶν ἑξισωμένων πιέσεων τείνει τὸσον περισσότερο πρὸς τὴν μονάδα, δηλαδὴ πρὸς τὴν βεβαιότητα, ὅσον μεγαλύτερος ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων.

Ἐξ αὐτῶν συμπεραίνομεν, ὅτι πρέπει νὰ ὑπάρχῃ σχέσις τις μεταξὺ τῆς ἐντροπίας συστήματός τινος καὶ τῆς πιθανότητος τῆς καταστάσεώς του, ἀφοῦ ἡ αὐξησης τῆς ἐντροπίας συνοδεύεται ὑπὸ αὐξήσεως τῆς πιθανότητος. Ὑπολείπεται νὰ ἔξακριβώσωμεν ποῖα μαθηματικὴ σχέσις συνδέει τὰ δύο αὐτὰ μεγέθη. Ἐὰς χαρακτηρίσωμεν ἀνθαιρέτως διὰ τοῦ συμβόλου σ τὴν συνάρτησιν $\frac{R}{N} \ln \pi$, ἔνθα π παριστᾷ τὴν πιθανότητα τῆς καταστάσεως. Ἡ διαφορὰ τῶν δύο σ, τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως, θὰ ἰσοῦται πρὸς:

$$\sigma_T - \sigma_A = \frac{R}{N} \ln \pi_T - \frac{R}{N} \ln \pi_A = \frac{R}{N} \ln \frac{\pi_T}{\pi_A} \quad (132)$$

Εἰς τὴν ἀνωτέρω ἐκθεθεῖσαν περίπτωσιν καταμερισμοῦ N μορίων τοῦ ἀερίου μεταξὺ δύο ἴσων ὄγκων ἡ μὲν πιθανότης τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως π_A εἶναι ἴση πρὸς $\left(\frac{1}{2}\right)^N$ ἡ δὲ τῆς τελικῆς μετὰ μεγίστης προσεγγίσεως ἴση πρὸς τὴν μονάδα $\pi_T = 1$, ἢτοι:

$$\sigma_T - \sigma_A = \frac{R}{N} \ln \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^N} = R \ln 2 \quad (133)$$

Ἐξ αὐτῶν προκύπτει, ὅτι αἱ πιθανότητες θὰ ἔχῃσι σχέσιν οἷαν καὶ οἱ ὄγκοι εἰς μίαν δύναμιν ἴσην πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν θεωρουμένων μορίων δηλ.

$$\frac{\pi_T}{\pi_A} = \left(\frac{V_T}{V_A}\right)^N$$

$$\sigma_T - \sigma_A = R \ln \frac{V_T}{V_A} \quad (134)$$

δι' ὃ καὶ

Ἡ σχέσηις ὅμως (134) ἔχει μεγίστην ὁμοιότητα μὲ τὴν ἑξίσωσιν (51), ἥτις παριστᾷ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐντροπίας κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν τοῦ ἀερίου ἀπὸ τὸν ὄγκον A εἰς τὸν ὄγκον A + B. Πρέπει λοιπὸν νὰ συμπεράνωμεν, ὅτι :

$$\sigma_T - \sigma_A = S_T - S_A = R \ln \frac{V_T}{V_A}$$

καὶ συνεπῶς,

$$S_T - S_A = \frac{R}{N} \left(\ln \pi_T - \ln \pi_A \right)$$

Ὅς γενικὸν ἀποτέλεσμα τῆς παραγωγῆς ταύτης ἔχομεν τὴν σχέσιν :

$$S = \frac{R}{N} \ln \pi = k \ln \pi$$

ἥτις λέγει, ὅτι ἡ ἐντροπία συστήματός τινος εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸν φυσικὸν λογάριθμον τῆς πιθανότητος τῆς καταστάσεως αὐτοῦ. Ὁ συντελεστὴς τῆς ἀναλογίας k εἶναι ἡ σταθερὰ τοῦ Boltzmann (βλέπε σελ. 84).

Αἱ ἀμοιβαῖαι σχέσεις τῶν ἐννοιῶν ἐλευθέρα ἐνέργεια ἢ ἔργον, θερμότης, ἐντροπία καὶ πιθανότης καθίστανται ἀντιληπταὶ διὰ τῶν ἑξῆς παραδείγματος. Ὑλικὸν τι σῶμα εἰς τὴν θερμοκρασίαν T κινεῖται μετὰ ταχύτητός τινος ἐπὶ εὐθύγραμμον τροχιάς. Ὅλα τὰ μόρια τοῦ ὑλικοῦ αὐτοῦ κινουῦνται ταυτοχρόνως πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς κινήσεως τοῦ σώματος. Ἐκτὸς ὅμως τῆς κατηυθυμμένης αὐτῆς κινήσεως τὰ μόρια κινουῦνται ἀτάκτως πρὸς ὅλας τὰς διευθύνσεις μετὰ ταχύτητος τῆς ὁποίας ἡ μέση τιμὴ χαρακτηρίζει τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σώματος.

Ἡ ἀτάκτος μοριακὴ κίνησις παριστᾷ τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος, ὅπερ περιέχει τὸ σῶμα. Ἡ κατηυθυμμένη κίνησις εἶναι τὸ μηχανικὸν

ἔργον, ὅπερ τὸ κινούμενον σῶμα δύναται νὰ παραγάγῃ. Ἐὰν τὸ σῶμα κινούμενον συναντήσῃ τριβὴν, τότε ἡ κινητικὴ ἐνέργεια αὐτοῦ μετατρέπεται εἰς θερμότητα, δηλαδὴ ἡ κατηυθυμμένη κίνησις τῶν μορίων μεταβάλλεται εἰς ἀτάκτον κίνησιν. Τὸ φαινόμενον τοῦτο γίνεται ἀφ' ἑαυτοῦ καὶ συνοδεύεται ὑπὸ ἀξίσεως τῆς ἐντροπίας τοῦ συστήματος.

Πράγματι δὲ τοῦτο εἶναι κατ' ἐξοχὴν μὴ ἀντιστρεπτόν, διότι οὐδέποτε παρατηρήθη αὐθόρμητος μετατροπὴ θερμότητος εἰς εὐθύγραμμον κίνησιν. Τοῦτο συμπίπτει πλήρως μὲ τὴν φορὰν τὴν ὁποίαν πρέπει νὰ ἀναμεινόμεν, ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν ἀναφερθεῖσαν μετατροπὴν ἀπὸ ἀπόψεως πιθανότητος. Ἡ μετατροπὴ κατηυθυμμένης κινήσεως μιᾶς πληθῆος μορίων εἰς ἀτάκτον κίνησιν εἶναι λίαν πιθανή, ἐνῶ τὸ ἀντίστροφον, ἡ μετατροπὴ τῆς ἀτάκτου κινήσεως πληθῆος μορίων εἰς κίνησιν πρὸς μίαν μόνον κατεύθυνσιν, λίαν ἀπίθανος καὶ δὴ τόσον ἀπίθανωτέρα, ὅσον μεγαλύτερος εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν θεωρουμένων μορίων.

Ἐκ τῶν λεχθέντων προκύπτει ἐπὶ πλέον, ὅτι ἡ αὐθόρμητος ἀναστροφὴ ἐνὸς μὴ ἀντιστρεπτοῦ φαινομένου ὡς π. χ. ἡ ἀφ' ἑαυτῆς ἀνύψωσις λίθου τινὸς εἰς ὄρισμένον ὕψος, δαπάναις τοῦ θερμικοῦ αὐτοῦ περιεχομένου (ἀναστροφὴ τοῦ συνήθους φαινομένου μετατροπῆς τῆς κινητικῆς ἐνεργείας πίπτοντος λίθου εἰς θερμότητα), δὲν εἶναι ἀδύνατος, ἀλλὰ λίαν ἀπίθανος. Πρὸς πραγματοποιήσιν μιᾶς τοιαύτης ἀνυψώσεως θὰ ἔπρεπε τὰ μόρια τοῦ βάρους τοῦ ὑποστηρίζοντος τὸν λίθον, ἅτινα κινουῦνται ἀτάκτως μὲ μέσην ταχύτητα ἀντιστοιχοῦσαν πρὸς τὴν θερμοκρασίαν αὐτοῦ, νὰ κινηθῶσι πρὸς στιγμὴν ὅλα ταυτοχρόνως ἐκ τῶν κάτω πρὸς τὰ ἄνω ὥστε νὰ δώσωσιν εἰς τὸν λίθον τὴν πρὸς ἀνύψωσιν ἀπαιτουμένην ἔνθεσιν. Ἐνας τοιοῦτος προσανατολισμὸς τῶν μορίων καὶ μετάδοσις κινητικῆς ἐνεργείας εἰς βάρους τοῦ θερμικοῦ αὐτῶν περιεχομένου εἶναι τοσοῦτον ἀπίθανώτερος, ὅσον μεγαλύτερος ὁ λίθος, δηλ. ὅσον μεγαλύτερος ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων τῆς βάσεως, ἅτινα πρέπει εἰς ὄρισμένην τινὰ χρονικὴν στιγμὴν νὰ κινηθῶσι ὁμοιομόρφως ἐκ τῶν κάτω πρὸς τὰ ἄνω.

Δι' ἀντικείμενα μικροσκοπικοῦ ἢ καὶ ὑπερμικροσκοπικοῦ μεγέθους αἱ ἀναστροφαὶ τοιούτων, διὰ μακροσκοπικὰς ἐννοίας, μὴ ἀντιστρεπτῶν φαινομένων εἶναι πολὺ πιθανώτεροι καὶ παρατηροῦνται πράγματι ὡς δεικνύει ἡ παρακολούθησις τοῦ φαινομένου τοῦ Brown.

Τὸ ἔτος 1827 ὁ ἄγγλος βοτανικὸς Brown παρατήρησεν, ὅτι μικροσκοπικὰ σωματίδια ἐν αἰωρήσει εὐρισκόμενα διεξάγουσιν ἀτάκτους παλμοειδεῖς κινήσεις τῶν ὁποίων ἡ ζωηρότης ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας τοῦ ὑγροῦ ἐν τῷ ὁποίῳ αἰωροῦνται. Ἀργότερον ὁ Zsignondy ἀπέδειξεν, ὅτι ἡ κίνησις αὕτη τοῦ Brown εἶναι κοινὸν χαρακτηριστικὸν τῶν κολλοῖδων διαλυμάτων. Διὰ τῆς μαθηματικῆς θεωρίας τοῦ Einstein (1905) κατέστη καὶ ποσοτικῶς προφανές, ὅτι ἡ διαρκὴς αὕτη κίνησις τῶν αἰω-

ρουμένων σωματιδίων οφείλεται εις τὰς ὠθήσεις τῶν μορίων τοῦ διαλύτου, ἅτινα ἐν πλήρη συμφωνίᾳ μετὰ τὰς ἀντιλήψεις τῆς κινητικῆς θεωρίας, εὐρίσκονται ἐν συνεχεῖ κίνησει. Ἡ συνιστώσα τῶν ὠθήσεων τούτων εἶναι κατὰ τοὺς λογισμοὺς τῆς πιθανότητος τόσον μεγαλύτερα, ὅσον μικρότερον τὸ αἰωρούμενον σωματίδιον. Διὰ πολὺν μέγαν σωματίον αἱ ἐξ ὄλων τῶν πλευρῶν ἐξασκούμεναι ὠθήσεις ἀναρροῦσι σχεδὸν ἀλλήλας, ἐνῶ διὰ μικρὰ σωματίον ἡ πιθανότης συμμετρικῶν ὠθήσεων γίνεται μικρότερα ὥστε τὸ κολλοειδὲς σωματίον νὰ ὑφίσταται μονοπλεύρους ὠθήσεις προκαλοῦσας τὴν κίνησιν τοῦ Brown.

Ἐὰν διαιρέσωμεν τὸν χῶρον εἰς ἴσους ὄγκους καὶ παρατηρήσωμεν τὸν ἀριθμὸν τῶν κατ' ὄγκον κινουμένων κολλοειδῶν σωματιδίων θὰ ἐξακριβώσωμεν, ὅτι ἐνίοτε λαμβάνει χώραν μετάβασις σωματιδίων ἀφ' ἐνὸς στοιχείου τοῦ χῶρου ἐνθα ἡ συγκέντρωσις τῶν σωματιδίων εἶναι μικρὰ εἰς ἄλλο στοιχείον ὅπου ἡ συγκέντρωσις εἶναι μεγάλη, ὅπως ἀντιθέτως πρὸς τὴν μακροσκοπικὴν ῥοὴν τῶν φαινομένων. Παρατηροῦμεν δηλαδή, ὅτι συμβαίνουν ἀφ' ἑαυτῶν φαινόμενα συνδεδεμένα μετὰ ἐλλάτωσιν τῆς ἐντροπίας.

Τοῦτο δὲν ἀποτελεῖ παράβασιν τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ αξιώματος· διότι ἀκριβῶς ἡ στατιστικὴ αὐτοῦ ἐρμηνεία, ἡ ἀναγωγὴ αὐτοῦ εἰς φαινόμενα πιθανότητος, προβλέπει τοιοῦτου εἴδους μεταβάσεις, ὅταν ὁ θεωρούμενος ἀριθμὸς τῶν σωματιδίων εἶναι μικρὸς. Ἀνωτέρω εἶδομεν, ὅτι ὅταν τὰ δοχεῖα Α καὶ Β περιέχουσι 4 μόνον ἄτομα τότε ὑφίσταται ἡ πιθανότης $\left(\frac{1}{2}\right)^4$ ἤτοι $\frac{1}{16}$ νὰ συσσωρευθῶσι καὶ τὰ τέσσαρα διὰ τινὰ χρονικὴν στιγμήν εἰς τὸν χῶρον Α, δηλαδή νὰ δημιουργήσωσι ἀφ' ἑαυτῶν διαφορὰς πιέσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Γ'.

Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΙΣ ΔΙΑΛΥΣΕΩΣ

§ 1. Χαρακτηρισμὸς τῶν πραγματικῶν διαλυμάτων.

Ἐὰν φέρωμεν εἰς ἐπαφὴν δύο ὑγρά, ἅτινα μίγνυνται εἰς ὅλας τὰς ἀναλογίας θὰ παρατηρήσωμεν, ὅτι κατ' ἀρχὰς ταῦτα ἀποτελοῦσι δύο στοιβάδας, αἵτινες σὺν τῷ χρόνῳ δι' ἀμοιβαίας διαχύσεως εἰσχωροῦν εἰς ἀλλήλας μέχρι τελείας ἐξισώσεως τῶν συνθέσεών των καὶ σχηματισμοῦ ἐνὸς ὁμογενοῦς διαλύματος. Τὸ φαινόμενον τοῦτο λαμβάνει χώραν ἀφ' ἑαυτοῦ καὶ θὰ ἠδύνητο καταλλήλως ἐκμεταλλεῦμενον νὰ ἀποδώσῃ ποσὸν τι

ὠφελίμου ἔργου. Ἀπὸ θερμοδυναμικῆς ἀπόψεως χαρακτηρίζομεν ὡς αἰτίαν τοῦ φαινομένου τῆς διαλύσεως τὸ γεγονός, ὅτι ἡ ἐλευθέρω ἐνεργεια τοῦ ἀρχικοῦ συστήματος (δηλ. τῶν δύο μὴ εἰσέτι ἀναμιχθισῶν φάσεων) εἶναι μεγαλύτερα τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας τοῦ τελικοῦ συστήματος, δηλαδή τοῦ διαλύματος. Ἡ ἀμοιβαία διάλυσις τῶν δύο φάσεων ἐπρεπε νὰ συμβῆ, διότι οὕτω ἡ ἐλευθέρω ἐνεργεια τοῦ συστήματος ἐλαττοῦται, ἡ ἐντροπία αὐτοῦ ἀξιάνεται καὶ τὸ σύστημα περιπίπτει εἰς μίαν πιθανωτέραν κατάστασιν.

Κινητικῶς δυνάμεθα νὰ παραβάλωμεν τὸ φαινόμενον τῆς διαλύσεως τῶν δύο φάσεων μετὰ τὴν ἀμοιβαίαν διείσδυσιν δύο ἀερίων διὰ διαχύσεως καὶ νὰ παραδεχθῶμεν, ὅτι ἡ ἐκ τῆς θερμικῆς κινήσεως τῶν ἀτόμων προερχομένη τάσις αὐτῶν πρὸς ἐξάπλωσιν ὑφίσταται ἀκόμη καὶ εἰς τὴν ὑγρὰν καὶ στερεὰν κατάστασιν, ὡς ἄλλως τε ἀποδεικνύει ἡ ὑπαρξίς τάσεως τινὸς ἀτμῶν ὑπεράνω τῆς ὑγρᾶς ἢ στερεᾶς φάσεως. Ἡ παραδοχὴ μιᾶς τάσεως πρὸς ἐξάπλωσιν ἢ διασπορὰν δὲν ἐπαρκεῖ ὅμως νὰ ἐξηγήσῃ τὰ φαινόμενα τῆς διαλύσεως, διότι ἡ παρατήρησις διδάσκει, ὅτι πλεῖστα ὅσα ὑγρά καὶ στερεὰ δὲν δεικνύουν οὐδεμίαν τάσιν ἀμοιβαίας διαλύσεως, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ ἀέρια, τὰ ὅποια ἄνευ διακρίσεως μίγνυνται εἰς πάσας τὰς ἀναλογίας.

Ὡς δεύτερος βασικὸς συντελεστής, ὅστις καθορίζει τὴν ἀμοιβαίαν διαλυτότητα δύο φάσεων πρέπει νὰ θεωρηθῆ καὶ ὁ λόγος τῶν δυνάμεων συνοχῆς τῶν μορίων μιᾶς ἐκάστης τῶν φάσεων ὡς πρὸς τὰς δυνάμεις τὰς ὁποίας ἐξασκοῦν ἐπ' ἀλλήλων τὰ δύο ἑτερογενῆ μόρια. Ὅσον μικρότερος ὁ λόγος αὐτός, τόσον μεγαλύτερα διαλυτότητα τῶν δύο φάσεων πρέπει νὰ ἀναμείνωμεν. Ἐκ τοῦ ἀπλοῦ αὐτοῦ συλλογισμοῦ προκύπτει ὁ ποιοτικὸς κανὼν, ὅτι ἡ ἀμοιβαία διαλυτότης δύο οὐσιῶν εἶναι τόσον μεγαλύτερα, ὅσον συγγενέστερα εἶναι αἱ δύο οὐσίαι ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως.

Πράγμασι παρατηρεῖται, ὅτι αἱ ὀργανικαὶ οὐσίαι εἶναι εὐδιάλυτοι εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες καὶ ἀδιάλυτοι εἰς ὕδωρ, τὸ ὅποῖον εὐχερῶς διαλύει ἄλατα. Ὄργανικαὶ ἐνώσεις καθίστανται ἀφ' ἑτέρου διαλυταὶ εἰς ὕδωρ, ὅταν προστεθῶσι εἰς αὐτὰς ὁμάδες, αἵτινες ἔχουσι χημικὴν συγγένειαν πρὸς τὸ ὕδωρ ὡς OH, HSO₃ κ. τ. λ. Τὰ μέταλλα, ὡς ἔχοντα τελείως ἰδιόρρυθμον ἐσωτερικὴν κατασκευὴν, δὲν διαλύονται οὔτε εἰς ὕδωρ οὔτε εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες, δεικνύουσι ὅμως μεγάλην ἀμοιβαίαν διαλυτότητα, ὡς δεικνύει ὁ σχηματισμὸς κραμάτων.

Πέραν τῶν γενικῶν καὶ ποιοτικῶν αὐτῶν κανόνων καὶ τινων ἄλλων περιορισμένης μόνον ἰσχύος, δὲν καταρωθώθῃ μέχρι σήμερον νὰ ἀναπτύχθῃ θεωρία, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὁποίας θὰ ἠδύνητο τις νὰ προείπῃ τὸ μέγεθος τῆς διαλυτότητος οὐσίας τινὸς εἰς διαλύτας.

Πλήθος πειραματικῶν δεδομένων μᾶς πείθει, ὅτι ἡ εἰς διαλύτην τινὰ

διαλυθεῖσα οὐσία εὐρίσκεται εἰς κατάστασιν λεπτοτάτου, μοριακοῦ διαμερισμοῦ. Τὰ μόρια τοῦ διαλύτου παρεμβalόμενα μεταξὺ τῶν μορίων τῆς οὐσίας προκαλοῦν σκεδασμὸν αὐτῆς μέχρι μοριακῶν διαστάσεων, διότι οὔτε διὰ τοῦ μικροσκοπίου οὔτε διὰ τοῦ ὑπερμικροσκοπίου δύναται νὰ παρατηρηθῇ ἀνομοιογένειά τις. Τὸ δὲ φαινόμενον τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως, δηλαδὴ τῆς πίεσεως τὴν ὁποίαν τὰ ἐν διαλύσει σωματίδια ἐξασκοῦν ἐπὶ τῶν παρειῶν τοῦ δοχείου, ἐπιτρέπει νὰ προσδιορίσωμεν ἀπ' εὐθείας τὸν βαθμὸν τοῦ διαμερισμοῦ, ἥτοι τὸ μέγεθος τῶν ἐν διαλύσει σωματιδίων. Καὶ τοῦτο διότι, ὡς πάραυτα θέλομεν εἶδει, τὸ ἐν διαλύσει σῶμα εἰς τὰ πραγματικὰ διαλύματα συμπεριφέρεται ὡς νὰ εὐρίσκετο εἰς ἀέριον κατάστασιν ὑπὸ τὰς συνθήκας ὄγκου καὶ θερμοκρασίας τοῦ διαλύματος.

§ 2. Ὄσμωτικὴ πίεσις καὶ ὠσμωτικὰ διαφράγματα.

Ὁ Βοτανικὸς Pfeffer (1848) παρατήρησε πρῶτος τὸ φαινόμενον τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως εἰς ἐνδοκυτταρικά ὑγρά, δώσας τὴν πραγματικὴν ἐρμηγεῖαν αὐτοῦ.

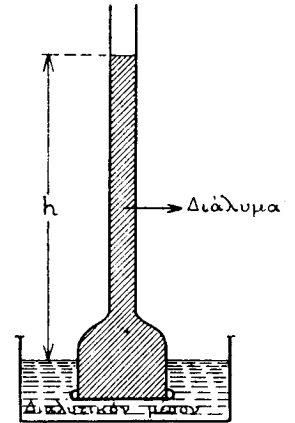
Ὅτι πράγματι οὐσία τις ἐν διαλύσει ἐξασκεῖ πίεσιν ἐπὶ τῶν παρειῶν τοῦ δοχείου τοῦ περιλαμβάνοντος τὸ διάλυμα, καθίσταται προφανὲς ἐὰν χωρίσωμεν τὸ διάλυμα τοῦτο ἀπὸ τὸ καθαρὸν διαλυτικὸν μέσον διὰ μιᾶς λεγομένης ἡμιπερατῆς μεμβράνης ἢ ὠσμωτικοῦ διαφράγματος, τὸ ὁποῖον ἔχει τὴν ιδιότητα νὰ εἶναι διαπερατὸν μὲν διὰ τὰ μόρια τοῦ διαλύτου, ἀδιαπερατὸν δὲ διὰ τὰ μόρια τοῦ ἐν διαλύσει σώματος. Τότε παρατηρεῖται, ὅτι τὸ διαλυτικὸν μέσον εἰσρέει διὰ τῆς μεμβράνης εἰς τὸ διάλυμα, ἀνερχομένης οὕτω τῆς στάθμης ἐν αὐτῷ (βλέπε σχημ. 29). Ἡ εἰσροὴ τοῦ διαλύτου εἰς τὴν ὠσμωτικὴν κυψέλην, ὡς θέλομεν ὀνομάσει τὸ δοχεῖον, παύει, ὅταν ἡ ὑδροστατικὴ πίεσις τῆς στήλης h γίνῃ ἴση πρὸς τὴν ὠσμωτικὴν πίεσιν τοῦ διαλύματος.

Δυνατὸν νὰ ἐκπλήξῃ τὸ γεγονός, ὅτι παρ' ὅτι τὸ διάλυμα παρουσιάζει πίεσιν ἐκ τῶν ἔσω πρὸς τὰ ἔξω, προερχομένην ἐκ τῶν ὠθήσεων τῶν ἐν διαλύσει μορίων, ἐν τούτοις λαμβάνει χώραν εἰσροὴ διαλυτικοῦ μέσου ἐναντίον τῆς φορᾶς τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως. Τοῦτο ὅμως συμβαίνει, διότι τὰ μόρια τοῦ ἐν διαλύσει σώματος ἀνακλώμενα ἐπὶ τοῦ ὠσμωτικοῦ διαφράγματος ὠθοῦν τὰ πρὸ αὐτῶν μόρια τοῦ διαλύτου πρὸς τὰ ἔξω καὶ ὑποκινοῦν οὕτω τὰ ἐκεῖθεν τοῦ διαφράγματος μόρια τοῦ ὕδατος νὰ ἀναπληρώσουν τὰ δημιουργούμενα κενά, διερχόμενα διὰ τοῦ φράγματος.

Ἄλλὰ καὶ διὰ τῆς λεγομένης ἐνδοπίεσεως εἶναι δυνατὸν νὰ δώσῃ τις παραστατικὴν ἐρμηγεῖαν τοῦ φαινομένου αὐτοῦ. Εἶναι γνωστὸν, ὅτι εἰς ὅλα τὰ ὑγρά ὑπάρχει δύναμις τις, ἥτις κατευθύνεται ἀπὸ τῆς ἐπιφα-

νείας πρὸς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ ὑγροῦ. Διὰ διαλύσεως οὐσίας τινὸς ἢ πίεσις αὕτη ἐλαττοῦται, διότι ἐναντίον αὐτῆς δρᾷ ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις τοῦ διαλυθέντος σώματος, ἥτις κατευθύνεται ἐκ τῶν ἔσω πρὸς τὰ ἔξω. Συνεπῶς, ὅταν τὸ διάλυμα ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ διαλυτικὸν μέσον, μέσῳ μιᾶς ἡμιπερατῆς μεμβράνης, εἶναι ὡς ἐὰν ἤρχοντο εἰς ἐπαφὴν δύο ὑγρά, τὴν ἐπιφάνειαν τῶν ὁποίων βαρύνουν διάφοραι πίεσεις. Ἀποτέλεσμα αὐτοῦ εἶναι ἡ ἀνύψωσις τῆς στάθμης τοῦ ἐντὸς ὑγροῦ, μέχρις ὅτου ἡ ὑδροστατικὴ πίεσις ἀντισταθμίση τὴν διαφορὰν τῶν δύο πίεσεων.

Πλεῖστα ὄργανικα μεμβράνια, ὡς καὶ τὰ τοιχώματα κυττάρων, ἔχουσι τοιαύτας ιδιότητες ἡμιπερατῶν διαφραγμάτων. Ἐπίσης ὠρισμένα δυσδιάλυτα ἄλατα ὡς ὁ σιδηροκυανιοῦχος χαλκός, εἶναι κατάλληλα πρὸς κατασκευὴν ὠσμωτικῶν κυττάρων. Πρὸς τοῦτο ἐμβαπτίζομεν πορῶδες δοχεῖον περιέχον σιδηροκυανιοῦχον κάλιον ἐντὸς δευτέρου δοχείου περιέχοντος διάλυμα θειικοῦ χαλκοῦ. Τὰ δύο διαλύματα, εἰσδύοντα εἰς τοὺς πόρους τοῦ δοχείου, συναντῶνται καὶ σχηματίζουν ἕξμα σιδηροκυανιοῦχου χαλκοῦ, ὅπερ παραμένει προσηρητημένον ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων καὶ χωρίζει τὰ δύο διαλύματα δίκην μεμβράνης. Τὸ δοχεῖον αὐτὸ δύναται τότε νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς ὠσμωτικὸν κύτταρον πρὸς μέτρησιν τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως διαλύματός τινος.



Σχ. 29.

Μετρήσεις γινόμεναι διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς, ἔφερον εἰς φῶς τὰς ἑξῆς κανονικότητας:

1) Ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις διαλύματός τινος, μετρούμενη ὡς ὑδροστατικὴ στήλη εἰς τὸ ὠσμωτικὸν κύτταρον, εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν τοῦ διαλύματος.

2) Ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος, ἐκπεφρασμένην εἰς ἀριθμὸν γραμμομορίων τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας εἰς τὴν μονάδα τοῦ ὄγκου.

Ἐὰν χαρακτηρίσωμεν τὴν ὠσμωτικὴν πίεσιν διὰ τοῦ συμβόλου π , θὰ ἔχωμεν:

$$\pi = k \cdot c \cdot T \quad (132)$$

ἐνθα c σημαίνει τὴν συγκέντρωσιν, ἥτοι $c = \frac{n}{v}$ καὶ k τὸν συντελεστὴν τῆς ἀναλογίας. Δι' αὐτὸν εὐρέθῃ πειραματικῶς, ὅτι ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν μὲ τὴν σταθερὰν τῶν ιδανικῶν ἀερίων R . Ἡ ἐξίσωσις (132) δύναται συνεπῶς νὰ γραφῇ ὡς ἑξῆς:

$$\pi = c \cdot RT$$

καὶ ἐπειδὴ

$$\pi = \frac{n}{v} \cdot RT,$$

ἔχομεν

$$\pi \cdot v = nRT. \quad (133)$$

Ἐξ αὐτῶν βλέπομεν, ὅτι ἡ ἐξίσωσις ἡ περιγράφουσα τὴν κατάστασιν τοῦ ἐν διαλύσει σώματος εἶναι ἡ αὐτὴ μὲ τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων (13). Πρέπει λοιπὸν νὰ συμπεράνωμεν, ὅτι τὸ ἐν διαλύσει σῶμα εὐρίσκεται εἰς τὴν αὐτὴν κατάστασιν, εἰς τὴν ὁποίαν θὰ εὐρίσκετο ἐὰν ἐξαερούμενον κατελάμβανεν ὄγκον ἴσον μὲ τὸν ὄγκον τοῦ διαλύματος εἰς τὴν θερμοκρασίαν T.

Ἡ μεγάλη πρακτικὴ σημασία τῆς διαπιστώσεως αὐτῆς ἔγκειται εἰς τὴν δυνατότητα προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους οὐσιῶν, αἵτινες δὲν δύνανται νὰ ἐξαερωθῶσι ἄνευ ἀποσυνθέσεως, ὡς εἶναι ὅλαι σχεδὸν αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις μεγάλου μοριακοῦ βάρους. Πρὸς τοῦτο ἀναζητοῦμεν τὸν κατάλληλον διαλύτην, διαλύομεν ἐν αὐτῷ ὄρισμένον ἀριθμὸν γραμμαρίων τῆς οὐσίας καὶ προσδιορίζομεν τὸ ὕψος τῆς στήλης, εἰς τὸ ὁποῖον φθάνει ὁ εἰσρέων διαλύτης εἰς ὠσμωτικὸν τι κύτταρον. Οὕτω προσδιορίζεται ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις π τοῦ διαλύματος καὶ ἐξ αὐτῆς, γνωστῆς οὐσῆς τῆς θερμοκρασίας, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἐξίσωσεως (133) τὸ n, δηλ. ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων, τὸν ὁποῖον ἀντιπροσωπεύουν τὰ διαλυθέντα γραμμάρια τῆς οὐσίας, ἀφοῦ ἰσχύει:

$$n = \frac{gT}{M}$$

Ἡ μέθοδος ὅμως αὕτη προσδιορισμοῦ ἀγνώστου μοριακοῦ βάρους δὲν εἶναι ἀκριβής, διότι αἱ χρησιμοποιούμεναι μεμβράναι καθίστανται σὺν τῷ χρόνῳ διαπεραταὶ καὶ διὰ τὰς ἐν διαλύσει οὐσίας καὶ διότι ὁ χρόνος, ὅστις παρέρχεται ἕως ὅτου ἡ στήλη φθάσῃ εἰς τὸ ὕψος τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν ὠσμωτικὴν πίεσιν τοῦ διαλύματος, εἶναι πολὺ μακρὸς.

Κατωτέρω θέλομεν εἶδει, ὅτι ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις διαλύματός τινος ἐπιφέρει ἐλάττωσιν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου, ἣτις συνεπάγεται ἀνύψωσιν τοῦ σημείου τῆς ζέσεως καὶ ταπείνωσιν τοῦ σημείου τῆς τήξεως αὐτοῦ. Ἐκ τῶν διαφορῶν δὲ αὐτῶν προσδιορίζεται τὸ μοριακὸν βᾶρος τῆς οὐσίας μετ' ἀκριβείας.

§ 3. Αἱ διὰ διαλύσεως οὐσίας τινὸς προκαλούμεναι μεταβολαὶ τῶν σταθερῶν τοῦ διαλύτου.

Ἡ κυριωτέρα μεταβολὴ σταθερᾶς, ἣτις παρατηρεῖται κατὰ τὴν διάλυσιν οὐσίας τινὸς μὴ πτητικῆς εἰς διαλύτην, εἶναι ἡ ἐλάττωσις τῆς

τάσεως τῶν ἀτμῶν αὐτοῦ. Τὸ διάλυμα ἔχει μικροτέραν τάσιν ἀτμῶν τῆς τοῦ καθαροῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ ἐξ αὐτοῦ προκύπτει ἀναγκαστικῶς, ὡς κατωτέρω θέλομεν δεῖξει, ὅτι τὸ μὲν σημεῖον τῆς τήξεως τοῦ διαλύματος κεῖται εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν, τὸ δὲ σημεῖον ζέσεως εἰς ὑψηλοτέραν τῆς τοῦ διαλύτου.

Ἐκτὸς τῆς ἀπ' εὐθείας πειραματικῆς ἀποδείξεως τῆς ταπείνωσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου διὰ διαλύσεως οὐσίας τινός, αὕτη δύναται νὰ παραχθῇ κατὰ τὸν ἐξῆς ποιοτικὸν μὲν, ἀλλὰ λίαν παραστατικὸν τρόπον:

Ἡ ἐπιφάνεια τοῦ διαλύματος μιᾶς μὴ πτητικῆς οὐσίας δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ὠσμωτικὸν διάφραγμα, κατ' ὅσον αὕτη εἶναι διαπερατὴ μὲν διὰ τὰ μόρια τοῦ διαλύτου, τὰ ὁποῖα ἐλευθέρως διερχόμενα πρὸς τὴν μίαν καὶ τὴν ἄλλην κατεύθυνσιν δημιουργοῦσι συγκέντρωσιν τινα εἰς τὴν ἀέριον φάσιν ἀνταποκρινομένην εἰς τὴν τάσιν ἀτμῶν αὐτοῦ, ἀδιαπέρατος δὲ διὰ τὰ μόρια τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας, ἀφοῦ θεωροῦμεν αὐτὰ ὡς μὴ πτητικά. Κατ' ἀκολουθίαν ἡ ἀέριος φάσις ἀφ' ἑνὸς καὶ τὸ διάλυμα ἀφ' ἑτέρου παριστῶσι τὰς δύο πλευράς, τὴν τοῦ καθαροῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ τοῦ διαλύματος ὠσμωτικῆς κυψέλης, τῆς ὁποίας ἡ ἡμιπερατὴ μεμβράνη εἶναι ἡ ἐπιφάνεια τοῦ διαλύματος. Οὕτω, συμφώνως πρὸς τὰ ἀναπτυχθέντα εἰς τὴν 2^{αν} παραγράφον, τὰ μόρια τοῦ καθαροῦ διαλυτικοῦ μέσου δηλ. τῆς ἀερίου φάσεως πρέπει νὰ εἰσχωρήσῃν διὰ τοῦ διαφράγματος εἰς τὸ διάλυμα, ἵνα ἀραιώσῃ αὐτό. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἡ ἰσορροπία μεταξὺ ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως, παρισταμένη διὰ τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν αὐτῆς, διαταράσσεται διὰ διαλύσεως τῆς οὐσίας καὶ πρέπει, ἵνα ἀποκατασταθῇ ἐκ νέου, νὰ ἐπέλθῃ ἐλάττωσις τοῦ κατὰ κυβικὸν ἑκατοστὸν ποσοῦ τῶν μορίων τῆς ἀερίου φάσεως. Ἄρα ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος, παριστῶσα τὴν νέαν ἰσορροπίαν μεταξὺ ἀερίου φάσεως καὶ διαλύματος, θὰ εἶναι μικροτέρα τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ διαλύτου.

Τὸ μέγεθος τῆς ἐλαττώσεως αὐτῆς ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μέγεθος τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως τοῦ διαλύματος. Τὴν ἐξάρτησιν αὐτὴν δίδει ἡ ἐξίσωσις τοῦ van't Hoff:

$$\pi = \frac{\rho}{M_0} RT \ln \frac{p_0}{p_1} \quad (134)$$

ἐνθα p₀, M₀, ρ σημαίνουν τὴν τάσιν ἀτμῶν, τὸ μοριακὸν βᾶρος, τὸ εἰδικὸν βᾶρος τοῦ διαλύτου καὶ p₁ τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος. Ἡ παραγωγή τῆς ἐξίσωσεως τοῦ van't Hoff, ἣτις ἰσχύει μόνον δι' ἀραιὰ διαλύματα, γίνεται ὡς ἐξῆς:

Εἰς ὠσμωτικὴν κυψέλην τοῦ σχήματος (30) εὐρίσκεται ἐπὶ τῆς πλευρᾶς A ὁ καθαρὸς διαλύτης καὶ εἰς τὴν πλευρᾶν B τὸ διάλυμα, χωριζόμενον διὰ κινητοῦ ἐμβόλου M τοῦ ὁποίου ἡ παρεῖα ὑποτίθεται ὅτι ἔχει

τάς ημιπερατάς ιδιότητας ενός ὁσμωτικοῦ διαφράγματος. Τῇ βοήθειᾳ τοῦ δοχείου τούτου θέλομεν ὑποβάλλει τὸ σύστημα διάλυμα - διαλύτης εἰς κυκλικὴν μεταβολὴν διὰ τῶν ἑξῆς τεσσάρων βαθμίδων :

1) Προσφέροντες τὸ ποσὸν θερμότητος $-Q$ εξατμίζομεν n γραμμομόρια τοῦ διαλύτου.

2) Φέρομεν εἰς συγκοινωνίαν τὸ δοχεῖον Α μετὰ τοῦ δοχείου Ε καὶ διὰ μετατοπίσεως τοῦ ἐμβόλου ἐλαττοῦμεν τὴν πίεσιν τῶν εξατμισθέντων n γραμμομορίων ἀπὸ τῆς τιμῆς p_0 (τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ διαλύτου) εἰς τὴν τιμὴν p_i (τάσιν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος). Τὸ ἀέριον ἐκτονούμενον παράγει τὸ ἔργον $A = nRT \ln \frac{p_0}{p_i}$.

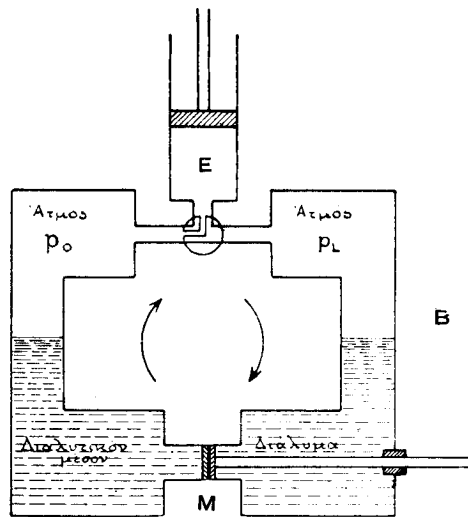
3) Ἀποκαθιστῶμεν, διὰ στροφῆς τῆς στρόφιγγος, τὴν συγκοινωνίαν τοῦ δοχείου Ε μετὰ τοῦ δοχείου Β καὶ συμπυκνοῦμεν τὰ n γραμμομόρια τοῦ διαλύτου, ἐμφανιζομένου τοῦ ποσοῦ θερμότητος $+Q$, ἴσου πρὸς τὸ ποσόν, ὅπερ κατηναλώσαμεν διὰ τὴν εξατμίσιν των. Τὸ ποσὸν τοῦ διαλύματος θεωροῦμεν ἀρκούντως μεγάλο, ὥστε ἡ προσθήκη τῶν n γραμμομορίων τοῦ διαλύτου νὰ μὴ ἀλλοιώσῃ τὴν συγκέντρωσιν αὐτοῦ.

4) Διὰ μετατοπίσεως τοῦ ἐμβόλου Μ τοῦ φέροντος τὸ ὁσμωτικὸν διάφραγμα μεταφέρομεν τὰ n γραμμομόρια τοῦ διαλύτου ἀπὸ τὸ δοχεῖον τοῦ διαλύματος εἰς τὸ δοχεῖον τοῦ καθαροῦ διαλύτου. Πρὸς τοῦτο πρέπει νὰ καταβάλλω-

μεν ἔργον, ἴσον πρὸς τὸ γινόμενον $\pi \cdot dV$, ἔνθα π σημαίνει τὴν ὁσμωτικὴν πίεσιν τοῦ διαλύματος καὶ dV τὸν ὄγκον τοῦ διαλύτου, ὅστις περιέχει n γραμμομόρια αὐτοῦ, τοὔτεστιν $\frac{M_0 n}{\rho}$, ἔνθα ρ παριστᾷ τὴν πυ-

κνότητα αὐτοῦ. Ἡ μεταφορὰ αὕτη ἐπιτυγχάνεται διὰ μετακινήσεως τοῦ ἐμβόλου, καθόσον ἡ παρεῖα αὐτοῦ εἶναι διαπερατὴ μόνον διὰ τὰ μόρια τοῦ διαλύτου καὶ ἀδιαπέρατος διὰ τὰ μόρια τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας.

Οὕτω ἐπανερχεται τὸ σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν αὐτοῦ κατάστασιν καὶ πρέπει, συμφώνως πρὸς τὸ πρῶτον ἀξίωμα τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα ὄλων



Σχ. 30.

τῶν μετατραπέντων ποσῶν ἐνεργείας νὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν, ἦτοι :

$$-Q + nRT \ln \frac{p_0}{p_i} + Q - \pi dV = 0$$

καὶ ἔξ αὐτοῦ

$$nRT \ln \frac{p_0}{p_i} - \pi \frac{nM_0}{\rho} = 0$$

καὶ

$$\pi = \frac{\rho}{M_0} RT \ln \frac{p_0}{p_i} \quad (134)$$

Ἡ διερεύνησις τῆς ἐξισώσεως (134), ἥτις εἶναι ἀναγκαία ἀπόρροια τοῦ πρώτου ἀξιώματος τῆς θερμοδυναμικῆς, μᾶς πείθει, ὅτι ἡ ὑπαρξίς ὁσμωτικῆς πίεσεως ἐν τῷ διαλύματι ἐπιφέρει μεταβολὴν εἰς τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου. Διότι τότε μόνον τὸ π ἔχει τιμὰς θετικὰς καὶ διαφόρους τοῦ μηδενός, ὅταν ἰσχύη $p_0 > p_i$, δηλ. ὅταν τὸ διάλυμα ἔχη μικροτέραν τάσιν ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ διαλυτικοῦ μέσου.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἐξάρτησιν τῆς ταπεινώσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας, εὐρέθη ὑπὸ τοῦ Raoult ἐμπειρικῶς, ὅτι ἡ σχετικὴ ταπεινώσις, ἀναφερομένη εἰς τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος, ἰσοῦται μὲ τὸν λόγον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων τοῦ διαλύτου n_i πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν μορίων τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας n_0 , ἦτοι :

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{p_0 - p_i}{p_i} \quad (135)$$

Ὁ νόμος τοῦ Raoult δύναται νὰ παραχθῇ ἐκ τῆς γενικῆς ἐξισώσεως (134) τῆς ὁσμωτικῆς πίεσεως τοῦ van't Hoff, κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον ἐκ τοῦ ὁποίου ἐμφαίνεται, ὅτι ὁ κανὼν αὐτὸς ἰσχύει μόνον δι' ἀραιὰ διαλύματα.

Ἐπειδὴ ἡ ὁσμωτικὴ πίεσις εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν καὶ τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (133), θὰ ἰσχύη ἡ ἰσότης :

$$c RT = \frac{\rho}{M_0} RT \ln \frac{p_0}{p_i}$$

καὶ δι' ἀπλοποιήσεως

$$c = \frac{\rho}{M_0} \ln \frac{p_0}{p_i}$$

Θέτοντες ἀντὶ τῆς συγκεντρώσεως c τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας τὸ ἴσον τῆς $\frac{n_i}{n_0}$ καὶ ἀντὶ $\frac{\rho}{M_0}$ τὸ ἰσοδύναμον $\frac{n_0}{V}$ φθάνομεν εἰς τὴν παράστασιν :

$$\frac{n_i}{n_0} = \ln \frac{p_0}{p_i}$$

ἥτις δύναται νὰ γραφῆ καὶ ὡς ἐξῆς :

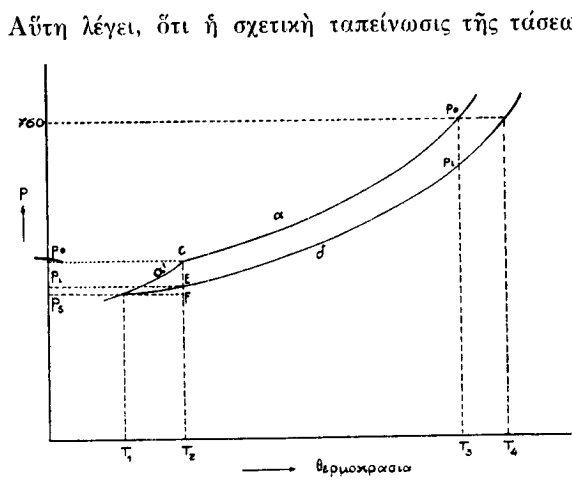
$$\frac{n_1}{n_0} = \ln \left(\frac{p_0 - p_1}{p_1} + 1 \right)$$

Δι' ἀραιὰ ὁμως διαλύματα, ὅταν δηλαδή ἡ ταπείνωσις τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν εἶναι μικρά, τὸ δεξιὸν μέλος τῆς ἐξισώσεως δύναται νὰ ἀντικατασταθῆ διὰ τῆς παραστάσεως $\frac{p_0 - p_1}{p_1}$ πρὸς τὴν ὁποίαν ἐξισοῦται τόσον περυσότερον, ὅσον ἡ διαφορὰ $p_0 - p_1$ τείνει πρὸς τὸ μηδέν. Οὕτω φθάνομεν εἰς τὸν ἐμπειρικὸν τύπον τοῦ Raoult,

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{p_0 - p_1}{p_1}$$

ἐκ τοῦ ὁποίου δι' ἀλγεβρικῶν μετατροπῶν καταλήγομεν εἰς τὴν παράστασιν :

$$\frac{n_1}{n_0 + n_1} = \frac{p_0 - p_1}{p_0} \quad (136)$$



Σχ. 31.

Αὕτη λέγει, ὅτι ἡ σχετικὴ ταπείνωσις τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου ἰσοῦται μὲ τὸ μοριακὸν κλάσμα τοῦ διαλύματος, δηλαδή μὲ τὸν λόγον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἐν διαλύσει μορίων πρὸς τὸν ὅλκον ἀριθμὸν τῶν μορίων τοῦ διαλύτου καὶ τῆς διαλυθείσης οὐσίας.

Ὁ νόμος τοῦ Raoult ἐπιβεβαιοῦται, ὡς ἤδη ἐλέχθη, πειραματικῶς καὶ ἰσχύει δι' ὅλας ἐν γένει τὰς οὐσίας καὶ τὰς θερμοκρασίας, ἀρκεῖ αἱ συγκεντρώσεις νὰ εἶναι ἀρκούντως μικραῖ.

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς μοριακῆς συγκεντρώσεως καὶ κατ' ἀκολουθίαν τοῦ μοριακοῦ βάρους οὐσίας τινὸς ἀνήχθη οὕτω εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὑπ' αὐτῆς προκαλουμένης ταπείνωσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν οἰουδήποτε διαλυτικοῦ μέσου.

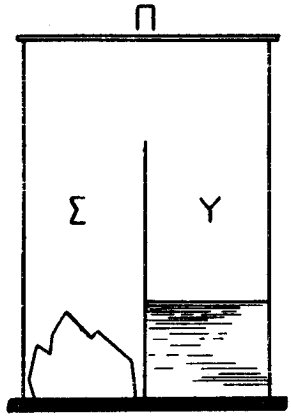
Μετὰ μεγαλυτέρας ὁμως ἀκριβείας γίνεται ὁ προσδιορισμὸς τοῦ σημείου τῆς τήξεως καὶ τοῦ σημείου τῆς ζέσεως τοῦ διαλύματος, ἅτινα δὲν συμπίπτουν μετὰ τῶν σημείων τήξεως καὶ ζέσεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου, λόγῳ τῆς διαφορᾶς εἰς τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν αὐτῶν.

Τὰς σχέσεις αὐτὰς θέλομεν παραγάγει ἀκολούθως.

Ἡ καμπύλη α τοῦ σχημ. 31 παριστᾷ τὴν πορείαν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου, συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_2 ἡ καμπύλη ἀλλάζει ἀποτόμως τὴν πορείαν αὐτῆς. Ἡ καμπύλη α' παριστᾷ τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου ἐν στερεᾷ καταστάσει. Τὸ σημεῖον τῆς τομῆς τῶν δύο καμπυλῶν c παριστᾷ τὴν θερμοκρασίαν, ἐνθα ἡ ὑγρὰ καὶ ἡ στερεὰ φάσις εὐρίσκονται ἐν ἰσορροπία. Τὸ σημεῖον c εἶνε τὸ σημεῖον τῆς τήξεως τοῦ διαλύτου.

Ὅτι εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σημείου τῆς τήξεως ἡ ὑγρὰ καὶ ἡ στερεὰ φάσις πρέπει νὰ ἔχουσι τὴν αὐτὴν τάσιν ἀτμῶν ἀποδεικνύεται διὰ τοῦ ἐξῆς συλλογισμοῦ :

Ἐπιθεώσωμεν πρὸς στιγμὴν, ὅτι ἡ στερεὰ φάσις τοῦ διαλύτου π.χ. ὁ πάγος ἔχει πίεσιν ἀτμῶν μικροτέραν τῆς ὑγρᾶς φάσεως, δηλαδή τοῦ ὕδατος καὶ ὅτι ποσότητές τινες αὐτῶν εὐρίσκονται εἰς δύο χωρισμένα διαμερίσματα τοῦ δοχείου Π σχημ. 32 εἰς τὴν σταθερὰν θερμοκρασίαν 0° . Ἐπειδὴ οἱ δύο χώροι Y καὶ Σ συγκοινωνοῦν διὰ τῆς ἀερίου φάσεως ἐπέρχεται ἐξίσωσις τῶν δύο πιέσεων οὕτως ὥστε ὑπεράνω τῆς στερεᾶς μὲν φάσεως νὰ ἀποκατασταθῆ μετ' ὀλίγον πίεσις μεγαλυτέρα, ὑπεράνω δὲ τῆς ὑγρᾶς, πίεσις μικροτέρα τῆς πίεσεως, ἥτις ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν ἐκάστης τῶν φάσεων. Ἡ κατάσταση αὕτη δὲν δύναται νὰ παραμείνῃ, ὡς μὴ ἀντίστοιχούσα εἰς ἰσορροπία. Πρὸς ἀποκατάστασιν αὐτῆς ἐξατμίζεται εἰς τὸ διαμερίσμα Y ὑγρὸν, ἵνα δημιουργήσῃ τὴν ὑπεράνω αὐτοῦ ὠφειλομένην τάσιν. Εἰς τὸ διαμερίσμα Σ, ἐνθα ἡ πίεσις εἶναι μεγαλυτέρα τῆς πίεσεως τῆς ἀνταποκρινομένης εἰς τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν τοῦ πάγου, ἐπέρχεται μερικὴ συμπύκνωσις τῶν ἀτμῶν ὑπὸ σχηματισμὸν πάγου, μέχρις ὅτου ἡ πίεσις ὑπεράνω αὐτοῦ προσλάβῃ τὴν κανονικὴν τῆς τιμὴν. Συνολικῶς ἐπέρχεται αὕξησις τῆς στερεᾶς φάσεως εἰς βάρος τῆς ὑγρᾶς διὰ ἰσοθέρμου ἀποστάξεως. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται μέχρι τελείας ἐξαφανίσεως τῆς ὑγρᾶς φάσεως. Τὸ αὐτὸ θὰ συνέβαινε, ἀλλ' εἰς ἀντίθετον φορὰν, ἐάν παραδεχόμεθα, ὅτι ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ πάγου εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς τήξεως εἶναι μεγαλυτέρα τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ ὕδατος. Δι' ἰσοθέρμου ἀποστάξεως θὰ ἐξηφανίζετο τελικῶς ἡ στερεὰ φάσις. Ἐξ αὐτῶν συμπεραίνομεν, ὅτι αἱ δύο φάσις δὲν δύναται νὰ συνυπάρξωσι ἐν θερμικῇ ἰσορροπία, εἰμὴ μόνον ὅταν ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τῶν εἶναι ἡ αὐτῆ.



Σχ. 32.

Εἰς θερμοκρασίαν τινά, ἔστω T_3 , ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ φθάνει τὴν τιμὴν τῶν 760, δηλαδή τὴν ἐξωτερικὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν. Ἡ θερμοκρασία αὕτη εἶναι ἡ θερμοκρασία ζέσεως τοῦ ὑγροῦ.

Ἡ καμπύλη τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος δ, ἐπειδὴ, συμφώνως πρὸς τὰ λεχθέντα, εἶναι δι' ὅλας τὰς θερμοκρασίας χαμηλοτέρα τῆς τοῦ καθαροῦ διαλύτου, τέμνει τὴν καμπύλην τῆς στερεᾶς φάσεως εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_1 χαμηλοτέραν τῆς τοῦ σημείου c. T_2 . Τοῦτο ση-

μαίνει, ότι τὸ σημεῖον τῆς ἰσορροπίας τοῦ στερεοῦ διαλύτου μετὰ τοῦ διαλύματος, δηλαδὴ ἡ θερμοκρασία τοῦ σημείου τῆς τήξεως τοῦ διαλύματος θὰ εἶναι ταπεινωτέρα τῆς τοῦ καθαροῦ διαλύτου.

Ἄφ' ἐτέρου ἢ καμπύλη δ φθάνει τὴν τιμὴν τῶν 760 εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_4 , μεγαλυτέραν τῆς θερμοκρασίας T_3 . Ἄρα τὸ διάλυμα ζέει ὑψηλότερα τοῦ καθαροῦ διαλύτου. Διὰ διαλύσεως οὐσίας τινὸς εἰς διαλύτην προκαλεῖται συνεπῶς ταπείνωσις τοῦ σημείου τῆς τήξεως καὶ ἀνύψωσις τοῦ σημείου τῆς ζέσεως αὐτοῦ, ὡς ἀναγκαία ἀκολουθία τῆς ἐλαττώσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλυτικοῦ μέσου.

Νῦν θέλομεν παραγάγει τὰς σχέσεις, αἰτίνες ὑπάρχουσι μεταξὺ τῶν δύο μεταβλητῶν αὐτῶν.

Πρὸς ἀνεύρεσιν τῆς σχέσεως μεταξὺ $T_4 - T_3$ καὶ $p_0 - p_1$, δηλαδὴ τῆς διαφορᾶς τῶν σημείων ζέσεως τοῦ διαλύματος καὶ τοῦ διαλύτου ἀφ' ἐνὸς καὶ τῆς ἐλαττώσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν ἀφ' ἐτέρου, ὑπενθυμίζομεν, ὅτι ἡ ἐξάρτησις τῆς τάσεως ἀτμῶν ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας παρίσταται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως τῶν Clausius - Clapeyron (27)

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2},$$

ἐνθα Q σημαίνει τὴν λανθάνουσαν θερμότητα ἐξατμίσεως τοῦ διαλύτου καὶ T τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν τὴν ἀνταποκρινομένην εἰς τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν p . Παρατηροῦμεν, ὅτι διὰ μικρομεταβολὰς τῆς θερμοκρασίας dT ἡ κλίσις τῆς καμπύλης τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν¹⁾ δύναται νὰ θεωρηθῇ ἡ αὐτὴ μὲ τὴν κλίσιν τῆς καμπύλης τοῦ διαλύματος. Ὡστε δυνάμεθα νὰ θέσωμεν ἀντί:

$$\frac{dp}{p} = \frac{Q}{RT^2} dT$$

μὲ τὸ ὁποῖον ἰσοῦται ἡ ἐξίσωσις (27) τὸ κατὰ προσέγγισιν ἴσον αὐτῆς:

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{Q}{RT^2} (T_4 - T_3)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη παριστᾷ τὴν ζητούμενην ἐξάρτησιν τῆς παρατηρουμένης ἀνυψώσεως τοῦ σημείου ζέσεως ἀπὸ τὴν σχετικὴν ταπείνωσιν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου. Ἀντικαθιστῶντες τὸ ἀριστερὸν μέλος διὰ τοῦ μοριακοῦ κλάσματος (κανὼν τοῦ Raoult) ἔχομεν,

$$\frac{n_1}{n_0 + n_1} = \frac{Q}{RT^2} (T_4 - T_3)$$

ὅπερ διὰ ἀραιὰ διαλύματα δύναται νὰ γραφῇ καὶ ὡς ἐξῆς:

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{Q}{RT^2} (T_4 - T_3)$$

Θέτοντες ἀντὶ τοῦ λόγου $\frac{n_1}{n_0}$ τὴν συγκέντρωσιν c , δηλαδὴ τὸν ἀριθμὸν τῶν γραμμομορίων κατὰ 1000 gr. τοῦ διαλύτου καὶ λύνοντες τὴν ἐξίσωσιν ὡς πρὸς τὴν διαφορὰν τῆς θερμοκρασίας ἔχομεν,

$$\Delta T = \frac{RT^2 M_0}{Q \cdot 1000} \cdot c \quad (137)$$

ἐνθα M_0 σημαίνει τὸ μοριακὸν βάρος τοῦ διαλύτου. Ἡ ἐξίσωσις (137) ἰσχύει διὰ μικρὰς συγκεντρώσεις καὶ λέγει, ὅτι ἡ διὰ διαλύσεως οὐσίας τινὸς προκαλουμένη ἀνύψωσις τοῦ σημείου τῆς ζέσεως εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος. Ὁ συντελεστὴς τῆς ἀναλογίας ὀρίζεται ὑπὸ τῆς θερμότητος ἐξατμίσεως, τῆς θερμοκρασίας τῆς ζέσεως, καὶ τοῦ μοριακοῦ βάρους κατὰ τὴν παράστασιν:

$$\frac{RT^2 \cdot M_0}{Q \cdot 1000}$$

καὶ παριστᾷ τὴν ἀνύψωσιν τοῦ σημείου ζέσεως, τὴν ὁποίαν παρατηροῦμεν, ὅταν ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος ἰσοῦται μὲ τὴν μονάδα. Ἡ σταθερὰ αὕτη, ὀνομαζομένη μοριακὴ σταθερὰ ἀνυψώσεως τοῦ σημείου ζέσεως, ἔχει διαφόρους τιμὰς διὰ τοὺς διαφόρους διαλύτες, ὡς δεικνύει ὁ πίναξ 13.

Πίναξ 13.

Σταθεραὶ μοριακῆς ἀνυψώσεως τοῦ σημείου ζέσεως.

Διαλύτης	Σταθερὰ	
	Ἐμπειρικῶς	Θερμodynamικῶς ὑπολογισθεῖσα
H ₂ O	0.52	0.516
CH ₃ CH ₂ OH	1.20	1.19
NH ₃	0.34	0.33
SnCl ₄	9.43	9.78
SO ₂	1.45	1.44
CH ₃ COCH ₃	1.725	1.720
C ₆ H ₅ NH ₂	3.69	3.65
CH ₃ COOH	3.07	3.14
Καμφουρά	6.09	—

Ἐπειδὴ ἡ συγκέντρωσις τῆς οὐσίας ἐν τῷ διαλύματι συνδέεται μετὰ τοῦ μοριακοῦ βάρους αὐτῆς διὰ τῆς σχέσεως:

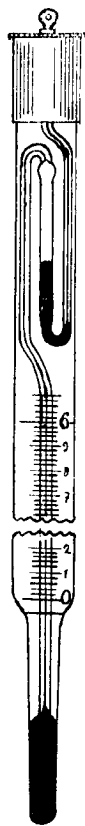
$$c = \frac{gr_i \cdot 1000}{gr_o \cdot M_i}$$

ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἀγνώστου μοριακοῦ βάρους τῆς οὐσίας ἀνάγεται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἀνυψώσεως τοῦ σημείου τῆς ζέσεως τοῦ διαλύτου τῆς προκληθείσης διὰ διαλύσεως ὠρισμένου ἀριθμοῦ γραμμαρίων τῆς οὐσίας εἰς ποσόν τι τοῦ διαλύτου. Ὁ προσδιορισμὸς αὐτὸς ἀποβαίνει τόσον ἀκριβέστερος, ὅσον ἀκριβεστέρα ἢ μέτρησις τῆς διαφορᾶς ΔT καὶ ὅσον μεγαλύτερα ἢ σταθερὰ τοῦ διαλύτου τῆς μοριακῆς ἀνυψώσεως τοῦ σημείου τῆς ζέσεως αὐτοῦ.

Διὰ τὴν ἀκριβῆ μέτρησιν τοῦ σημείου τῆς ζέσεως ἡ τήξεως διαλύματός τινος κατεσκευάσθησαν ὑπὸ τοῦ Beckmann θερμομέτρα ἐπιτρέποντα τὸν προσδιορισμὸν τῆς θερμοκρασίας μέχρι 0,001°. Ἴνα δὲ δύναται τὸ θερμομέτρον τοῦτο νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ διαφορῶν διαλύτας, οἷτινες ἔχουσι διάφορον σημεῖον ζέσεως, χωρὶς νὰ ἀυξηθῆ ὑπερβολικῶς τὸ μήκος αὐτοῦ, πράγμα τὸ ὁποῖον καὶ τεχνικῶς δέν εἶναι δυνατὸν, ἀλλὰ καὶ πρακτικῶς θὰ ἐπέφερε μεγάλας πειραματικὰς δυσχερείας, μεταβάλλομεν ἐκάστοτε καταλλήλως τὴν πλήρωσιν τοῦ δοχείου τοῦ ὑδραργύρου, μεταφέροντες ποσότητά τινα εἰς τὸ ὑπερκείμενον δοχεῖον ἢ ἀντιθέτως ἐξ αὐτοῦ εἰς τὸ κάτω δοχεῖον (βλέπε σχ. 33). Διὰ τῶν μεταγγίσεων αὐτῶν ὀυθμίζομεν τὸ θερμομέτρον, οὕτως ὥστε νὰ δύναται τοῦτο νὰ χρησιμοποιηθῆ εἰς λίαν διαφορούσας θερμοκρασίας.

Ἡ παραγωγή τῆς σχέσεως, ἣτις ὑφίσταται μεταξὺ τῆς ταπεινώσεως τοῦ σημείου τῆς τήξεως τοῦ διαλύτου καὶ τῆς συγκεντρώσεως τῆς ἐν αὐτῷ διαλυθείσης οὐσίας ἐπιτυγχάνεται κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸν προηγούμενον:

Ἡ ἐλάττωσις τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου $p_o - p_i$ εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_2 διὰ διαλύσεως τῆς οὐσίας, ἦτοι τὸ τμήμα CF, ἐμφανίζεται ὡς διαφορὰ τῶν τμημάτων CF καὶ EF (σχημ. 31). Τὸ μὲν τμήμα CF παριστᾷ τὴν ἐλάττωσιν τῆς τάσεως ἀτμῶν τῆς στερεᾶς φάσεως τοῦ διαλύτου, διὰ ταπεινώσεως τῆς θερμοκρασίας ἀπὸ τοῦ σημείου τῆς τήξεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου T_2 μέχρι τοῦ σημείου τῆς τήξεως τοῦ διαλύματος T_1 , τὸ δὲ τμήμα EF παριστᾷ τὴν ἐλάττωσιν τῆς τάσεως ἀτμῶν



Σχ. 33.

τοῦ διαλύματος εἰς τὰς δύο ἀναφερθείσας θερμοκρασίας. Ἄρα δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$p_o - p_i = \Delta p_s - \Delta p_i$$

Διὰ τὴν μεταβολὴν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τῆς στερεᾶς φάσεως Δp_s διὰ μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας ἀπὸ T_2 εἰς T_1 , θὰ ἰσχύη ἡ σχέσις τῶν Clausius - Clapeyron:

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{Q_s}{RT^2}$$

ἢ

$$\frac{dp_s}{p} = \frac{Q_s}{RT^2} dT \quad (138)$$

ἐνθα Q_s παριστᾷ τὴν λανθάνουσαν θερμότητα ἐξαχνώσεως τοῦ διαλύτου, δηλαδὴ τὴν θερμότητα μετατροπῆς τῆς στερεᾶς φάσεως εἰς ἀέριον. Διὰ τὸ Δp_i , τὴν ταπεινώσιν τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ διαλύματος, δυνάμεθα νὰ θέσωμεν τὴν αὐτὴν ἐξάρτησιν ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, ὅπως καὶ διὰ τὸν καθαρὸν διαλύτην, διότι, ὡς παρατηροῦμεν, διὰ ἀραιὰ διαλύματα ἡ καμπύλη τοῦ διαλύτου ἔχει τὴν αὐτὴν κλίσιν μὲ τὴν τοῦ διαλύματος. Ἐξ αὐτῶν προκύπτει, ὅτι

$$\frac{d \ln p_i}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

καὶ

$$\frac{dp_i}{p} = \frac{Q}{RT^2} dT \quad (139)$$

ἐνθα Q σημαίνει τὴν λανθάνουσαν θερμότητα ἐξατμίσεως τοῦ διαλύτου. Ἀφαιροῦντες τὰς ἐξισώσεις (138) καὶ (139) κατὰ μέλη ἔχομεν:

$$\frac{dp}{p} = \left(\frac{Q_s}{RT^2} - \frac{Q}{RT^2} \right) dT$$

καὶ

$$\frac{dp}{p} = \frac{Q_s - Q}{RT^2} dT$$

Τὸ μὲν ἀριστερὸν μέλος τῆς ἐξισώσεως παριστᾷ τὴν σχετικὴν ταπεινώσιν τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ διαλύτου, ἦτοι $\frac{p_o - p_i}{p_o}$ τὸ δὲ δεξιὸν τὴν λανθάνουσαν θερμότητα τήξεως αὐτοῦ (μὲ τὴν ὁποίαν πρέπει νὰ ἰσοῦται ἡ διαφορὰ $Q_s - Q$) πολλαπλασιασμένην ἐπὶ $\frac{dT}{RT^2}$.

Θέτοντες ἀντὶ τῆς σχετικῆς ταπεινώσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τὸ ἴσον μοριακὸν κλάσμα, ἔχομεν:

$$\frac{n_i}{n_o + n_i} = \frac{Q_o}{RT^2} dT$$

ἔνθα Q_o σημαίνει τὴν θερμότητα τήξεως τοῦ διαλύτου. Ἐκ τῆς ἑξισώσεως αὐτῆς προκύπτει δι' ἀναλόγων μετατροπῶν, ὡς ἐδείχθη εἰς τὴν σελ. 159 ὁ τύπος:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{Q_o} \cdot \frac{M_o}{1000} \cdot c \quad (140)$$

διαφέρων τοῦ τύπου (137) κατὰ τὸ ὅτι ἀντὶ τῆς λανθανούσης θερμότητος ἑξατμίσεως ἐμφανίζεται ἡ λανθάνουσα θερμότης τήξεως Q_o τοῦ διαλύτου. Ὁ πίναξ 14 περιέχει τὰς μοριακὰς ταπεινώσεις τοῦ σημείου τήξεως σειρᾶς διαλυτικῶν μέσων, τῶν ὁποίων ἡ φυσικὴ σημασία εἶναι ἀνάλογος τῆς σημασίας τῆς μοριακῆς σταθερᾶς τῆς ἀνυψώσεως τοῦ σημείου τῆς ζέσεως. Ἡ σταθερὰ παριστᾷ τὴν ταπείνωσιν τοῦ σημείου τήξεως τοῦ διαλύτου τὴν ὁποίαν θὰ παρετήρη τις, ἐὰν ἡ περιεκτικότης τοῦ διαλύματος ἦτο ἴση πρὸς ἓν γραμμομόριον ἀνὰ 1000 gr διαλύτου.

Πίναξ 14.

Σταθεραὶ μοριακῆς ταπεινώσεως τοῦ σημείου τήξεως.

Διαλύτης	Σταθερὰ	
	Ἐμπειρικῶς	Θερμοδυναμικῶς ὑπολογισθεῖσα
H ₂ O	1.85	1.859
C ₆ H ₅ NH ₂	5.87	6.76
C ₆ H ₆	5.12	5.07
C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	8.0	8.2
Καμφορὰ	39.8	—
Ναφθαλίνη	6.9	7.0

Ἐκ τῶν ἀριθμῶν αὐτῶν συνάγομεν, ὅτι ἡ ἀκρίβεια προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους οὐσίας τινὸς διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ σημείου τῆς τήξεως τοῦ διαλύματος θέλει εἶναι τόσον ἀκριβεστέρα, ὅσον μεγαλύτερα ἡ μοριακὴ σταθερὰ τοῦ διαλύτου. Εἰς τὴν σειρὰν τῶν διαλυτῶν κατέχει ἀπὸ τῆς ἀπόψεως αὐτῆς ἡ καμφορὰ ἐξέχουσαν θέσιν, καθόσον ἡ σταθερὰ αὐτῆς ἔχει τὴν μεγάλην τιμὴν 39,8. Τὸ γεγονός τοῦτο χρησιμοποιεῖ ἡ μικρομετρικὴ μέθοδος τοῦ Rast διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ μοριακοῦ βάρους μὲ συνήθη θερμόμετρα, ἀφοῦ ἡ παρατηρουμένη ταπείνωσις τοῦ σημείου τῆς τήξεως τῆς καμφορᾶς εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε νὰ δύναται νὰ προσδιορισθῇ καὶ δι' αὐτῶν μετ' ἀκριβείας.

§ 4. Περὶ κλασματικῆς ἀποστάξεως.

Ἐκτὸς τῆς μέχρι τοῦδε πραγματευθείσης περιπτώσεως διαλύσεως οὐσίας τινὸς μὴ πτητικῆς εἰς διαλύτην, ἔχοντα εἰς συνήθη θερμοκρασίαν αἰσθητὴν τάσιν ἀτμῶν, πλείστα ὅσα διαλύματα ἀποτελοῦνται ἐκ δύο ἢ περισσοτέρων συστατικῶν, ἐχόντων τάσιν ἀτμῶν τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους. Τὸ ἐρώτημα, ὅπερ προέχει ἀπὸ πρακτικῆς ἀπόψεως, ἐνδιαφερούσης κυρίως τὸν ὀργανικὸν χημικόν, εἶναι ἐὰν καὶ ὑπὸ ποίους ὅρους τὰ μίγματα αὐτὰ δύναται νὰ ἀποχωρισθῶσι διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως εἰς τὰ συστατικὰ αὐτῶν. Τὴν ἀπάντησιν εἰς τὸ ἐρώτημα τοῦτο δίδει ἡ σπουδὴ τῆς συνθέσεως τῆς ἀερίου φάσεως, συναρτήσῃ τῆς συνθέσεως τῆς ὑγρᾶς φάσεως τοῦ μίγματος.

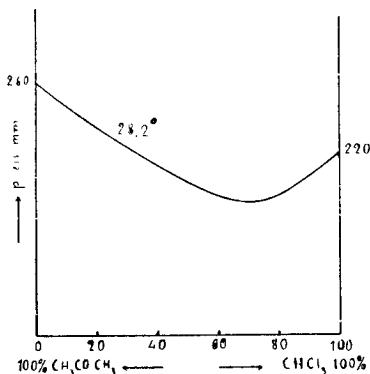
Θὰ ἀσχοληθῶμεν μὲ διαλύματα δύο ὑγρῶν, ἅτινα μίγνυνται εἰς ὅλας τὰς ἀναλογίας. Διὰ τὰ διαλύματα ἢ μίγματα ταῦτα ἰσχύει ὁ νόμος ἀμοιβαίας ταπεινώσεως τῆς τάσεως ἀτμῶν. Ἡ μερικὴ τάσις ἀτμῶν ἐκάστου τῶν συστατικῶν ὑπεράνω τοῦ διαλύματος εἶναι πάντοτε μικροτέρα τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν. Τὸ ἀκριβὲς τοῦ ἰσχυρισμοῦ αὐτοῦ δύναται νὰ ἀποδειχθῇ διὰ τῆς εἰς ἀντίφασιν πρὸς τὸ δεῦτερον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα ἀπαγωγῆς:

Ἐὰν ἡ μερικὴ τάσις ἀτμῶν ἑνὸς τῶν συστατικῶν ἦτο π. χ. μεγαλύτερα τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ, θὰ ἐπῆρχετο, δι' ἰσοθέρμον ἀποστάξεως εἰς δοχεῖον ὅμοιον πρὸς τὸ δοχεῖον Π, (σχῆμα 32) ἀυθόρμητος ἀποχωρισμὸς τῶν συστατικῶν. Τοῦτο ὅμως θὰ ἦτο ἡ ἀντιστροφὴ τοῦ πράγματι ἀφ' ἑαυτοῦ ἐπισυμβαίνοντος φαινομένου τῆς ἀναμίξεως τῶν συστατικῶν καὶ θὰ συνωδεύετο ὑπὸ συνολικῆς ἐλαττώσεως τῆς ἐντροπίας, πράγμα τὸ ὁποῖον ἀντίκειται εἰς τὸ δεῦτερον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα. Ἀφ' ἑτέρου ἡ μερικὴ τάσις ἀτμῶν ἐκάστου τῶν συστατικῶν ὑπεράνω τοῦ διαλύματος δὲν δύναται νὰ εἶναι ἴση πρὸς τὴν τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ, διότι τότε δὲν θὰ ἐπῆρχετο ἀποχωρισμὸς δι' ἀποστάξεως, ὡς πράγματι παρατηρεῖται, ἀλλὰ τὸ σύστημα θὰ παρέμενε στάσιμον εἰς μίαν λίαν ἀπίθανον κατάστασιν. Ἐξ αὐτῶν προκύπτει, ὅτι ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ πρέπει νὰ εἶναι πάντοτε μεγαλύτερα τῆς μερικῆς τάσεως αὐτοῦ ὑπεράνω τοῦ διαλύματος.

Προκειμένον περὶ τῆς ἐξαρθήσεως τῆς ὀλικῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ διαλύματος, ἦτις εἶναι ἴση πρὸς τὸ ἄθροισμα τῶν μερικῶν πιέσεων τῶν δύο συστατικῶν, ἀπὸ τὴν σύνθεσιν τοῦ μίγματος, συναντῶμεν τὰς ἐξῆς τρεῖς περιπτώσεις:

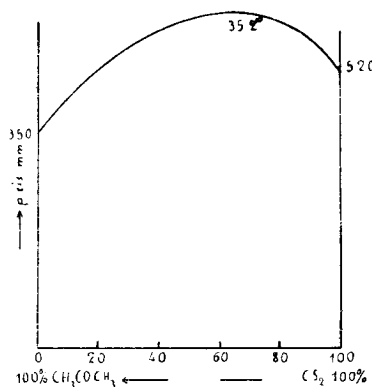
1. Διὰ προσθήκης μικρᾶς ποσότητος τοῦ συστατικοῦ Α εἰς τὸ συστατικὸν Β ἡ ὀλικὴ τάσις τοῦ διαλύματος πίπτει κάτωθεν τῆς

τιμής τῆς τάσεως τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ Β. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει διὰ προσθήκης ποσότητός τινος τοῦ Β εἰς τὸ συστατικὸν Α. Ἡ καμπύλη ἢ παριστώσα τὴν ἐξάρτησιν τῆς ὀλικῆς τάσεως τοῦ διαλύματος ἀπὸ τὴν ἀναλογίαν τῶν δύο συστατικῶν διέρχεται δι' ἐνὸς ἐλαχίστου ὡς δεικνύει ἡ καμπύλη τοῦ σχήματος 34. Τὴν περίπτωσιν αὐτὴν συναντῶμεν πάντοτε, ὅταν οἱ ἀτμοὶ τῶν δύο συστατικῶν εἶναι εὐδιάλυτοι εἰς τὰς ὑγρὰς φάσεις τῶν ἄλλων, ὡς π. χ. μίγματα μυρμηκικοῦ ὀξέως καὶ ὕδατος ἢ χλωροφορμίου καὶ ἀκετόνης.



Σχ. 34.

ἀντιστρόφως παράγονται διαλύματα τῶν ὁποίων ἡ ὀλικὴ τάσις ἀτμῶν εἶναι μεγαλύτερα τῶν καθαρῶν συστατικῶν Α καὶ Β. Ἡ καμπύλη διέρχεται, ὡς δεικνύει τὸ σχημ. 35 δι' ἐνὸς μεγίστου δι' ὠρισμένην σύνθεσιν τοῦ ὑγροῦ, χαρακτηριστικὴν διὰ τὸ ἐκάστοτε μίγμα. Παραδείγματα τοιαύτης ἐξαρτήσεως ἀποτελοῦν τὰ μίγματα ὕδατος μετὰ προπυλικῆς ἀλκοόλης, ὡς καὶ ἀκετόνης - διθειανθρακός.

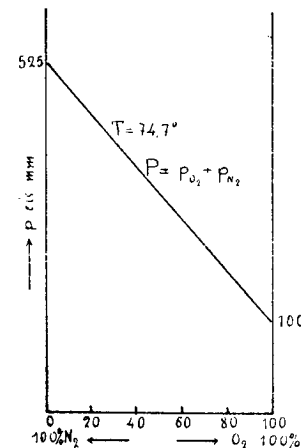


Σχ. 35.

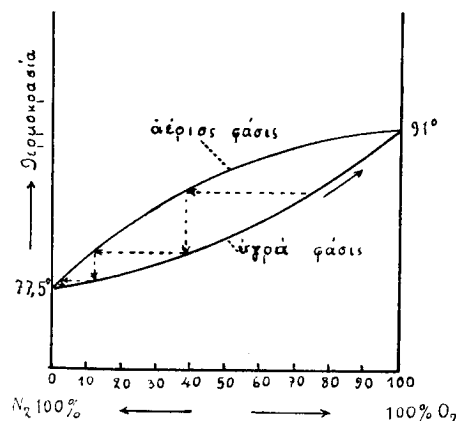
3. Τέλος, ὅταν οἱ ἀτμοὶ τοῦ μὲν συστατικοῦ Α εἶναι εὐδιάλυτοι εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν τοῦ συστατικοῦ Β, ἀντιθέτως ὅμως οἱ ἀτμοὶ τοῦ Β δυσδιάλυτοι εἰς ὑγρὰν φάσιν τοῦ Α, παρατηρεῖται, ὅτι ἡ καμπύλη ἢ συνδέουσα τὰς τάσεις τῶν καθαρῶν συστατικῶν δὲν διέρχεται οὔτε διὰ μεγίστου οὔτε διὰ ἐλαχίστου, ἀλλὰ εἶναι τοιαύτη, ὥστε προσθήκη τοῦ συστατικοῦ Α εἰς τὸ συστατικὸν Β νὰ αὐξάνῃ τὴν ὀλικὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος ὑπεράνω τῆς τιμῆς τοῦ Β, ἐνῶ ἀντιθέτως προσθήκη τοῦ συστατικοῦ Β εἰς τὸ Α ἐλαττώνει αὐτὴν κάτω τῆς τιμῆς τάσεως ἀτμῶν τῆς καθαρᾶς φάσεως Α. Τὴν πορείαν αὐτὴν δεικνύουν μίγματα αἰθυλικῆς καὶ μεθυλικῆς ἀλκοόλης (βλέπε καμπύλη σχημ. 36) ὡς καὶ μίγματα O_2 καὶ N_2 ἐν ὑγρᾷ καταστάσει.

Λόγῳ τῶν διαφορῶν αὐτῶν εἰς τὰς τάσεις ἀτμῶν αἱ τρεῖς αὗται περιπτώσεις διακρίνονται ὡς πρὸς τὴν δυνατότητα διαχωρισμοῦ τοῦ μίγματος εἰς τὰ συστατικά του.

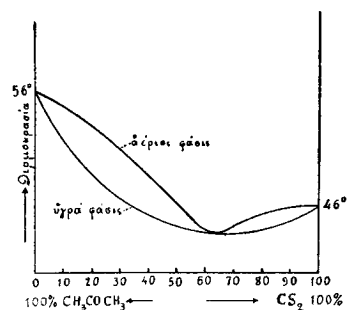
Ὁ ἀποχωρισμὸς τελεῖται διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ βασίζεται ἐπὶ τοῦ γεγονότος, ὅτι ἐν τῇ γενικώτερᾳ περιπτώσει, ἡ ὑγρὰ φάσις τοῦ μίγματος ἔχει διάφορον σύνθεσιν τῆς ἀερίου φάσεως. Περισυλλέγοντες τὴν ἀερίον φάσιν καὶ συμπυκνοῦντες αὐτὴν ἐπιτυγχάνομεν μίγμα τοῦ ὁποίου ἡ σύνθεσις εἶναι διάφορος τοῦ προηγουμένου. Δι' ἐπαναλήψεως τῆς ἀποστάξεως μετὰ τὸ νέον διάλυμα μετατοπίζομεν ἐκ νέου τὴν σύνθεσιν αὐτοῦ, μέχρις ὅτου καταλήξωμεν εἰς τὰ καθαρὰ συστατικά. Τοῦτο εἶναι δυνατόν μόνον εἰς τὴν περίπτωσιν 3, καθ' ἣν ἡ καμπύλη τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος δὲν διέρχεται διὰ μεγίστου ἢ ἐλαχίστου. Εἰς τὸ σχημ. 37 ἡ ἄνω καμπύλη παριστᾷ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀερίου φάσεως, ἡ δὲ κάτω τὴν τῆς ὑγρᾶς εἰς διαφό-



Σχ. 36.



Σχ. 37.



Σχ. 38.

ταβάλλει τὴν σύνθεσιν του, βαῖνον ἐπὶ τῆς καμπύλης τῆς ὑγρᾶς φάσεως, ἐνῶ ταυτοχρόνως ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ αὐξάνει μέχρις ὅτου φθάσῃ τὴν θερμοκρασίαν τῆς ζέσεως τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ.

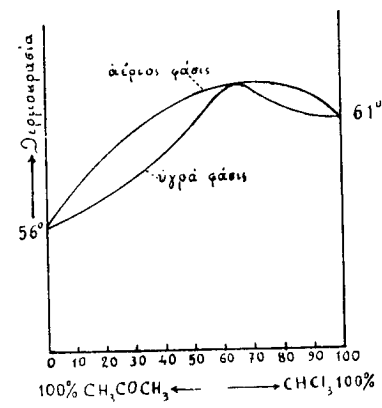
Αἱ περιπτώσεις 1 καὶ 2 ἄγουν κατὰ τὴν ἀπόσταξιν εἰς μίγματα, ἅτινα

§ 5. 'Απόσταξις μεθ' ὑδρατμῶν.

ζέον ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ τὰ ὁποῖα δὲν δύνανται νὰ ἀποχωρισθῶσι διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως, διότι εἰς τὰ μέγιστα καὶ ἐλάχιστα τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος ἢ συνθέσις τῆς ὑγρᾶς φάσεως εἶναι ἢ αὐτὴ μετὰ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀερίου, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῶν σχημάτων 38 καὶ 39.

Εἰς τὴν περίπτωσιν μίγματος ἐμφανίζοντος ἐλάχιστον τῆς τάσεως ἀτμῶν, ὅπως εἶναι τὸ μίγμα $\text{HCOOH}-\text{H}_2\text{O}$, κερδίζομεν διὰ ἀποστάξεως τὸ ἐν μόνον τῶν συστατικῶν εἰς καθαρὰν κατάστασιν, ἐνῶ τὸ ἐν τῷ κλασματῆρι παραμένον μίγμα τείνει, προοιούσης τῆς ἀποστάξεως, νὰ προσλάβῃ τὴν σύνθεσιν τοῦ μίγματος τοῦ ἀνταποκρινομένου εἰς τὸ ἐλάχιστον, ὅποτε ἀποστάζει ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, ὡς ἐὰν ἦτο ἐνιαῖόν τι σῶμα. Ὅτι ὅμως δὲν πρόκειται περὶ ἐνώσεως μετὰ τῶν δύο αὐτῶν συστατικῶν ἀποδεικνύεται δι' ἀπλῆς ἀλλαγῆς τῆς πίεσεως τῆς ἀποστάξεως. Τὸ ἐλάχιστον ὑφίσταται μετατόπισιν ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν σύνθεσιν αὐτοῦ.

Τὸ σχημ. 38 παριστᾷ τὴν σύνθεσιν τῆς ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως μιγμάτων $\text{CS}_2-\text{CH}_3\text{COCH}_3$ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Ἐξ αὐτῶν ἐμφαίνεται, ὅτι ὅταν τὸ μίγμα φθάσῃ τὴν ἀναλογίαν 62,5 % CS_2 καὶ 37,5 % CH_3COCH_3 αἱ συνθέσεις τῆς ἀερίου καὶ ὑγρᾶς φάσεως γίνονται αἱ αὐταί,



Σχ. 39.

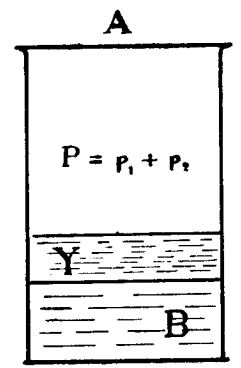
ὥστε τὸ μίγμα νὰ ἀποστάζῃ ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν.

Τέλος, ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ ἀποστάξωμεν μίγμα τι, ὅπερ ἐμφανίζει εἰς ὠρισμένην ἀναλογίαν τῶν συστατικῶν τοῦ μέγιστον τῆς τάσεως ἀτμῶν, θέλομεν ἀποχωρίσει μόνον τὸ ἐν τῶν συστατικῶν εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Τοῦτο θέλει παραμείνῃ ἐν τῷ κλασματῆρι τῆς ἀποστάξεως, ἐνῶ τὸ εἰς τὸ μέγιστον ἀνταποκρινόμενον μίγμα ἀποστάζει εὐθὺς ἅμα ἀρχίσει ἢ ἀποστάξει. Οὕτω μίγματα ἀλκοόλης καὶ ὕδατος, ὑποβαλλόμενα εἰς ἀπόσταξιν, ἀφίνουσι ὡς ὑπόλειμμα καθαρὸν ὕδωρ, ἐνῶ τὸ ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἀποστάζον μίγμα ἔχει σύνθεσιν 4 % ὕδατος καὶ 96 % ἀλκοόλης. Καθαρὰ ἀλκοόλη ἐλευθέρω ὕδατος δὲν δύναται κατὰ συνέπειαν νὰ παρασκευασθῇ δι' ἀποστάξεως.

Τὸ σχημ. 39 παριστᾷ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀερίου καὶ ὑγρᾶς φάσεως μιγμάτων ἐξ ἀκετόνης καὶ χλωροφορμίου, εὐρισκομένων ἐν ἰσορροπία.

Ἐκτὸς τοῦ ἀναπτυχθέντος τρόπου ἀποστάξεως, ἐφαρμοζομένου εἰς τὰς περιπτώσεις πραγματικῶν μιγμάτων, εἰς πολλὰς περιπτώσεις εἶναι δυνατόν νὰ ἐπιχειρηθῇ ἀπόσταξις οὐσίας τινός, μὴ διαλυτῆς εἰς ὕδωρ, διὰ διοχετεύσεως ὑδρατμῶν εἰς τὴν θερμοκρασίαν ζέσεως αὐτοῦ. Ἡ ἀποτελεσματικότης τῆς ἀποστάξεως, τοῦτέστιν τὸ ποσὸν τῆς ἀποσταζούσης οὐσίας δι' ἕκαστον γραμμάριον διοχετευομένων ὑδρατμῶν, ἔξαορτᾶται, ὡς πάραυτα θέλομεν εἶδει, ἀπὸ τὴν πτητικότητα τῆς οὐσίας καὶ ἀπὸ τὸ μοριακὸν βάρους αὐτῆς.

Ἐστω, ὅτι τὸ δοχεῖον A (σχῆμα 40) περιέχει τὰς δύο στοιβάδας Y καὶ B τῶν μὴ μιγνυομένων ὑγρῶν εἰς τυχούσας ποσότητες. Ἡ ὑπεράνω αὐτῶν εἰς τὴν θεωρουμένην θερμοκρασίαν ἀναπτυσσομένη τάσις ἀτμῶν ἰσοῦται μετὰ τὸ ἄθροισμα τῆς τάσεως ἀτμῶν τῶν δύο ὑγρῶν. Ἐκάστη τῶν ὑγρῶν φάσεων ἔχει τὴν αὐτὴν τάσιν ἀτμῶν, ἢν θὰ εἶχε ἐὰν ἦτο ἀπολύτως μόνη. Τὸ σύστημα ζέει, ὅταν τὸ ἄθροισμα τῶν τάσεων γείνη ἴσον μετὰ τὴν ἐξωτερικὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν.



Σχ. 40.

Ἐὰν ἀπομακρύνωμεν τὴν ἀέριον φάσιν περιέχουσαν τοὺς ἀτμοὺς τῶν δύο ὑγρῶν καὶ συμπυκνώσωμεν αὐτήν, θὰ ἐμφανισθῶσι δύο χωρισταὶ στοιβάδες τῶν δύο ὑγρῶν οὐχὶ εἰς τυχούσας πλέον ἀναλογίας, ἀλλ' εἰς τὰς ἀναλογίας τὰς ἀνταποκρινόμενας εἰς τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν αὐτῶν εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἀποστάξεως. Πρακτικῶς ἢ περισυλλογὴ καὶ συμπύκνωσις τῆς ἀερίου φάσεως τελεῖται διὰ συνεχοῦς διοχετεύσεως ὑδρατμῶν, οἵτινες διερχόμενοι διὰ τοῦ μίγματος, εὐρισκομένου περίπου εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ζέοντος ὕδατος, ἀποκαθιστῶσι εἰς τὴν ἀέριον φάσιν τὴν ἀντίστοιχον τάσιν ἀτμῶν καὶ κατόπιν διερχόμενοι διὰ ψυκτῆρος συμπυκνοῦνται.

Ἐὰν παραστήσωμεν διὰ τοῦ p_1 καὶ p_2 τὴν τάσιν ἀτμῶν τῶν δύο συστατικῶν εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἀποστάξεως, τότε θὰ ἰσχύουν αἱ ἑξῆς σχέσεις :

$$P = p_1 + p_2$$

ἐνθα P εἶναι ἡ ἀτμοσφαιρικὴ πίεσις. Ἀφ' ἐτέρου τὰ ἀποσταζόμενα γραμμοῦρια n_1 καὶ n_2 θὰ ἔχουσι πρὸς ἄλληλα σχέσιν, οἷαν καὶ αἱ μερικαὶ τάσεις ἀτμῶν τῶν δύο ὑγρῶν p_1 καὶ p_2 , ἦτοι :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{p_1}{p_2}$$

Ἀντικαθιστῶντες τὰ γραμμομόρια διὰ τοῦ πηλίκου $\frac{g^r}{M}$ καὶ τὰ g^r διὰ τοῦ γινομένου τῆς πυκνότητος ἐπὶ τὸν ὄγκον $d \cdot v$, ἔχομεν :

$$\frac{d_1 \cdot v_1 \cdot M_2}{d_2 \cdot v_2 \cdot M_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

καὶ ἐξ αὐτοῦ διὰ ἀντικαταστάσεως :

$$\frac{d_1 \cdot v_1 \cdot M_2}{d_2 \cdot v_2 \cdot M_1} = \frac{P - p_2}{p_2} \quad (141)$$

Ἡ διερεύνησις τῆς ἐξισώσεως (141) ἀποδεικνύει τὸ ὄρθον τοῦ ἰσχυρισμοῦ, ὅτι ἡ ἀποτελεσματικότης τῆς μεθ' ὕδρατμῶν ἀποσταξέως εἶναι τόσον μεγαλύτερα ὅσον πτητικότερα ἢ οὐσία καὶ ὅσον μεγαλύτερον τὸ μοριακὸν αὐτῆς βάρος.

Ἐπιλύοντες ἐπὶ πλεόν αὐτὴν ὡς πρὸς τὸ μοριακὸν βάρος τῆς ἀποσταξούσης οὐσίας M_1 φθάνομεν εἰς τὴν σχέσιν :

$$M_1 = M_2 \cdot \frac{d_1 v_1}{d_2 v_2} \cdot \frac{p_2}{P - p_2}$$

Τῇ βοηθείᾳ τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορισθῇ τὸ μοριακὸν βάρος M_1 τῆς μεθ' ὕδρατμῶν ἀποσταξούσης οὐσίας, ὅταν μετρήσωμεν τοὺς ὄγκους v_1 καὶ v_2 τῶν συμπυκνωθειῶν στοιβάδων, τὴν ὀλικὴν πίεσιν P , ἥτις εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ζέσεως εἶναι ἴση πρὸς τὴν ἐξωτερικὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν καὶ ὅταν γνωρίζωμεν τὰς πυκνότητας d_1 καὶ d_2 τῶν δύο στοιβάδων, τὸ μοριακὸν βάρος M_2 καὶ τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ ὕδατος p_2 εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἀποσταξέως.

§ 6. Ὁ κανὼν τῶν φάσεων τοῦ Williard Gibbs.

Εἰς τὴν σελ. 157 εἶδομεν, ὅτι ἡ συνύπαρξις στερεᾶς καὶ ὑγρᾶς φάσεως ἐνιαίας τινὸς οὐσίας εἰς μόνιμον κατάστασιν ἰσορροπίας εἶναι ἀναγκαίως συνδεδεμένη μετ' ὠρισμένην τιμὴν τάσεως ἀτμῶν, ἥτις εἶναι ἡ αὐτὴ καὶ διὰ τὰς δύο φάσεις. Ἐὰν θέλωμεν λοιπὸν νὰ διατηρήσωμεν καὶ τὰς δύο φάσεις, δὲν ἔχομεν ἐλευθέραν ἐκλογὴν ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν, ἀλλ' αἱ τιμαὶ αὐτῶν εἶναι τελείως καθωρισμέναι. Ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ ἀυξήσωμεν τὴν θερμοκρασίαν τότε θὰ ἐξαφανισθῇ ἢ μία τῶν φάσεων, ἥτοι ὁ πάγος. Τὸ αὐτὸ θὰ συμβῇ ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ μεταβάλωμεν τὴν πίεσιν. Ἐφ' ὅσον ὑπάρχουσι καὶ αἱ δύο φάσεις ἡ θερμοκρασία καὶ ἡ πίεσις ἔχουσι ὠρισμένας σταθερὰς τιμὰς.

Ἐὰν θεωρήσωμεν ἀντὶ ἐνιαίας τινὸς οὐσίας διάλυμα ἄλατος εἰς ὕδωρ καὶ ζητήσωμεν νὰ καθορίσωμεν τὸν ἀριθμὸν τῶν φάσεων, τοὔτέστιν ἀερίου, ὑγρᾶς καὶ τῶν στερεῶν φάσεων, αἵτινες δύνανται νὰ συνυπάρξωσι ὑπὸ ὠρισμένης ἐξωτερικᾶς συνθήκας, θὰ παρατηρήσωμεν, ὅτι τῶρα ἔχομεν μεγαλύτερον ἀριθμὸν ἐλευθέρως ἐκλογῆς ἐξωτερικῶν μεταβλητῶν, τοὔτέστιν θερμοκρασίας, πίεσεως κ.τ.λ. ὑπὸ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν φάσεων ἐν συγκρίσει μετ' τὴν προηγουμένην περίπτωσιν. Κεκορησμένον διάλυμα NaCl π.χ. ἐν τῷ ὁποίῳ συνυπάρχουσι ἡ στερεὰ φάσις τοῦ ἄλατος καὶ ἡ ὑγρὰ τοῦ διαλύματος ἔχει τελείως καθωρισμένην τάσιν ἀτμῶν, ἀλλὰ ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ δύναται νὰ μεταβληθῇ εἰς εὐρύτατα ὅρια χωρὶς νὰ ἐξαφανισθῇ ἢ μία τῶν φάσεων. Ἀυξάνοντες τὴν θερμοκρασίαν δὲν ἐξαφανίζεται ἡ στερεὰ φάσις, ἀλλὰ συμφώνως πρὸς τὸν θετικὸν ἢ ἀρνητικὸν συντελεστὴν τῆς διαλυτότητος αὐτοῦ αὐξάνει ἢ ἐλαττοῦται ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος, μεταβαλλομένης ἀναλόγως καὶ τῆς ὑπεράνω αὐτοῦ τάσεως τῶν ἀτμῶν του.

Γεννᾶται οὕτω τὸ ἐρώτημα ἐὰν εἶναι δυνατόν νὰ παραχθῇ γενικός τις κανὼν καθορίζων τὸν ἀριθμὸν τῶν ἐλευθεριῶν¹⁾, ὡς θὰ ὀνομάσωμεν τὴν ἐλευθέραν ἐκλογὴν μεταβλητῆς τινοῦ, ὡς συνάρτησιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συστατικῶν καὶ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν φάσεων.

Πράγματι ὑφίσταται τοιαύτη γενικὴ σχέση, ἥτις ἔχει τὴν ἐξῆς μορφήν, παραχθεῖσαν τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Williard Gibbs :

$$\Phi + E = \Sigma + 2 \quad (142)$$

Ἡ ἐξίσωσις λέγει, ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐλευθεριῶν E , τοὔτέστιν ὁ ἀριθμὸς τῶν μεταβλητῶν τῶν ὁποίων τὰς τιμὰς δυνάμεθα ἐλευθέρως νὰ μεταβάλλωμεν χωρὶς νὰ καταστρέψωμεν τινὰ τῶν ὑπαρχουσῶν φάσεων, σὺν τῷ ἀριθμῷ τῶν φάσεων Φ , ἰσοῦται μετ' τὸν ἐλάχιστον ἀριθμὸν τῶν συστατικῶν Σ , ἐξ ὧν δύναται νὰ οἰκοδομηθῇ τὸ ὅλον σύστημα, ἠϋξημένον κατὰ δύο.

Ἀκολουθῶνς θέλωμεν παραγάγει τὴν σχέσιν αὐτὴν κατὰ τρόπον στοιχειώδη, ἵνα κατόπιν, τῇ βοηθείᾳ παραδειγμάτων τινῶν, δεῖξωμεν τὴν πρακτικὴν σημασίαν τοῦ κανόνος.

Ἐποθεῖστω, ὅτι ἔχομεν πρὸς ἡμῶν σύστημα ἀποτελούμενον ἐκ Σ συστατικῶν, ἅτινα σχηματίζουσι Φ φάσεις. Ἐστω, ὅτι αἱ συγκεντρώσεις αὐτῶν εἰς τὰς φάσεις $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \dots$ εἶναι $(c_1', c_1'', c_1''', \dots), (c_2', c_2'', c_2''', \dots)$ κ.τ.λ.

¹⁾ Εἰς τὸ αὐτὸ καταλήγει καὶ ὁ κάτωθι ὀρισμὸς τοῦ βαθμοῦ ἐλευθερίας συστήματος τινοῦ : Ἐὰν πρὸς πλήρη χαρακτηρισμὸν αὐτοῦ ἀπαιτεῖται ἡ γνώσις X μεταβλητῶν τότε λέγομεν, ὅτι τὸ σύστημα ἔχει X ἐλευθερίας.

ἵνα χαρακτηρίσωμεν πλήρως τὴν κατάστασιν ἐκάστης φάσεως πρέπει νὰ γράψωμεν τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν αὐτῆς, δηλαδή τὸν τρόπον τῆς ἀμοιβαίας ἐξαρτήσεως τῶν μεταβλητῶν p, T καὶ τῶν συγκεντρώσεων τῶν διαφόρων συστατικῶν $c_1, c_1', c_1'', c_1'''. \dots$ Οὕτω σχηματίζομεν σειρὰν καταστατικῶν ἐξισώσεων τῶν ὁποίων ὁ ἀριθμὸς ἰσοῦται μὲ τὸν ἀριθμὸν τῶν φάσεων, ἅτινας παρουσιάζει τὸ σύστημα, ἦτοι:

$$\begin{aligned} F_1(p, T, c_1, c_1', c_1'', \dots) &= 0 \\ F_2(p, T, c_2, c_2', c_2'', \dots) &= 0 \\ F_3(p, T, c_3, c_3', c_3'', \dots) &= 0 \text{ καὶ οὕτω καθ' ἑξῆς.} \end{aligned}$$

Εἰς τὰς ἐξισώσεις αὐτὰς αἱ μεταβληταὶ p καὶ T ἔχουσι τὰς αὐτὰς τιμὰς, διότι αἱ φάσεις εὐρίσκονται ἐν ἰσορροπίᾳ ὑπὸ τὰς αὐτὰς ἐξωτερικὰς συνθήκας πίεσεως καὶ θερμοκρασίας. Ἐπὶ πλέον αἱ συγκεντρώσεις τῶν συστατικῶν c, c', c'' εἰς τὰς διαφόρους φάσεις δὲν εἶναι ἀνεξάρτητοι ἀλλήλων. Γνωρίζομεν, ὅτι ὅταν οὐσία τις κατανέμηται μεταξὺ δύο ὑγρῶν φάσεων αἱ συγκεντρώσεις αὐτῆς εἰς τὰς δύο φάσεις c_1 καὶ c_2 ἔχουσι σταθερὸν λόγον K τὸν ὁποῖον ὀνομάζομεν συντελεστὴν διανομῆς, ἦτοι:

$$\frac{c_1}{c_2} = K. \text{ (κανὼν τοῦ Nernst).}$$

Αὐξήσις τῆς συγκεντρώσεως τῆς οὐσίας εἰς τὴν μίαν φάσιν συνεπάγεται αὐξήσιν αὐτῆς καὶ εἰς τὴν ἄλλην τοιοῦτοτρόπως, ὥστε τὸ πηλίκον αὐτῶν νὰ μένη σταθερὸν. Κατὰ συνέπειαν δυνάμεθα νὰ ἐκφράσωμεν τὰς συγκεντρώσεις τῶν συστατικῶν εἰς τὰς διαφόρους φάσεις ὡς συναρτήσεις τῶν συγκεντρώσεων τῶν εἰς μίαν μόνον φάσιν, ὅποτε αἱ πρὸς χαρακτηρισμὸν τοῦ συστήματος ἀπαιτούμενα καταστατικὰ ἐξισώσεις λαμβάνουσι τὴν ἀκόλουθον μορφήν:

$$\begin{aligned} F_1(p, T, c_1, c_1', c_1'', \dots) &= 0 \\ \Psi_2(p, T, c_1, c_1', c_1'', \dots) &= 0 \\ \Psi_3(p, T, c_1, c_1', c_1'', \dots) &= 0 \text{ καὶ οὕτω καθ' ἑξῆς.} \end{aligned}$$

Ἡ μετατροπὴ ἐγένετο δι' ἀντικαταστάσεως τῶν συγκεντρώσεων c_2, c_3, c_4, \dots διὰ τῶν πηλίκων $\frac{c_1}{k_1}, \frac{c_1}{k_2}, \frac{c_1}{k_3}, \dots$ ἔνθα k_1, k_2, k_3 εἶναι οἱ συντελεσταὶ κατανομῆς μεταξὺ τῆς ἐξεταζομένης καὶ τῆς πρώτης φάσεως. Διὰ τῆς ἀντικαταστάσεως αὐτῆς αἱ συναρτήσεις F_2, F_3, F_4, \dots μετετρέπησαν εἰς συναρτήσεις $\Psi_2, \Psi_3, \Psi_4, \dots$

Παρατηροῦμεν τώρα, ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν μεταβλητῶν τῶν χαρακτηριζουσῶν τὰς φάσεις ἰσοῦται μὲ τὸν ἀριθμὸν τῶν συγκεντρώσεων c, c', c'' , δηλαδή τὸν ἀριθμὸν τῶν συστατικῶν Σ , ἠὲ μὲν ὑψηλὸν κατὰ δύο μετα-

βλητάς, ἦτοι τὴν πίεσιν p καὶ τὴν θερμοκρασίαν T . ἵνα λύσωμεν ὅμως τὸ σύστημα ἐξισώσεων περιεχουσῶν $\Sigma + 2$ ἀγνώστους ἔχομεν ἀνάγκην $\Sigma + 2$ ἐξισώσεων. Ἐκάστη ἐξίσωσις παριστᾷ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν καὶ μίαν φάσιν. Ἄρα ὁ ἀριθμὸς τῶν φάσεων Φ θὰ ἰσοῦται μὲ τὸν ἀριθμὸν τῶν συστατικῶν ἠὲ μὲν ὑψηλὸν κατὰ δύο, ἦτοι:

$$\Phi = \Sigma + 2$$

ὅταν ὅλαι αἱ μεταβληταὶ προσλάβωσι γνωστὰς τιμὰς, δηλαδή ὅταν δὲν ὑπάρχη οὐδεμία ἐλευθέρη ἐκλογὴ τῶν μεταβλητῶν. Ἐὰν ἡ σειρὰ τῶν ἐξισώσεων μας εἶναι κατὰ μίαν ὀλιγώτεροι τοῦ $\Sigma + 2$, τότε τὸ σύστημα διατηρεῖ μίαν ἀγνοστον, δηλ. ἡ τιμὴ μιᾶς μεταβλητῆς παραμένει ἀκαθόριστος, ὅποτε ἔχομεν ἐλευθέραν ἐκλογὴν ὡς πρὸς τὴν τιμὴν αὐτῆς, ἦτοι ἔχομεν ἓνα βαθμὸν ἐλευθερίας E . Καταλήγομεν οὕτω εἰς τὴν γενικὴν ἐξίσωσιν.

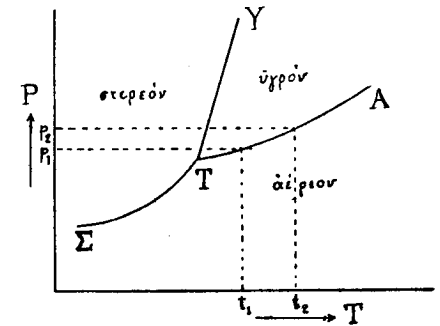
$$\Phi + E = \Sigma + 2,$$

ἣτις εἶναι ὁ κανὼν τῶν φάσεων τοῦ W. Gibbs.

Πρὸς κατανόησιν τῆς πρακτικῆς σημασίας τοῦ κανόνος τοῦ W. Gibbs θεωρήσωμεν πολυφασικὸν σύστημα ἀποτελούμενον ἐξ ἑνὸς μόνου συστατικοῦ, ἔστω π.χ. ὕδατος ὑπὸ διαφόρους ἐξωτερικὰς συνθήκας. Τὸ διάγραμμα 41 παριστᾷ τὰς περιοχὰς πίεσεως καὶ θερμοκρασίας, ἔνθα ὑφίσταται ἐκάστη τῶν τριῶν φάσεων ἢ στερεά, ὑγρὰ καὶ ἀέριος ὡς καὶ τὰς περιοχὰς, ἔνθα δύνανται δύο ἐξ αὐτῶν ἢ καὶ αἱ τρεῖς νὰ συνυπάρξωσι ἐν ἰσορροπίᾳ.

Ὅταν τὸ σύστημα ἔχη πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν ἀνταποκρινομένας εἰς τὸ στερεὸν πεδῖον, τότε ὑπάρχει μία μόνον φάσις, ἢ στερεά. Εἶναι προφανές, ὅτι ὑπάρχει πληθὺς τοιοῦτων σημείων καὶ ὅτι ἡ ἐκλογὴ τῆς πίεσεως καὶ θερμοκρασίας ἐντὸς τῆς ὑπὸ τῆς καμπύλης ΣTY καὶ τοῦ ἄξονος p περιλαμβανομένης περιοχῆς δύναται νὰ γίνῃ τελείως ἐλευθέρως. Τὸ σύστημα ἔχει δύο βαθμοὺς ἐλευθερίας καὶ ὀνομάζεται διμετάβολον. Πράγματι ὁ κανὼν τοῦ Gibbs ἀπαιτεῖ ὅπως μονοφασικὸν σύστημα ἀποτελούμενον ἐξ ἑνὸς μόνου συστατικοῦ ἔχει 2 βαθμοὺς ἐλευθερίας (τύπος 142). Τὸ αὐτὸ ἰσχύει διὰ τὴν ὑγρὰν καὶ διὰ τὴν ἀέριον φάσιν.

Τὰ σύνορα τῶν φασικῶν αὐτῶν πεδίων εἶναι αἱ καμπύλαι TA, TY καὶ $T\Sigma$. Αὗται παριστῶσι τὰς πιέσεις καὶ θερμοκρασίας, ἔνθα δύνανται



Σχ. 41.

νά συνυπάρχωσι δύο φάσεις ἐν ἰσορροπία, ἐπειδὴ τὰ σημεῖα τῶν καμπυλῶν αὐτῶν ἀνήκουσι καὶ εἰς τὰς δύο γεινιαζούσας φάσεις. Παρατηροῦμεν ὅμως τώρα ὅτι μὲ τὴν αὔξησιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν φάσεων ἐπῆλθε ἐλάττωσις τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας. Διότι ὅταν ἐκλέξωμεν τὴν τιμὴν τῆς θερμοκρασίας αὐθαιρέτως δὲν παραμένει πλέον ἐλευθέρω ἐκλογὴ τῆς τιμῆς τῆς πίεσεως. Ἐὰν εὐρισκώμεθα π. χ. ἐπὶ τῆς καμπύλης ΤΑ, ἥτις παριστᾷ τὴν ἐξάρτησιν τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ ὀρίσωμεν ὅπως τὸ διφασικὸν σύστημα ὑγρὸν-ἀέριον ἔχει τὴν θερμοκρασίαν t_1 , τότε καὶ ἡ πίεσις ἀναγκαστικῶς ἔχει τὴν τιμὴν p_1 . Δυνάμεθα μὲν νὰ μεταβάλλωμεν τὴν πίεσιν ἀπὸ τῆς τιμῆς p_1 εἰς τὴν τιμὴν p_2 , ἀλλὰ τότε θὰ μεταβληθῇ καὶ ἡ θερμοκρασία ἀπὸ τῆς τιμῆς t_1 εἰς τὴν t_2 , οὕτως ὥστε νὰ μὴ ἔχωμεν ἐλευθερίαν ἐκλογῆς αὐτῆς. Ὅπως δῆποτε πρέπει νὰ κινηθῶμεν ἐπὶ τῆς καμπύλης ΤΑ, ἐὰν θέλωμεν νὰ διατηρήσωμεν καὶ τὰς δύο φάσεις. Τὸ διφασικὸν σύστημα ἔχει λοιπὸν ἓνα μόνον βαθμὸν ἐλευθερίας, καθόσον δυνάμεθα νὰ ἐκλέξωμεν μίαν μόνον μεταβλητὴν ἐλευθέρως, τὴν πίεσιν ἢ τὴν θερμοκρασίαν καὶ ὀνομάζεται μονομετάβολον. Τὸ οὗτὸ ἰσχύει διὰ τὴν καμπύλην ΤΣ, ἥτις παριστᾷ τὴν ἰσορροπίαν τῆς στερεᾶς μὲ τὴν ἀέριον φάσιν, ὡς καὶ διὰ τὴν καμπύλην ΤΥ τὴν τομὴν τοῦ στερεοῦ καὶ ὑγροῦ πεδίου.

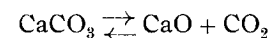
Αἱ τρεῖς καμπύλαι ἰσορροπίας συναντῶνται εἰς τὸ σημεῖον Τ, τὸ ὁποῖον εἶναι κοινὸν σημεῖον καὶ τῶν τριῶν καταστάσεων. Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ δύνανται νὰ συνυπάρχωσι ἡ στερεά, ἡ ὑγρὰ καὶ ἡ ἀέριος φάσις. Τὸ τριφασικὸν ὅμως σύστημα εἶναι ἀμετάβολον, δηλαδὴ δὲν ἔχει οὐδένα βαθμὸν ἐλευθερίας, διότι αἱ μεταβληταὶ αὐτοῦ, θερμοκρασία καὶ πίεσις εἶναι διὰ τοῦ σημείου τῆς τομῆς Τ τῶν τριῶν καμπυλῶν τελείως καθωρισμέναι· δὲν δυνάμεθα νὰ μεταβάλλωμεν οὔτε τὴν πίεσιν οὔτε τὴν θερμοκρασίαν χωρὶς νὰ ἐξαφανισθῇ ἢ μία τῶν τριῶν φάσεων. Αἱ κανονικότητες αὗται εὐρίσκονται ἐν πλήρει συμφωνίᾳ μὲ τὸν κανόνα τοῦ W. Gibbs καὶ παραγόνται ἐκ τῆς ἐξίσωσως (142).

Τὴν καμπύλην ΤΥ τοῦ σχήματος 41 δυνάμεθα ἐπὶ πλέον νὰ ἀντιληφθῶμεν καὶ ὡς καμπύλην παριστῶσαν τὴν ἐξάρτησιν τοῦ σημείου τῆς τήξεως τῆς ἐξεταζομένης οὐσίας ἀπὸ τὴν πίεσιν. Εἰς τὴν δοθεῖσαν παράστασιν παρατηροῦμεν, ὅτι αὔξεις τῆς πίεσεως μετατοπίζει τὸ σημεῖον τήξεως τῆς οὐσίας πρὸς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας. Ἡ φορὰ αὕτη δὲν εἶναι ἡ αὐτὴ γενικῶς δι' ὅλα τὰ σώματα, ἀλλὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν μεταβολὴν τοῦ ὄγκου τὴν ὁποίαν ὑφίσταται τὸ σύστημα κατὰ τὴν μετατροπὴν αὐτοῦ ἀπὸ ὑγρὸν εἰς στερεόν. Ἡ καμπύλη τοῦ ὕδατος π. χ. τὸ ὁποῖον διογκοῦται κατὰ τὴν πῆξιν αὐτοῦ, ἔχει ἀντίθετον κλίσιν δηλοῦσαν, ὅτι δι' αὐξήσεως τῆς πίεσεως ταπεινοῦται τὸ σημεῖον τήξεως αὐτοῦ. Αἱ σχέσεις αὗται διέπονται ὑπὸ τῆς ἀρχῆς τοῦ Le Chatelier τῆς φυγῆς πρὸ τῆς

ἐξωτερικῆς βίας (βλέπε σελ. 62) δι' ἐφαρμογῆς τῆς ὁποίας δύνανται νὰ παραχθῶσι λεπτομερῶς αἱ κατευθύνσεις μετατροπῆς μιᾶς καταστάσεως εἰς ἄλλην, κατὰ τὴν μεταβολὴν τῶν ἐξωτερικῶν συνθηκῶν.

Εἰς περίπτωσιν συστήματος ἀποτελουμένου ἐκ δύο συστατικῶν ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐλευθεριῶν αὐξάνεται κατὰ μίαν μονάδα, ὅταν διατηρήσωμεν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν φάσεων. Τὸ ἀμετάβολον σύστημα π. χ. ἀποτελεῖται εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν οὐχὶ ἐκ τριῶν, ἀλλὰ ἐκ τεσσάρων φάσεων. Τὸ σύστημα $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ ἐμφανίζει εἰς τὸ εὐτηκτον αὐτοῦ σημεῖον, ἔνθα εἶναι ἀμετάβολον, τέσσαρας φάσεις, τὴν τοῦ στερεοῦ NaCl , τοῦ στερεοῦ H_2O , τοῦ ὀρεστοῦ διαλύματος καὶ τὴν ἀέριον περιέχουσαν τοὺς ἀτμοὺς τοῦ ὕδατος.

Ὡς τρίτον παράδειγμα ἀναφέρομεν τὴν ἰσορροπίαν:



Ὁ ἀριθμὸς τῶν συστατικῶν εἶναι δύο, ἥτοι CaO καὶ CO_2 , διότι ἐξ αὐτῶν δύνανται νὰ συντεθῇ καὶ τὸ τρίτον CaCO_3 . Ὁ ἀριθμὸς τῶν φάσεων εἶναι 3, ἥτοι δύο στερεαὶ CaCO_3 καὶ CaO καὶ μία ἀέριος, ἢ τοῦ CO_2 . Ἄρα τὸ σύστημα ἐπιτρέπει τὴν ἐλευθέρω ἐκλογὴν μιᾶς μόνον μεταβλητῆς, ἔστω τῆς θερμοκρασίας. Διὰ τῆς ἐκλογῆς αὐτῆς ὀρίζεται τελείως καὶ ἡ πίεσις p τοῦ συστήματος, ἥτις ἔχει δι' ἐκάστην θερμοκρασίαν χαρακτηριστικὴν τιμὴν. Ἡ ὑπεράνω τοῦ CaCO_3 ἀναπτυσσομένη πίεσις ὀνομάζεται τάσις ἀποσυνθέσεως, καθότι προέρχεται ἐκ τοῦ CO_2 . Τὸ σύστημα εἶναι μονομετάβολον. Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι ὁποσδήποτε καὶ ἂν φέρωμεν τὰ συστατικὰ εἰς ἐπαφήν, τελικῶς, ὅταν τὸ σύστημα ἰσοροπήσῃ, πρέπει νὰ ἐμφανισθῶσι τρεῖς διάφοροι φάσεις.

Ὁ κανὼν τῶν φάσεων ἐπιτρέπει τὸν ἔλεγχον καὶ ἐποπτεῖαν τῶν σχέσεων, αἵτινες παρουσιάζονται κατὰ τὴν ἰσορροπίαν πολυπλόκων πολυφασικῶν συστημάτων, ὡς εἶναι μίγματα ἀλάτων ἐν διαλύσει ἢ τετηκυῖα κατὰστάσει.

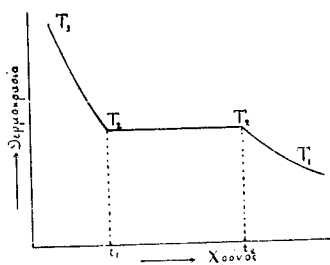
§ 7. Διαγράμματα τήξεως, μεταλλικὰ κράματα, θερμικὴ ἀνάλυσις.

Εἰς τὰ ἑτερογενῆ ἢ πολυφασικὰ συστήματα ἀνήκουσι καὶ τὰ μεταλλικὰ κράματα, αἵτινα λόγῳ τῆς μεγάλης αὐτῶν βιομηχανικῆς σημασίας ἔτυχον εὐροτάτης ἐπιστημονικῆς σπουδῆς. Θὰ περιορισθῶμεν εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῶν σχέσεων, αἵτινες διέπουν τὰς ἰσορροπίας ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως μεταλλικῶν κραμάτων, ἢ καὶ ἐν γένει μιγμάτων, ἀποτελουμένων ἐκ δύο μόνον συστατικῶν.

Ἡ κυριωτέρα μέθοδος ἐρεῦνης τῶν σχέσεων αὐτῶν εἶναι ἡ λεγομένη θερμικὴ ἀνάλυσις, ἥτις συνίσταται εἰς τὴν παρακολούθησιν τῆς ταχύτη-

τος, μεθ' ἧς τὸ τετηκὸς κράμα ψύχεται μέχρι τελείας στερεοποίησης αὐτοῦ.

Εἶδωμεν ἀρχικῶς ποία θὰ εἶναι ἡ καμπύλη ψύξεως ἐνιαίας τινὸς οὐσίας ἢ στοιχείου ἐν τετηκνία καταστάσει ἀπὸ θερμοκρασίας τινὸς T_2 μέχρι τῆς θερμοκρασίας T_1 , ἐνθα τὸ σύστημα ἔχει τελείως στερεοποιηθῆ. Ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ παρακολουθεῖται συνήθως διὰ θερμοηλεκτρικοῦ στοιχείου, οὗτινος τὸ ἐν ἄκρον ἐμβαπτίζεται εἰς τὴν ὑπὸ ἐξέτασιν οὐσίαν, τὸ δὲ ἕτερον ἐντὸς λουτροῦ σταθερᾶς θερμοκρασίας. Ὡς δεικνύει ἡ κλίσις τῆς καμπύλης σχ. 42, ἡ ταχύτης τῆς ψύξεως εἶναι ἀρχικῶς μεγάλη διότι αὕτη, συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Newton, εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν διαφορὰν τῆς θερμοκρασίας τῆς οὐσίας ἀπὸ τὸ περιβάλλον αὐτῆς. Ἐλαττουμένης τῆς διαφορᾶς αὐτῆς ἐλαττοῦται καὶ ἡ ταχύτης τῆς ψύξεως, δηλαδὴ τὸ εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου εἰς τὸ περιβάλλον ἀποδιδόμενον ποσὸν τῆς θερμότητος. Ὄταν ἡ θερμοκρασία φθάσῃ εἰς τὸ σημεῖον T_2 ,



Σχ. 42.

ἐνθα ἐμφανίζεται τὸ πρῶτον στερεὰ φάσις, δηλ. ἐνθα ἀρχίζει ἡ κρυστάλλωσις τῆς οὐσίας, ἡ καμπύλη τῆς ψύξεως ἀλλάζει αἰφνιδίως κλίσιν. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι ἡ ἀπελευθερουμένη λαμπάνουσα θερμότης κρυσταλλώσεως ἀντισταθμίζει τὴν ἀπώλειαν θερμότητος. Προκειμένου περὶ ἐνιαίας χημικῆς ἐνώσεως ἢ στοιχείου, ὅπου ἡ σύνθεσις τῆς ὑγρᾶς φάσεως εἶναι ἡ ἴδια μετὰ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀποκρυσταλλουμένης στερεᾶς φάσεως, ἡ ἀντιστάθμισις τῆς ἀπώλειας τῆς θερμότητος εἶναι τελεία, οὕτως ὥστε ἡ θερμοκρασία τοῦ κρυσταλλουμένου μίγματος παραμένει σταθερά, ἐφ' ὅσον συνυπάρχουσι ὑγρὰ καὶ στερεὰ φάσις. Ὄταν διὰ κρυσταλλώσεως ἡ ὑγρὰ φάσις ἐξαφανισθῆ τελείως (σημεῖον t_2) ἡ ἀπώλεια θερμότητος γίνεται πάλιν αἰσθητὴ καὶ ἡ καμπύλη παύει νὰ εἶναι ὀριζοντία.

Ἡ μορφή τῆς καμπύλης ψύξεως τοῦ σχήματος 42 ἀποτελεῖ οὕτω κριτήριον διὰ τὸ ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως ἐνιαῖον τῆς ξεταζομένης οὐσίας ἢ ἀκριβέστερον, ἀποτελεῖ κριτήριον τῆς ἐνιαίας συνθέσεως τῆς ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως εἰς τὸ σημεῖον τῆς τήξεως αὐτῶν (βλέπε κατωτέρω περιπτώσιν εὐτήκτων).

Αἱ καμπύλαι ψύξεως ἑτερογενῶν συστημάτων ἀποτελουμένων ἐκ δύο συστατικῶν ἔχουσι μορφήν ἐξαρωμένην ἐκ τῆς ἀμοιβαίας διαλυτότητος τῶν στερεῶν συστατικῶν εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, ἐκ τῆς ἱκανότητος αὐτῶν νὰ σχηματίζωσι μικτοὺς κρυστάλλους, καὶ ἐξ ἄλλων παραγόντων. Διακρίνομεν τὰς ἑξῆς γυριωτέρας περιπτώσεις:

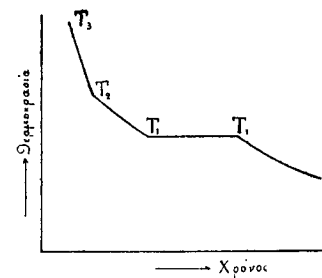
1. Τὰ δύο συστατικὰ δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ σχηματίσωσιν μικτοὺς κρυστάλλους ὡς π. χ. τὰ ζεύγη $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{NaCl}$ καὶ $\text{Pb}-\text{Sb}$. Μικτοὺς κρυστάλλους σχηματίζουν δύο ἄλατα ἢ μέταλλα τότε μόνον, ὅταν τὸ ἐν στοιχεῖον εἶναι εἰς θέσιν νὰ ἀντικαταστήσῃ τὸ ἕτερον εἰς τὸ κρυσταλλικὸν αὐτοῦ πλέγμα, καὶ τοῦτο συμβαίνει ὅταν τὰ στοιχεῖα πληροῦσι ὄρισμένους ὄρους π. χ. ὅταν ἔχωσι περίπου τὰς αὐτὰς σταθερὰς τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν $\text{LiCl}-\text{KCl}$ αἱ σταθεραὶ ἔχουσι τὰς τιμὰς 5,14 καὶ 6,26 Å, διαφερούσας τόσον πολὺ, ὥστε νὰ μὴ δύναται τὸ Li νὰ ἀντικαταστήσῃ τὸ K εἰς τὸ κρυσταλλικὸν τοῦ πλέγμα. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὰ δύο ἄλλα ζεύγη $\text{Pb}-\text{Sb}$ καὶ $\text{KCl}-\text{NaCl}$.

Ἐὰν ὑποβάλλωμεν τὸ τετηκὸς μίγμα δύο τοιοῦτων συστατικῶν εἰς ψύξιν, θὰ παρατηρήσωμεν (σχ. 43), ὅτι ἡ καμπύλη ψύξεως αὐτοῦ ἀλλάζει ἀποτόμως κλίσιν εἰς τινα θερμοκρασίαν T_2 , κατόπιν εἰς ἄλλην θερμοκρασίαν T_1 ἀλλάζει πάλιν διεύθυνσιν καὶ βαίνει παραλλήλως πρὸς τὸν ἄξονα τοῦ χρόνου, δηλαδὴ ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ παραμένει σταθερά, ἵνα πάλιν, μετὰ πάροδον χρονικοῦ τινος διαστήματος, ἀρχίσῃ νὰ ἐλαττοῦται μέχρις ἐξισώσεως τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ μετὰ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος.

Τὸ σημεῖον T_2 ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν θερμοκρασίαν εἰς τὴν ὁποίαν ἐμφανίζεται τὸ πρῶτον στερεὰ φάσις, ἣτις εἰς τὴν θεωρουμένην περίπτωσιν συνίσταται ἐκ τοῦ ἐνὸς μόνον καθαρῶ συστατικοῦ.

Ποῖον τῶν δύο συστατικῶν κρυσταλλοῦται ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀρχικῆς συνθέσεως τοῦ κράματος καὶ ἐκ τῆς σχετικῆς διαλυτότητος τῶν συστατικῶν εἰς τὸ τετηκὸς μίγμα.

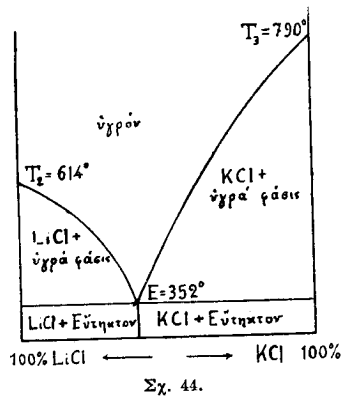
Ἐπειδὴ ὅμως διὰ τῆς ἀποβολῆς ἐνὸς μέρους τοῦ ἐνὸς συστατικοῦ ἢ ὑγρὰ φάσις ἀποκτᾷ μεγαλύτεραν συγκέντρωσιν ὡς πρὸς τὸ ἕτερον συστατικόν, ἡ θερμοκρασία τοῦ σημείου τήξεως τοῦ μίγματος πίπτει. Εἰς τὴν χαμηλοτέραν ὅμως θερμοκρασίαν ἡ διαλυτότης γίνεται ἀκόμη μικροτέρα, ὥστε νὰ ἐπέρχεται νέα κρυστάλλωσις τοῦ ἐνὸς συστατικοῦ. Οὕτω βαίνομεν ἐπὶ τῆς καμπύλης $T_2 T_1$, μέχρις ὅτου ἡ ὑγρὰ φάσις κορεσθῆ καὶ ὡς πρὸς τὸ ἕτερον συστατικόν. Τότε κρυσταλλοῦνται καὶ τὰ δύο συστατικὰ ταυτοχρόνως ἐν τῇ αὐτῇ ἀναλογίᾳ ἐν τῇ ὁποίᾳ εὐρίσκονται εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν. Τὸ σημεῖον τοῦτο εἶναι τὸ σημεῖον T_1 , ὅπου ἡ καμπύλη γίνεται ὀριζοντία. Ἡ θερμοκρασία τοῦ μίγματος παραμένει σταθερὰ μέχρις ὅτου στερεοποιηθῆ ὁλόκληρος ἡ μᾶζα, διότι ἡ σύνθεσις τῆς στερεᾶς καὶ ὑγρᾶς φάσεως εἶναι ἡ αὐτή. Τὸ μίγμα αὐτὸ ὀνομάζεται εὐτήκτων, διότι εἶναι



Σχ. 43.

ή χαμηλότερα δυνατή θερμοκρασία τήξεως την οποίαν δυνάμεθα να επιτύχωμεν διὰ ἀναμίξεως τῶν δύο συστατικῶν.

Ἡ καμπύλη ψύξεως τοῦ εὐτήκτου εἶναι κατ' ἀκολουθίαν ἡ αὐτὴ μετὰ τὴν καμπύλην ψύξεως μιᾶς καθαρᾶς χημικῆς ἐνώσεως. Ὅτι ὅμως δὲν πρόκειται περὶ χημικῆς τινος ἐνώσεως μεταξὺ τῶν δύο συστατικῶν πείθει τὸ γεγονός, ὅτι ἡ σύνθεσις τοῦ εὐτήκτου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἐξωτερικὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν καὶ ὅτι ἡ μικροσκοπικὴ ἐξέτασις αὐτοῦ προδίδει τὸν διφασικὸν αὐτοῦ χαρακτήρα. Τὸ εὐτήκτον ἀποτελεῖται ἀπὸ διαδοχικὰς μικροσκοπικὰς στοιβάδας τῶν δύο καθαρῶν συστατικῶν. Ἡ παρατήρησις αὕτη προδίδει καὶ τὸν μηχανισμόν τοῦ σχηματισμοῦ του κατὰ τὴν ψύξιν. Ἀρχικῶς κρυσταλλοῦται τὸ συστατικὸν Α, ὁπότε ἡ ὑγρὰ φάσις γίνεται ὑπέρχορος ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν Β, τὸ ὁποῖον ἀναγκάζεται



Σχ. 44.

οὕτω νὰ κρυσταλλωθῇ. Διὰ τῆς ἀποχωρήσεως ὁμως αὐτοῦ ἡ ὑγρὰ φάσις γίνεται πάλιν ὑπέρχορος ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν Α, ὅπερ κρυσταλλοῦται ἐκ νέου καὶ οὕτω καθ' ἐξῆς. Αἱ κρυσταλλώσεις τῶν δύο καθαρῶν συστατικῶν διαδέχονται ἀλλήλας εἰς λίαν μικρὰ χρονικὰ διαστήματα, ὥστε νὰ προκύψουν αἱ στρώσεις τοῦ εὐτήκτου.

Τὸ σχῆμα 44 παριστᾷ τὴν ἐξάρτησιν τοῦ σημείου τήξεως τοῦ ζεύγους LiCl - KCl ἀπὸ τὴν ἑκατοστιαίαν σύνθεσιν αὐτοῦ. Ἐξ αὐτοῦ ἐμφαίνεται σαφῶς, ὅτι διὰ συνθέσεις εὐρισκομένας εἰς τὴν ἀριστερὰν

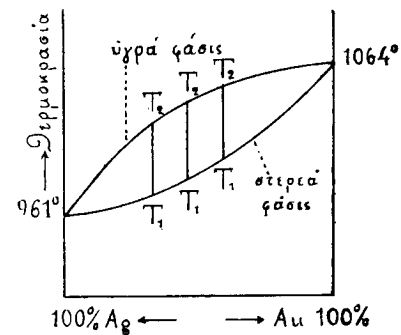
πλευρὰν τοῦ εὐτήκτου ἀποχωρίζεται ἐκ τῆς ὑγρᾶς φάσεως διὰ κρυσταλλώσεως LiCl, διὰ δὲ συνθέσεις δεξιὰ αὐτοῦ τὸ KCl. Καὶ αἱ δύο πλευραὶ τείνουν νὰ λάβωσι τὴν σύνθεσιν τοῦ εὐτήκτου Ε ἔχοντος τὸ χαμηλότερον σημεῖον τήξεως ὅλων τῶν μιγμάτων ἐκ LiCl καὶ KCl.

Εἰς τὸ σχῆμα εἶναι ἐπίσης ἀναγεγραμμένα τὰ πεδία ὑπάρξεως τῶν διαφόρων φάσεων.

2. Ὁ δευτέρος τύπος ἑτερογενοῦς συστήματος ἀποτελουμένου ἐκ δύο μόνον συστατικῶν συναντᾶται εἰς τὰς περιπτώσεις, ἔνθα ταῦτα εἶναι εἰς θέσιν νὰ σχηματίσωσι συνεχῆ σειρὰν μικτῶν κρυστάλλων ὡς π.χ. τὰ ζεύγη Ag - Au, AgCl - NaCl, Au - Cu, KCl - NaCl. Αἱ ἐμφανιζόμεναι καμπύλαι τοῦ σημείου τήξεως τῶν μιγμάτων αὐτῶν συναρτῆσει τῆς συνθέσεως παρουσιάζουσι δύο διαφόρους μορφάς.

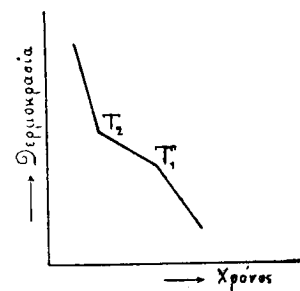
Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν αἱ καμπύλαι δὲν διέρχονται διὰ μεγίστου ἢ ἐλαχίστου, ἀλλὰ συνδέουσι ἀπ' εὐθείας τὰ σημεῖα τήξεως τῶν καθαρῶν συστατικῶν. Τὸ σχῆμα 45 δεικνύει τὸ διάγραμμα τήξεως τοῦ συστήματος

Ag - Au, τοῦτέστιν τὴν ἐξάρτησιν τοῦ σημείου τῆς τήξεως τῶν κραμάτων ἀπὸ τὴν σύνθεσιν αὐτῶν. Παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ ὑγρὰ φάσις ἔχει διάφορον σύνθεσιν ἀπὸ τὴν στερεάν, μεθ' ἧς εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπῇ. Ἐπὶ τῆς διαφορᾶς αὐτῆς τῆς συνθέσεως στηριζόμενοι, δυνάμεθα διὰ κλασματικῆς κρυσταλλώσεως, κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὴν κλασματικὴν ἀπόσταξιν, νὰ ἀποχωρίσωμεν τὰ δύο συστατικά. Ὅτι κράμα τι ἀνήκει εἰς τὸν ἀναφερόμενον τύπον ἀνιχνεύεται διὰ τῆς θερμοκτικῆς ἀναλύσεως.



Σχ. 45.

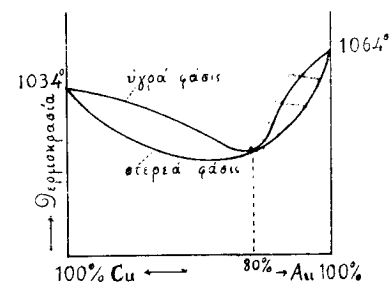
Ἡ καμπύλη τῆς ψύξεως τοῦ τύπου αὐτοῦ (σχῆμ. 46), παρουσιάζει εἰς τὴν στιγμὴν, καθ' ἣν ἄρχεται ἡ



Σχ. 46.

κρυστάλλωσις ἀπτόμοι ἀλλαγὴν διευθύνσεως, δεικνύουσαν ἐλάττωσιν τῆς ταχύτητος ψύξεως (θερμοκρασία T₂). Τὴν νέαν κλίσιν διατηρεῖ ἡ καμπύλη, ἐφ' ὅσον ὑπάρχει ὑγρὰ φάσις. Ἀμα τῇ στερεοποιήσει αὐτῆς ἡ κλίσις τῆς μεταβάλλεται ἐκ νέου εἰς τρόπον δεικνύοντα ταχυτέραν ἀπώλειαν θερμότητος (θερμοκρασία T₁). Ἐὰν καταγράψωμεν τὸ διάστημα τῆς θερμοκρασίας, ὅπερ μεσολαμβάνει ἀπὸ τῆς ἀρχῆς τῆς κρυσταλλώσεως μέχρι τέλους αὐτῆς (T₂ → T₁) διὰ

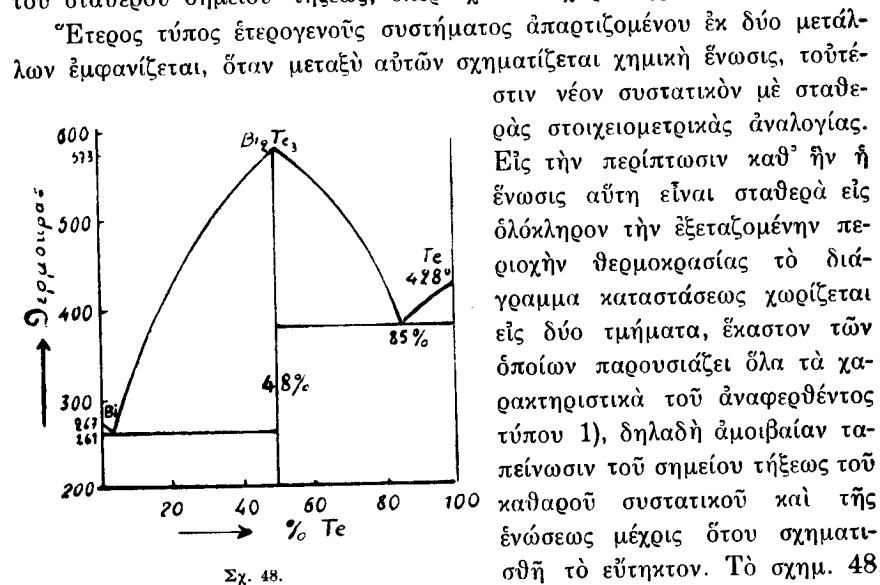
κράματα διαφόρου συνθέσεως, θὰ κατασκευάσωμεν τὸ διάγραμμα τήξεως τοῦ συστήματος αὐτοῦ. Καὶ τὸ μὲν σύνολον τῶν σημείων θερμοκρασίας, ἔνθα ἤρchiσε ἡ κρυστάλλωσις τῶν κραμάτων ἀπαρτίζει τὴν καμπύλην τῆς ὑγρᾶς φάσεως, τὸ δὲ σύνολον τῶν σημείων θερμοκρασίας ἔνθα ἡ κρυστάλλωσις ἐγένετο τελεία σχηματίζει τὴν καμπύλην τῆς στερεᾶς φάσεως.



Σχ. 47.

Εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν, ἧτις δύναται νὰ ἐμφανισθῇ εἰς συστήματα συστατικῶν σχηματίζοντων μικτοκρυστάλλους, αἱ καμπύλαι τῶν σημείων τήξεως συναρτῆσει τῆς συνθέσεως διέρχονται δι' ἐνὸς ἐλαχίστου,

ὅπερ εἶναι καὶ κοινὸν σημεῖον τῆς καμπύλης τῆς ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως. Σχ. 47 παριστᾷ τὸ διάγραμμα τήξεως κραμάτων χαλκοῦ καὶ χρυσοῦ. Εἶναι ἄνευ ἄλλης ἐξηγήσεως προφανές, ὅτι ἡ περίπτωσις αὕτη ἔχει ὁμοιότητα μὲ τὸ σύστημα $CS_2 - CH_3COCH_3$, ὅπερ σχηματίζει σταθερῶς ζέον μίγμα. Κατ' ἀναλογίαν κράμα Cu καὶ Au , περιέχον 80% Au ἔχει σταθερὸν σημεῖον τήξεως, δηλαδὴ ἀπὸ τῆς στιγμῆς ὅπου ἀρχίζει ἡ κρυστάλλωσις μέχρι τελείας στερεοποιήσεως αὐτοῦ ἡ θερμοκρασία τοῦ συστήματος παραμένει σταθερά. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ κλασματικὴ κρυστάλλωσις φέρει οὐχὶ πρὸς τὰ καθαρὰ συστατικά A καὶ B , ἀλλὰ πρὸς τὸ κράμα τοῦ σταθεροῦ σημείου τήξεως, ὅπερ ἔχει τὸν χαρακτήρα ἑνὸς εὐτήκτου.



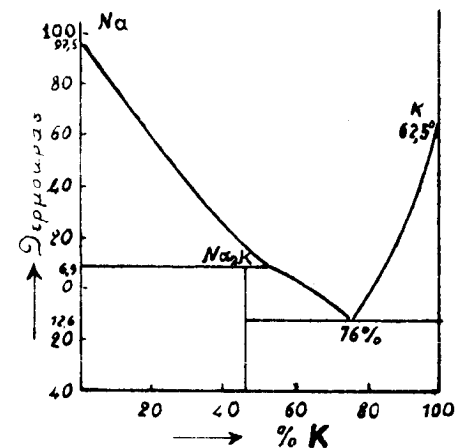
Σχ. 48.

γραμμά τοῦ ζεύγους $Te - Bi$. Ἡ ἔνωσις $Te_3 Bi_2$ σχηματίζει ἀφ' ἑνὸς μὲν μετὰ τοῦ καθαρῶ Te , ἀφ' ἑτέρου δὲ μετὰ τοῦ καθαρῶ Bi εὐτήκτα εὐρισκόμενα εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Ἐκαστον ἐξ αὐτῶν παριστᾷ ὅμως τὴν χαμηλοτέραν δυνατὴν θερμοκρασίαν, ἥτις δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ δι' ἀναμίξεως τῶν συστατικῶν $Bi - Te_3 Bi_2$ καὶ $Te_3 Bi_2 - Te$.

Ὅταν ἡ σχηματιζομένη ἔνωσις εἶναι ἀσταθῆς καὶ ὑπάρχει μόνον εἰς περιορισμένην περιοχὴν θερμοκρασίας, ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ζεύγους $K - Na$, τότε ἐμφανίζεται ἓν μόνον εὐτήκτον ἀποτελούμενον ἐκ τῆς ἑνώσεως Na_2K καὶ τοῦ καλίου. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 6,9° παρουσιάζεται ἀπότομος μεταβολὴ τῆς πορείας τῆς καμπύλης, ἐνδεικτικῶν τῆς ἀποσυνθέσεως τῆς ἑνώσεως Na_2K εἰς τὰ συστατικά αὐτῆς (βλέπε σχῆμα 49).

Τὰ ἀναφεροθέντα διαγράμματα πραγματεύονται τὰς κυριώτερας καὶ ἀπλουστεράς περιπτώσεις μεταλλικῶν κραμάτων ἢ συμπεριφορὰ τῶν ὁποίων δύναται νὰ εἶναι λίαν πολύπλοκος, ὡς εἶναι γνωστὸν ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ συστήματος $Fe - C$.

Ἡ γνώσις τοῦ διαγράμματος καταστάσεως $Fe - C$ εἶναι ἀπαραίτητος διὰ τὴν κατανόησιν καὶ παρακολούθησιν τῶν φαινομένων τῆς ὑψηκαμίνου καὶ ἐν γένει τῆς παρασκευῆς καὶ κατεργασίας τοῦ σιδήρου. Ἡ περιγραφή ὅμως αὐτοῦ εἰς τὸ παρὸν βιβλίον δὲν θὰ εἶχε πρακτικὸν τινα σκοπὸν (τοῦλάχιστον μέχρι σήμερον) διὰ τὸν ἐν Ἑλλάδι χημικόν. Θὰ ἀρκεσθῶμεν εἰς τὸ νὰ ἀναφέρωμεν, ὅτι ἡ πολύπλοκος κατασκευὴ τοῦ καταστατικῶν διαγράμματος $Fe - C$ προέρχεται ἀφ' ἑνὸς μὲν ἐκ



Σχ. 49.

τῶν χημικῶν ἑνώσεων μεταξύ ἄνθρακος καὶ σιδήρου, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐκ τῶν πολλῶν ἀλλοτροπικῶν μεταβολῶν αἱ ὑφίστανται αἱ στερεαὶ φάσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Δ'.

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

§ 1. Αἱ ἀποκλίσεις ἀπὸ τοὺς νόμους τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως. Ἠλεκτρολύται.

Ἐνῶ αἱ περισσότεροι τῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν, ὡς τὸ καλαμοζάχαρον, ἢ γλυκερίνη κτλ., διαλυόμεναι εἰς διαλύτας ὑπακούουν εἰς τοὺς ἀναπτυχθέντας νόμους τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως, συμπεριφερόμεναι ὡς ἰδανικὰ ἀέρια τὰ ὁποῖα κατέχουσι τὸν ὑπὸ τοῦ διαλύτου ὀριζόμενον ὄγκον, διὰ τινος κατηγορίας ἑνώσεων, ἀνηκουσῶν κυρίως εἰς τὴν «ἀνόργανον χημείαν» παρετηρήθησαν σοβαραὶ ἀποκλίσεις ἀπὸ τοὺς νόμους αὐτούς. Ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις διαλυμάτων τῶν ἑνώσεων αὐτῶν εἶναι κατὰ πολὺν μεγαλυτέρα τῆς πίεσεως τὴν ὁποῖαν θὰ ἔπρεπε νὰ ἀναμείνη τις ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ στοιχειομετρικοῦ τῶν μοριακοῦ βάρους. Κατ' ἀναλογίαν αἱ ἀνυψώσεις

των σημείων ζέσεως, ἃς ὑφίστανται δι' αὐτῶν οἱ διαλύται εἶναι μεγαλύτεραι τῶν ἀναμενομένων καὶ τὸ αὐτὸ συμβαίνει μὲ ὅλας τὰς λοιπὰς φυσικὰς ἐκδηλώσεις τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως, ὡς εἶναι ἡ τάσις ἀτμῶν, τὸ σημεῖον τήξεως κ.τ.λ. Ἡ ταξινόμησις τῶν οὐσιῶν αὐτῶν κατέδειξεν ὅτι αὐταὶ ἀνήκουσι πάντοτε εἰς τὴν τάξιν τῶν ἀλάτων, τῶν ὀξέων καὶ τῶν βάσεων. Αἱ ὠσμωτικαὶ πίεσεις ἀλάτων, ἀποτελουμένων ἐκ δύο μονοσθενῶν στοιχείων, ὡς τὸ NaCl, KBr, LiF κ.τ.λ. εὐρέθησαν σχεδὸν διπλάσιαι, ἐνώσεων ἀποτελουμένων ἐκ δύο μονοσθενῶν καὶ ἐνὸς δισθενῶς στοιχείου, ὡς τὸ BaCl₂, σχεδὸν τριπλάσιαι, ἐνῶ ἀλάτων ἀποτελουμένων ἐκ δύο δισθενῶν στοιχείων πάλιν διπλάσιαι τῶν ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ὠσμωτικῶν νόμων καὶ τοῦ στοιχειομετρικοῦ μοριακοῦ αὐτῶν βάρους ὑπολογιζομένων.

Παραλλήλως πρὸς τὸ φαινόμενον τοῦτο παρατηρήθη, ὅτι ἅπασαι αἱ οὐσίαι αὐταὶ διαλυόμεναι εἰς διαλύτας μεγάλης διελεκτρικῆς σταθεραῖς, ὡς εἶναι τὸ ὕδωρ, ἡ ἀλκοόλη, ἐπιτρέπουν τὴν διόδον τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος τὸ ὁποῖον ἀποσυνθέτει αὐτὰς εἰς τὰ συστατικά των. Αἱ ἐνώσεις αὐταὶ ὀνομάσθησαν ἠλεκτρολύται.

Τὰ φαινόμενα ταῦτα κατῳρίωσε νὰ συνοψίσῃ ὁ Arrhenius εἰς μίαν ἐνιαίαν θεωρίαν διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι οἱ ἠλεκτρολύται, δηλ. τὰ ἄλατα, τὰ ὀξέα καὶ αἱ βάσεις, ἐν διαλύσει εὐρισκόμενα ἔχουσι ὑποστῆ διάσπασιν εἰς δύο ἢ περισσότερα συστατικά, φέροντα ἠλεκτρικὸν φορτίον. Τὰ ἄτομα ἢ αἱ ὁμάδες ἀτόμων μὲ ἠλεκτρικὸν φορτίον ὀνομάσθησαν ἰόντα καὶ δὴ κατιόντα τὰ θετικῶς φορτισμένα, ὡς ὀδεύοντα κατὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν πρὸς τὴν κάθοδον καὶ ἀνιόντα τὰ ἀρνητικῶς φορτισμένα ὡς ὀδεύοντα πρὸς τὴν ἄνοδον.

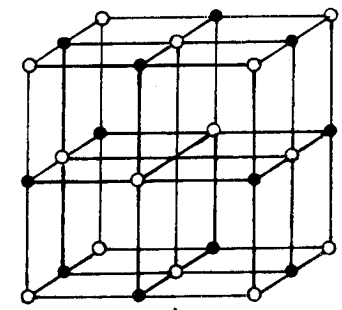
Ἡ θεωρία τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τοῦ S. Arrhenius ἔτυχεν ἀρχικῶς μεγάλης ἀντιδράσεως, διότι κατὰ τὴν ἀντίληψιν τῶν τότε χημικῶν ἀντιτίθετο εἰς ὠρισμένα χημικὰ δεδομένα. Τὸ NaCl ἔπρεπε, διασπώμενον εἰς τὰ συστατικά του Na καὶ Cl, νὰ ἀντιδράσῃ πάραυτα μετὰ τοῦ ὕδατος, διότι καὶ τὸ Na καὶ τὸ Cl ἔχουσι μεγάλην χημικὴν συγγένειαν πρὸς αὐτό. Ἐναντι αὐτοῦ ὅμως πρέπει νὰ ἀντιταχθῇ, ὅτι τὰ ἐν διαστάσει σωματῖα δὲν εἶναι μεταλλικὸν νάτριον καὶ ἀτομικὸν χλώριον, ἅτινα προφανῶς θὰ ἀντέδρων μετὰ τοῦ ὕδατος, ἀλλὰ ἠλεκτρικῶς πεφορτισμένα ἄτομα τὰ ὁποῖα, ὡς σήμερον θέλομεν εἶπει, ἔχουσι κορέσει ἤδη τὴν χημικὴν αὐτῶν συγγένειαν.

Ἡ θεωρία τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως, γενικῶς πλέον γενομένη ἀποδεκτὴ, βασίζεται ἐπὶ τῶν ἐξῆς γεγονότων:

1. Ὅλαι αἱ ἀναλυτικαὶ ἀντιδράσεις τῶν ἠλεκτρολυτῶν εἰς διαλύματα δεικνύουσι, ὅτι τὰ δύο στοιχεῖα ἐξ ὧν οὗτοι ἀπαρτίζονται, τὸ μέταλλον καὶ τὸ ἀλογονοῦχον, εἶναι τελείως ἀνεξάρτητα ἀλλήλων. Οὕτω αἱ ἀντιδράσεις τοῦ χλωρίου ἐν διαλύσει εἶναι πάντοτε αἱ αὐταὶ μὲ ὀτιδήποτε

μέταλλον καὶ ἐὰν τὸ χλώριον εἶναι συνδεδεμένον. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὰς βάσεις καὶ τὰ ὀξέα διὰ τὰ ὁποῖα κοινὸν χαρακτηριστικὸν εἶναι ἀφ' ἐνὸς μὲν ἢ OH ὁμάς, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὸ H εἰς τὰ ὁποῖα ἀποδίδομεν τὰς ἀλκαλικὰς καὶ ὀξίνους ιδιότητας αὐτῶν. Πρέπει λοιπὸν νὰ παραδεχθῶμεν ὅτι τὰ ὀξέα καὶ αἱ βάσεις ἔχουσι ἐν διαλύσει ὡς σταθερὸν συστατικὸν τὸ H⁺ καὶ τὸ OH⁻ εἰς κατάστασιν τελείως ἀνεξάρτητον ἀπὸ τὸ ὑπόλοιπον μόριον.

2. Ἡ κρυσταλλογραφικὴ ἔρευνα ἀλάτων ὡς τοῦ KCl, Na₂SO₄ κ.τ.λ. διὰ τῶν ἀκτίνων Röntgen ἀπέδειξε, ὅτι τὰ κέντρα τῆς περιθλάσεως τῶν ἀκτίνων εἶναι ἠλεκτρικῶς πεφορτισμένα σωματῖα. Τὰ σωματῖα ταῦτα δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ τὰ ἰόντα τὰ ὁποῖα ἀπαντῶμεν εἰς διαλύματα. Συνεπῶς πρέπει νὰ φαντασθῶμεν ὅτι οἱ κρυσταλλοὶ ἀποτελοῦνται ἐκ δύο συνδυασμένων πλεγμάτων, τὸ τοῦ κατιόντος καὶ τοῦ ἀνιόντος ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 49β διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ NaCl.



● = Na⁺, ○ = Cl⁻

Σχ. 49β.

Κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ ἑτεροπολικοῦ αὐτοῦ πλέγματος τὰ μόρια τοῦ διαλύτου περιεβάλλονται μετὰ τῶν ἰόντων καὶ ἀποχωρίζουσι αὐτά. Τὸ πρὸς τοῦτο ἀπαιτούμενον ποσὸν ἐνεργείας καλύπτεται μερικῶς ἐκ τοῦ ποσοῦ τῆς θερμότητος, ὅπερ ἀπελευθεροῦται διὰ τοῦ προσανατολισμοῦ τῶν μορίων τοῦ διαλύτου, ἅτινα συνήθως εἶναι δίπολα, εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίον τὸ περιβάλλον τὰ ἰόντα καὶ μερικῶς ἐκ τῆς θερμότητος ἥτις ἐλευθεροῦται διὰ τῆς προσκολλήσεως αὐτῶν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν ἰόντων. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀνομάζεται ἐφυδάτωσις καὶ ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν κατανόησιν τῆς καταστάσεως τῶν ἠλεκτρολυτῶν ἐν διαλύσει ὡς καὶ τῶν λυοφίλων κolloειδῶν. Ἡ θερμότης διαλύσεως στερεοῦ τινος ἠλεκτρολύτου θέλει εἶναι θετικὴ μὲν ἐὰν ἡ θερμότης ἐφυδατώσεως εἶναι μεγαλύτερα τῆς ἐνεργείας τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος (βλέπε σελ. 11), ἀρνητικὴ δὲ ἐὰν ἡ ἐνεργεια πρὸς ἀποχωρισμὸν τῶν ἰόντων ὑπερβάλῃ τὴν τῆς ἐφυδατώσεως.

Ἐν πάσῃ περιπτώσει τὰ τελικῶς ἐμφανιζόμενα ἢ ἐξαφανιζόμενα ποσὰ ἐνεργείας εἶναι πολὺ μικρότερα ἐκείνων τὰ ὁποῖα θὰ ἀνέμενε τις, ἐὰν κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ ἁλατος ἐπήρχετο σχηματισμὸς τῶν ἰόντων ἐκ τῶν οὐδετέρων ἀτόμων. Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνομεν, ὅτι τὰ ἰόντα πρέπει νὰ προϋπάρχωσι εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα καὶ τοῦτο εὐρίσκεται ἐν πλήρει συμφωνίᾳ μὲ τὰ ἀποτελέσματα τῆς κρυσταλλογραφικῆς ἐρεῦνης.

3. Πλεῖστοι φυσικαὶ σταθεραὶ τῶν ἠλεκτρολυτῶν ἐν διαλύσει, ὡς ὁ δείκτης διαθλάσεως, τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως (χρῶμα τῶν ἰόντων) εἶναι ὑπολογίσιμοι ἀθροιστικῶς ἐκ δύο τιμῶν, τῆς τοῦ κατιόντος καὶ τῆς τοῦ ἀνιόντος. Τὸ χρῶμα τοῦ CrO_4^{2-} π. χ. εἶναι πάντοτε τὸ αὐτό, ἀνεξαρτήτως τῆς φύσεως τοῦ κατιόντος μετὰ τοῦ ὁποίου συνυπάρχει ἐν διαλύσει. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὴν ταχύτητα διαχύσεως τῶν ἰόντων. Εὐρίσκομεν π. χ. τὴν αὐτὴν ταχύτητα ἐξαπλώσεως τοῦ ἰόντος τοῦ χλωρίου, εἴτε τοῦτο εὐρίσκεται εἰς τὸ διάλυμα ὡς χλωριοῦχον κάλιον, εἴτε ὡς χλωριοῦχον νάτριον, εἴτε ἐν γένει ὡς χλωρίδιον οἰουδήποτε ἄλλου μετάλλου.

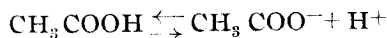
§ 2. Ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης τῶν ἠλεκτρολυτῶν. Ὁ νόμος ἀραιώσεως τοῦ W. Ostwald.

Ἡ θεωρία τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διασπάσεως ἔλαβεν ἰσχυρὰν προώθησιν διὰ τῶν ἐργασιῶν τοῦ W. Ostwald, ὅστις ἐφήρμωσε εἰς αὐτὴν τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν.

Παρατηρήθη, ὅτι οἱ ἠλεκτρολύται κατατάσσονται εἰς δύο κατηγορίας συμφώνως πρὸς τὴν ὠσμωτικὴν αὐτῶν συμπεριφορὰν. Εἰς τὴν μίαν κατηγορίαν ἀνήκουσιν οἱ ὀνομαζόμενοι ἰσχυροὶ ἠλεκτρολύται, τοῦτέστι τὰ ἅλατα καὶ τὰ περισσότερα τῶν ἀνοργάνων ὀξέων καὶ βάσεων, εἰς δὲ τὴν δευτέραν οἱ ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύται, δηλαδὴ τὰ περισσότερα ὀργανικὰ ὀξέα καὶ αἱ ὀργανικαὶ βάσεις.

Οἱ ἰσχυροὶ ἠλεκτρολύται δεικνύουσι ὠσμωτικὰς πιέσεις καὶ τὰς ἐξ αὐτῶν προκυπούσας ἀλλοιώσεις τῶν σταθερῶν τοῦ διαλύτου εἰς βαθμὸν προδίδοντα, ὅτι ἡ διάσπασις αὐτῶν εἰς τὰ ἰόντα εἶναι σχεδὸν τελεία. Ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις κανονικοῦ διαλύματος NaCl εἶναι σχεδὸν ἴση πρὸς τὸ διπλάσιον τῆς ὑπολογιζομένης ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ μοριακοῦ αὐτοῦ βάρους, ἐνδεικτικὸν μιᾶς σχεδὸν τελείας διασπάσεως τοῦ NaCl εἰς Na^+ καὶ Cl^- . Τὸ μοριακὸν βᾶρος τῶν ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν ἐλάχιστα μεταβάλλεται μετὰ τὴν ἀραίωσιν. Οἱ ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύται τοῖναντίον παρουσιάζουσι μοριακὰ βάρη, ἅτινα ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν, εἰς τὴν ὁποίαν ταῦτα εὐρίσκονται. Προϊούσης τῆς ἀραιώσεως τὸ μοριακὸν βᾶρος ἐλαττοῦται καὶ τείνει ἀσυμπτότως πρὸς τὸ μοριακὸν βᾶρος, ὅπερ θὰ εἶχε ἡ οὐσία ἐὰν εὐρίσκετο ἐν τελείᾳ διαστάσει.

Ὁ W. Ostwald ἠρμήνευσε τὴν συμπεριφορὰν αὐτὴν τῶν ἀσθενῶν ἠλεκτρολυτῶν διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι εἰς ἐκάστην συγκέντρωσιν ὑπάρχει μία κατάστασις ἰσορροπίας μεταξὺ ἀδιαστάτων μορίων καὶ ἰόντων, τὴν ὁποίαν θὰ χαρακτηρίσωμεν διὰ τοῦ παραδείγματος τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος ὡς ἑξῆς:



Διὰ προσθήκης ὕδατος αὐξάνει ἡ ποσότης τῶν ὀξικῶν ἀνιόντων καὶ τῶν ἰόντων τοῦ ὕδρογόνου, αὐξανόμενου τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως α (βλέπε ὄρισμὸν σελ. 29). Ἐφαρμόζοντες εἰς τὴν ἠλεκτρολυτικὴν αὐτὴν ἰσορροπία τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, ἐπιτυγχάνομεν τὴν συσχέτισιν τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως μετὰ τὴν σταθερὰν τῆς διαστάσεως K , ἣτις ὀνομάσθη ὑπὸ τοῦ Ostwald, διὰ τὴν περίπτωσιν ὀξέων καὶ βάσεων, σταθερὰ χημικῆς συγγενείας, διότι ἐκφράζει, ὡς θέλομεν εἶδει, τὴν ἰσχὺν αὐτῶν.

Ἐὰν χαρακτηρίσωμεν μὲ α τὸν βαθμὸν τῆς διαστάσεως, ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀδιαστάτων μορίων εἰς τὴν θέσιν τῆς ἠλεκτρολυτικῆς ἰσορροπίας θὰ εἶναι $\frac{1-\alpha}{v}$, δεδομένου ὅτι διελύσαμεν 1 γραμμομόριον εἰς τὸν ὄγκον v . Ἡ συγκέντρωσις τῶν ὀξικῶν ἀνιόντων θὰ εἶναι $\frac{\alpha}{v}$ τῶν δὲ ἰόντων ὕδρογόνου ἐπίσης $\frac{\alpha}{v}$. Ἄρα ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν θὰ ἔχη τὴν μορφήν:

$$\frac{\frac{\alpha}{v} \cdot \frac{\alpha}{v}}{1-\alpha} = K$$

καὶ ἐξ αὐτοῦ

$$\frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} = K \quad (143)$$

Ἡ ἐξίσωσις (143) παριστᾷ τὸν νόμον ἀραιώσεως τοῦ W. Ostwald.

Ἡ διερεύνησις αὐτοῦ, ὡς καὶ ὁ πειραματικὸς του ἔλεγχος, δεικνύει, ὅτι ὁ μὲν βαθμὸς διαστάσεως μεταβάλλεται αὐξανόμενης τῆς ἀραιώσεως καὶ τείνει δι' ἀπειρον ἀραίωσιν πρὸς τὴν μονάδα, ἡ δὲ σταθερὰ K ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν δι' ὅλας τὰς ἀραιώσεις. Ἡ σταθερὰ τῆς χημικῆς συγγενείας μεταβάλλεται μόνον μετὰ τὴν θερμοκρασίαν.

Ὁ κάτωθι πίναξ περιέχει τὰς τιμὰς τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς συγγενείας K τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος εἰς διαφόρους ἀραιώσεις. Αἱ μικραὶ διακυμάνσεις εὐρίσκονται ἐντὸς τῶν λαθῶν τῆς παρατηρήσεως, ὥστε τὸ K νὰ δύναται νὰ θεωρηθῇ ἀνεξάρτητον τῆς συγκεντρώσεως.

Πίναξ 15.

Έλεγχος της σταθερότητας του K του όξιμου όξέος εις διαφόρους συγκεντρώσεις.

Συγκέντρωση	Τιμή του K
1,0	$1,40 \cdot 10^{-5}$
0,1	$1,70 \cdot 10^{-5}$
0,01	$1,70 \cdot 10^{-5}$
0,001	$1,50 \cdot 10^{-5}$
0,0001	$1,35 \cdot 10^{-5}$
0,0	—

Γεννάται νυν τὸ ἐρώτημα πῶς ὑπελογίσθη ἢ ἐμετρήθη ὁ βαθμὸς τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως α . Ὁ Kohlrausch ἔδειξε ὅτι, ἐκτὸς τῆς γνωστῆς μεθόδου μετρήσεως τοῦ α ἐκ τῶν ἀποκλίσεων ἀπὸ τοὺς νόμους τῶν ἰδανικῶν ἀερίων (βλέπε σελ. 29) διὰ τῶν ὠσμωτικῶν μεθόδων, ἢ μέτρησίν του εἰς τὴν περίπτωσιν ἠλεκτρολυτῶν εἶναι δυνατὴ διὰ συγκρίσεως τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς τὴν θεωρουμένην συγκέντρωσιν μὲ τὴν ἀγωγιμότητα αὐτοῦ ἐν ἀπέριω ἀραιώσει.

§ 3. Μοριακὴ ἀγωγιμότης ἠλεκτρολυτῶν. Ὁ νόμος τοῦ Kohlrausch.

Ἡ ἀντίστασις ἀγωγοῦ τινος εἶναι τόσον μεγαλυτέρα, ὅσον μεγαλύτερον τὸ μήκος αὐτοῦ l καὶ ὅσον μικροτέρα ἢ διατομὴ q . Ἄρα ἡ σχέση μετὰ τῆς ἀντιστάσεως w τοῦ ἀγωγοῦ καὶ τῶν διαστάσεών του θὰ εἶναι:

$$w = \sigma \frac{l}{q},$$

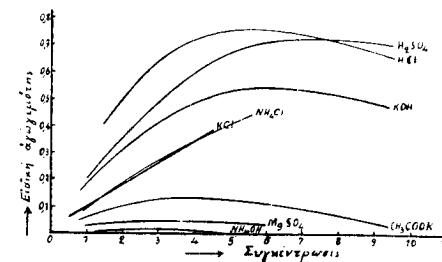
ἐνθα σ παριστᾷ τὸν συντελεστὴν τῆς ἀναλογίας, ἐξαρτώμενον μόνον ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἀγωγοῦ. Τὸ σ ἔχει τὴν σημασίαν τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως ἐνὸς κύβου ἐκ τοῦ ἀγωγοῦ αὐτοῦ τοῦ ὁποίου ἡ πλευρὰ ἰσοῦται μὲ ἐν ἑκατοστόν. Θὰ ὀνομάσωμεν αὐτὸν εἰδικὴν ἀντίστασιν τοῦ ἀγωγοῦ.

Τὸ ἀντίστροφον τῆς εἰδικῆς ἀντιστάσεως, ἦτοι:

$$\kappa = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{qw} \quad (144)$$

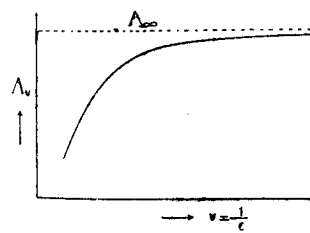
χαρκτηρίζει τὴν ἀγωγιμότητα τοῦ ὕλικου καὶ ὀνομάζεται κατ' ἀναλογίαν εἰδικὴ ἀγωγιμότης αὐτοῦ.

Ἡ εἰδικὴ ἀγωγιμότης ἠλεκτρολυτῶν, τοῦτέστιν ἡ ἀντίστροφος τιμὴ τῆς ἀντιστάσεως τὴν ὁποίαν παρουσιάζει κύβος ἐνὸς κυβικοῦ ἑκατοστοῦ περιέχοντος τὸ διάλυμα τοῦ ἠλεκτρολύτου, ἐξαρτᾶται, ἐκτὸς ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, κυρίως ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν εἰς τὴν ὁποίαν εὑρίσκεται τὸ διάλυμα. Τὸ σχ. 50 δεικνύει τὴν πορείαν τῆς ἐξαρτήσεως αὐτῆς διὰ διαφόρους ἠλεκτρολύτας. Αὐξανομένης τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος ἡ εἰδικὴ ἀγωγιμότης αὐξάνει, φθάνει μέχρι μεγίστης τινὸς τιμῆς καὶ πίπτει πάλιν. Ἡ θέσις τοῦ μεγίστου εἶναι διάφορος διὰ τοὺς διαφόρους ἠλεκτρολύτας. Τὸ ὅτι εἰς τινὰς ἠλεκτρολύτας δὲν παρατηρεῖται μέγιστον ὀφείλεται εἰς τὸν κορεσμὸν τοῦ διαλύματος διὰ τοῦ ἄλατος.



Σχ. 50.

Εἶναι προφανές, ὅτι ἡ μεταβολὴ τῆς ἀγωγιμότητος, μεταβαλλομένης τῆς περιεκτικότητος τοῦ διαλύματος εἰς ἠλεκτρολύτην, ὀφείλεται εἰς τὴν μεταβολὴν τοῦ κατὰ κύβικον ἑκατοστὸν ὑπάρχοντος ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων, λόγῳ μεταβολῆς τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως αὐτοῦ. Ἴνα τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐμφανισθῆ καθαρότερον, εἶναι ἀνάγκη νὰ συσχετίσωμεν τὴν ἀγωγιμότητα τοῦ διαλύματος μὲ τὴν μοριακὴν αὐτοῦ συγκέντρωσιν. Ὁ Kohlrausch ὥρισεν ὡς μοριακὴν ἀγωγιμότητα εἰς ὠρισμένην τινὰ ἀραιώσιν v , ἐκείνην



Σχ. 51.

τὴν ἀγωγιμότητα τὴν ὁποίαν θὰ παρατήρει τις ἐὰν ἐν γραμμομόριον τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς τὴν ἀναφερθεῖσαν ἀραιώσιν περιλαμβάνετο μεταξὺ δύο ἠλεκτροδίων καταλλήλου μεγέθους, εὑρισκομένων εἰς ἀπόστασιν ἐνὸς ἑκατοστοῦ ἀπ' ἀλλήλων. Τὸ μέγεθος τῶν ἠλεκτροδίων πρέπει κατὰ συνέπειαν νὰ εἶναι τοιοῦτον, ὥστε ἡ ἐπιφάνεια αὐτῶν νὰ περιλαμβάνη εἰς τὴν ὀρισθεῖσαν ἀπόστασιν τοῦ ἐνὸς ἑκατοστοῦ τόσον διάλυμα, ὅσον περιέχει ἐν γραμμομόριον τοῦ ἠλεκτρολύτου. Ἐφ' ὅσον λοιπὸν φροντίζομεν νὰ λαμβάνη μέρος εἰς τὴν δίοδον τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἐν γραμμομόριον τοῦ ἠλεκτρολύτου ἀνεξαρτήτως τῆς ἀραιώσεώς του, πρέπει ἡ παρατηρουμένη ἐξάρτησις τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν (σχ. 51) νὰ ὀφείλεται εἰς τὴν μεταβολὴν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων, δηλαδὴ εἰς τὴν μεταβολὴν τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως μεταβαλλομένης τῆς συγ-

κεντρώσεως. Εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν πρέπει ἡ διάστασις νὰ εἶναι τελεία καὶ ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως ἴσος πρὸς τὴν μονάδα.

Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει ἡ σχέση τοῦ Kohlrausch, ὅτι δηλαδή ὁ λόγος τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος Λ_v εἰς τινὰ ἀραιώσιν v πρὸς τὴν μοριακὴν ἀγωγιμότητα εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν Λ_∞ πρέπει νὰ ἐκφράζη τὸν βαθμὸν τῆς διαστάσεως, ἥτοι:

$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = a. \quad (145)$$

Ὡς πάραυτα θέλομεν εἶδει, ἡ σχέση (145) προκύπτει ἐκ τῆς ἀναγωγῆς τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος εἰς τὴν ἐδνησιαν τῶν ἰόντων.

Ἐστω, ὅτι ὁ ἠλεκτρολύτης, τοῦ ὁποῦ προκειται νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν μοριακὴν ἀγωγιμότητα, εὐρίσκεται μεταξὺ δύο ἠλεκτροδίων εἰς ἀπόστασιν s ἀπ' ἀλλήλων. Ὁ ὄγκος τοῦ ἠλεκτρολύτου, τὸν ὁποῖον περιλαμβάνουν τὰ ἠλεκτρόδια, θὰ εἶναι ἴσος πρὸς $s \cdot q$, ἐνθα q παριστᾷ τὸ μέγεθος τῆς ἐπιφανείας ἐνὸς ἐξ αὐτῶν. Ἐὰν ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων, ὅστις περιέχεται εἰς τὸν ὄγκον αὐτὸν εἶναι n , τότε ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰόντων κατὰ κυβικὸν ἑκατοστὸν θὰ ἰσοῦται πρὸς $\frac{N \cdot n}{s \cdot q}$

Ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος, τὸ ὁποῖον διέρχεται διὰ τοῦ ἠλεκτρολύτου, θὰ εἶναι τόσον μεγαλύτερα ὅσον μεγαλύτερα ἢ διατομὴ q τὴν ὁποίαν θεωροῦμεν καὶ ὅσον μεγαλύτερα ἢ ταχύτης μεθ' ἧς ὀδεύουν τὰ ἰόντα πρὸς τὰ ἠλεκτρόδια. Ἡ ταχύτης c θὰ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἔντασιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου, ἥτοι πρὸς τὸν λόγον τῆς μεταξὺ τῶν ἠλεκτροδίων ὑφισταμένης διαφορᾶς δυναμικοῦ E διὰ τῆς ἀποστάσεως αὐτῶν s , ἥτοι:

$$\frac{E}{s}$$

Ὁ συντελεστὴς τῆς ἀναλογίας τ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἰόντος, χαρακτηρίζει αὐτὸ διὰ τῆς τιμῆς του καὶ ὀνομάζεται ἐδνησιαν τοῦ ἰόντος. Ἐδνησιαν εἶναι λοιπὸν ἐκεῖνη ἢ ταχύτης μεθ' ἧς θὰ ἐκινεῖτο τὸ ἰόν, ἐὰν ἡ ἔντασις τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου ἦτο ἴση πρὸς τὴν μονάδα.

Κατ' ἀκολουθίαν τὰ δύο ἰόντα ἔχουν τὴν ταχύτητα:

$$c_+ + c_- = \frac{E}{s} (\tau_+ + \tau_-)$$

Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰόντων, ἅτινα φθάνουν εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου τὰ ἠλεκτρόδια εἶναι:

$$\frac{N \cdot n}{s \cdot q} \cdot \frac{E}{s} (\tau_+ + \tau_-) q$$

Ταῦτα πολλαπλασιαζόμενα μὲ τὸ στοιχειῶδες ἠλεκτρικὸν φορτίον e , ὅπερ φέρει ἐν ἑκάστον ἐξ αὐτῶν, ἀποτελοῦσι τὴν ἔντασιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος εἰς Ampère, ἥτοι:

$$J = \frac{N \cdot e \cdot n}{s \cdot q} \cdot \frac{E}{s} (\tau_+ + \tau_-) q$$

καὶ δι' ἀπλοποιήσεως:

$$J = \frac{N \cdot e \cdot n}{s^2} E (\tau_+ + \tau_-) \quad (146)$$

Ἐπειδὴ ὅμως διὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν ἀγωγιμότητα ἰσχύει, ὅπως διὰ τὴν μεταλλικὴν ἀγωγιμότητα, ὁ νόμος τοῦ Ohm, δηλ. $J = \frac{E}{W}$, ἐνθα W εἶναι ἡ ἀντίστασις τοῦ ἀγωγοῦ, ἡ σχέση (146) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\frac{1}{W} = \frac{N \cdot e \cdot n}{s^2} (\tau_+ + \tau_-). \quad (147)$$

Ἄλλὰ τὸ γινόμενον τοῦ ἀριθμοῦ τοῦ Loschmidt N ἐπὶ τὸ στοιχειῶδες ἠλεκτρικὸν φορτίον e παριστᾷ τὸ ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον, τοὔτέστιν τὸν ἀριθμὸν τοῦ Faraday F (βλέπε σελ. 91).

Ἄρα ἡ ἐξίσωσις (147) δύναται νὰ γραφῆ καὶ ὡς ἐξῆς:

$$\frac{1}{W} = \frac{F \cdot n}{s^2} (\tau_+ + \tau_-)$$

Ἴνα συσχετίσωμεν τὴν ἐξίσωσιν αὐτὴν μὲ τὴν εἰδικὴν ἀγωγιμότητα κ , πολλαπλασιάζομεν καὶ τὰ δύο μέλη αὐτῆς μὲ $\frac{s}{q}$ (βλέπε τύπον 144) ἐξ οὗ προκύπτει:

$$\kappa = \frac{s}{w \cdot q} = \frac{F \cdot n}{s^2} (\tau_+ + \tau_-) \frac{s}{q}$$

$$\kappa = \frac{F n}{s q} (\tau_+ + \tau_-)$$

καὶ ἐπειδὴ $s \cdot q = v$

$$\kappa = \frac{F n}{v} (\tau_+ + \tau_-)$$

ἐξ οὗ διὰ τὴν μοριακὴν¹⁾ ἀγωγιμότητα:

$$\Lambda_v = \frac{\kappa \cdot v}{n} = F (\tau_+ + \tau_-) \quad (148)$$

Ἡ ἐξίσωσις (148), γνωστὴ ὡς ὁ νόμος τοῦ Kohlrausch, λέγει, ὅτι

¹⁾ Ὅταν ἀναφερόμεθα εἰς τὸ γραμμοἰσοδύναμον καὶ οὐχὶ εἰς τὸ γραμμομόριον ἢ ἀγωγιμότης ὀνομάζεται ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης. Διὰ μονοθενῆ ἰόντα ἢ μοριακὴ καὶ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης συμπίπτουν.

ἡ μοριακὴ ἀγωγιμότης ἠλεκτρολύτου τινος ἰσοῦται μὲ τὸ ἄθροισμα τῶν ἐκκινησιῶν τῶν ἰόντων αὐτοῦ ἐπὶ τὸ Faraday F.

Ἡ ἰσχὺς τοῦ νόμου τούτου ὁμῶς ἄρχεται κυρίως εἰς ἀραιώσεις, ἔνθα ἡ ἀπόστασις τῶν δύο ἰόντων εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε ἡ ἐκκινησία αὐτῶν νὰ εἶναι ἀνεξάρτητος ἀλλήλων. Ἡ προϋπόθεσις αὕτη, ἥτις εἶναι ἡ βᾶσις τῆς παραγωγῆς τῆς ἐξισώσεως τοῦ Kohlrausch πληροῦται μόνον εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν. Ὁ νόμος τοῦ Kohlrausch γράφεται κατ' ἀκολουθίαν ὡς ἑξῆς :

$$\Lambda_{\infty} = F (\tau_{+} + \tau_{-}). \quad (149)$$

Διὰ συγκεντρώσεις, ἔνθα ἡ ἐκκινησία τῶν ἰόντων δὲν εἶναι πλέον ἀνεξάρτητος ἀλλήλων, πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ ἀμοιβαία παρεμπόδισις τῆς κινήσεως αὐτῶν λόγω τῆς ἠλεκτροστατικῆς των ἕλξεως καὶ τοῦτο τελεῖται διὰ συντελεστοῦ τινος ἐκφραζόντος φαινομενολογικῶς τὴν ἐλάττωσιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων διὰ σχηματισμοῦ ἀδιαστάτων μορίων. Ὁ συντελεστὴς αὐτὸς δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως α.

Ἄρα διὰ ἀραιώσιν τινὰ v θὰ ἰσχύη :

$$\Lambda_v = \alpha \cdot F (\tau_{+} + \tau_{-}) \quad (150)$$

Διὰ διαιρέσεως τῶν ἐξισώσεων (149) καὶ (150) κατὰ μέλη προκύπτει ἡ σχέσις :

$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_{\infty}} = \alpha.$$

Ἀντικαθιστώντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (143) τὸν βαθμὸν τῆς διαστάσεως α διὰ τοῦ ἴσου πηλίκου $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_{\infty}}$, καταλήγομεν εἰς τὴν κάτωθι ἔκφρασιν τοῦ νόμου ἀραιώσεως τοῦ Ostwald :

$$\frac{\Lambda_v^2}{v \Lambda_{\infty} (\Lambda_{\infty} - \Lambda_v)} = K \quad (151)$$

Πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς συγγενείας ἀσθενῶν ἠλεκτρολυτῶν ἀπαιτεῖται συνεπῶς μόνον ἡ μέτρησις τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος εἰς τινὰ ἀραιώσιν καὶ ἡ γνῶσις τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος, τὴν ὁποίαν θὰ παρουσίαζε ὁ ἠλεκτρολύτης ἐὰν εὐρίσκετο εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν (Λ_{∞}). Τὸ Λ_{∞} ὑπολογίζομεν εἴτε ἐκ τῆς ἐκκινησίας τῶν ἰόντων συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Kohlrausch (149) εἴτε διὰ μετρήσεως τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος εἰς διαφόρους ἀραιώσεις καὶ προεκβολῆς εἰς τὴν τιμὴν τῆς ἀπειρου ἀραιώσεως.

Διὰ τοιούτων συστηματικῶν μετρήσεων ἐξηκριβώθη, ὅτι ἡ σταθερὰ τῆς χημικῆς συγγενείας δξέων καὶ βάσεων ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τῶν ομάδων, αἵτινες εἶναι προσηρημέναι εἰς τὴν καρβοξυλικὴν ομάδα ἢ

εἰς τὴν ομάδα τὴν φέρουσαν τὸ OH διὰ τὴν περίπτωσιν τῶν βάσεων. Δυνάμεθα νὰ καταχωρίσωμεν αὐτὰς εἰς δύο κατηγορίας τὰς θετικὰς καὶ τὰς ἀρνητικὰς. Αἱ θετικαὶ ομάδες, εἰς τὰς ὁποίας καταλέγονται τὸ CH₃, C₂H₅, C₃H₇,... τὸ ὑδρογόνον καὶ ἡ ἀμινομάς προκαλοῦσι ἐλάττωσιν τῆς σταθερᾶς K, δηλαδή ἐλάττωσιν τῆς ἰσχύος καὶ συνεπῶς τοῦ δξικοῦ χαρακτηῆρος τοῦ δξέος. Ἀντιθέτως δι' εἰσαγωγῆς ἀρνητικῶν ομάδων ὡς εἶναι τὸ C₆H₅-, OH, COOH, Cl, S... κ. τ. λ. ἐπέρχεται αὔξησις τῆς ἰσχύος τοῦ δξέος, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος 16.

Πίναξ 16.

Ἰσχὺς ὀργανικῶν δξέων παρισταμένη διὰ τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς συγγενείας K.

Ὁξέα	Σταθερὰ K
CH ₃ COOH	1,86 · 10 ⁻⁵
C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	5,56 · 10 ⁻⁵
CH ₂ OH COOH	15,2 · 10 ⁻⁵
CH ₂ Cl COOH	155 · 10 ⁻⁵
Cl ₃ COOH	20000 · 10 ⁻⁵
CH ₂ $\begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$	158 · 10 ⁻⁵
CH ₂ (CN) COOH	378 · 10 ⁻⁵
CH ₃ CH ₂ COOH	1,34 · 10 ⁻⁵
NH ₂ CH ₂ COOH	<0,01 · 10 ⁻⁵

Ἐννοεῖται, ὅτι αἱ θετικαὶ καὶ ἀρνητικαὶ ομάδες ἔχουσιν ἀντίθετον δρᾶσιν εἰσαγόμεναι εἰς τινὰ βᾶσιν. Αἱ μὲν θετικαὶ αὐξάνουν, αἱ δὲ ἀρνητικαὶ ἐλαττώνουν τὴν ἰσχύν, τουτέστι τὸν βασικὸν τῶν χαρακτηῆρα, ὡς δεικνύει ὁ πίναξ 16.

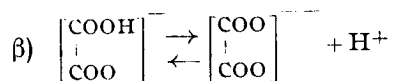
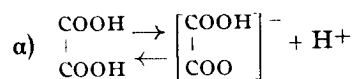
Πίναξ 17.

Ἰσχὺς βάσεων παρισταμένη διὰ τῆς σταθερᾶς K.

Βᾶσις	Σταθερὰ
NH ₄ OH	1,87 · 10 ⁻⁵
CH ₃ NH ₂ OH	50 · 10 ⁻⁵
(CH ₃) ₃ NH OH	74 · 10 ⁻⁵
(CH ₃) ₄ NOH	10000 · 10 ⁻⁵
C ₆ H ₅ NH ₂ OH	4,6 · 10 ⁻¹⁰

Λίαν ενδιαφέρουσα είναι η συμπεριφορά των πολυβασικών οξέων και πολυοξικών βάσεων από άποψως ισχύος των καρβοξυλικών ή των OH ομάδων αυτών. Προσδιορίζοντας την σταθερά της χημικής συγγενείας κατά τον άνωτέρω αναπτυχθέντα τρόπον εύρισκομεν, ότι αυτή παραμένει σταθερά δι' όρισμένες μόνον άρραιώσεις. Αύξανόμενης της άρραίωσης, η τιμή αυτής μεταβάλλεται μέχρις ότου φθάση νέαν τιμήν, ητις πάλιν παραμένει σταθερά δια' όρισμένην περιοχὴν άρραίωσης. Τοῦτο επαναλαμβάνεται προοιούσης της άρραίωσης, κατά μᾶλλον ἢ ἥττον εκπεφρασμένον τρόπον, τόσας φορὰς όσας καρβοξυλικὰς ομάδας ἔχει τὸ ὄξυ ἢ όσας OH-ομάδας ἔχει ἡ βάσις.

Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐξηγεῖται δια' τῆς παραδοχῆς, ὅτι ἡ διάστασις των καρβοξυλικών ομάδων δὲν γίνεται ταυτοχρόνως, ἀλλὰ διαδοχικῶς κατά τὸ ἐξῆς πρότυπον :

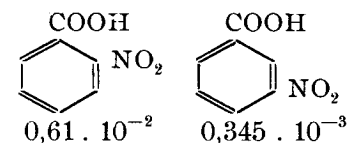


Τὸ ὅτι αἱ σταθεραὶ των δύο διαστάσεων α καὶ β δὲν συμπίπτουν, ἀλλὰ ἡ δευτέρα διάστασις εἶναι κατά πολὺ μικροτέρα της πρώτης, ὀφείλεται κατά τὸν Ostwald εἰς τὴν ἠλεκτροστατικὴν ἔλξιν, τὴν ὁποίαν ἐξασκεῖ τὸ ἀρνητικὸν ἰὸν $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COO}^- \end{array}$ ἐπὶ τοῦ ἀποχωριζομένου H^+ , δυσχεραίνουσαν τὸν ἀποχωρισμὸν αὐτοῦ. Διὰ τὸ θετικὸν ὄξυ παρατηροῦνται ἐπίσης δύο σταθεραὶ διαστάσεις, ἡ πρώτη (εἰς μικρὰς άρραιώσεις) ἔχει τὴν τιμὴν $1,7 \cdot 10^{-2}$ ἐνῶ ἡ δευτέρα (εἰς μεγάλας άρραιώσεις) τὴν τιμὴν $5 \cdot 10^{-6}$.

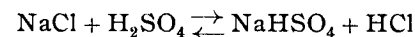
Ὅτι πράγματι πρόκειται περὶ μιᾶς παρεμποδίσεως της διαστάσεως δι' ἠλεκτροστατικῆς ἔλξεως ἀποδεικνύεται δι' ἀλλαγῆς της ἀποστάσεως των καρβοξυλικών ἢ των βασικών ομάδων. Ὅσον μεγαλύτερα γίνεται ἡ ἀπόστασις αὐτῶν εἰς τὸ μόριον, τόσον μικροτέρα ἡ ἀμοιβαία των ἐπίδρασις, τόσον μικρότεραι αἱ διαφοραὶ των διαδοχικῶν σταθερῶν διαστάσεως.

Τοῦ γεγονότος τούτου γίνεται εὐρυτάτη χρῆσις πρὸς ἀνίχνευσιν τοῦ συντακτικοῦ τύπου πολυβασικών οξέων ἢ πολυοξικών οργανικῶν βάσεων. Ἡ δευτέρα σταθερὰ της διαστάσεως τοῦ φουμαρικοῦ οξέος δηλ. τοῦ trans-δικαρβοξυλοαιθυλενίου π. χ. εἶναι μεγαλύτερα της σταθερᾶς της διαστάσεως τοῦ ἰσομεροῦς cis-οξέος καὶ τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν μικροτέραν ἀπόστασιν των COOH-ομάδων εἰς τὸ cis-μόριον. Ἐπίσης ἐκ της τιμῆς της σταθερᾶς των νιτροβενζοϊκῶν οξέων δυνάμεθα νὰ καθορίσωμεν

ἐὰν πρόκειται περὶ τοῦ ὄρθο-πάρτα-ἢ μετὰ-ἰσομεροῦς. Διότι ὅσον πλησιέστερα πρὸς τὴν COOH-ομάδα κεῖται ἡ ἀρνητικὴ νιτρο-ομάς τόσον μεγαλύτερα ἡ ὄξύτης της COOH ομάδος, ὡς δεικνύουν αἱ κάτωθι τιμαί :



Ὅταν ὀμιλῶμεν περὶ της ισχύος οξέος ἢ βάσεώς τινος ἐννοοῦμεν τὴν ἱκανότητα αὐτοῦ νὰ παράγη εἰς διαλύματα ἰόντα ὑδρογόνου ἢ ὑδροξυλιόντα. Εἶναι προφανές, ὅτι ὀρίζοντας τὴν ἰσχὺν αὐτῶν κατά τοιοῦτον τρόπον δὲν πρέπει νὰ χαρακτηρίσωμεν ὄξυ τι ὡς ἰσχυρότερον τοῦ ἄλλου, ὅταν τοῦτο ἐκτοπίζη αὐτὸ ἀπὸ τὰς ἐνώσεις του, ὡς ἐσυνήθιζον οἱ παλαιότεροι χημικοί. Διότι ἡ ἐκτόπισις αὕτη, ἥτις συνήθως γίνεται εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, τελεῖται ὑπὸ διαταραχὴν της ἰσορροπίας, ἥτις ἀποκαθίσταται κατά τὸν ἀνταγωνισμὸν των δύο οξέων πρὸς ἐξουδετέρωσιν της βάσεως. Ἡ διαταραχὴ ὀφείλεται δυνατὸν εἰς τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἐνὸς των οξέων ἐκ της ἰσορροπίας, ὅταν τοῦτο εἶναι πτητικώτερον τοῦ ἄλλου. Τὸ θετικὸν ὄξυ π. χ. εἶναι ἱκανὸν νὰ μετατρέψη τελείως τὸ NaCl εἰς Na₂SO₄ ἐκτοπίζον τὸ HCl, καίτοι τὸ HCl εἶναι ἰσχυρότερον τοῦ H₂SO₄, δηλαδὴ ἔχει μεγαλύτεραν σταθερὰν χημικῆς συγγενείας. Ἡ τελεία ἐκτόπισις ὀφείλεται εἰς τὴν διαταραχὴν της ἰσορροπίας :

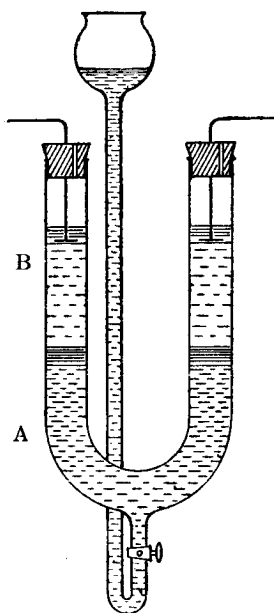


διὰ της ἀπομακρύνσεως τοῦ πτητικοῦ HCl. Οὕτω ἡ ἀντίδρασις βαίνει μέχρι τέλους ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ.

Ἄφοῦ διὰ καθορισμοῦ της ἐννοίας της μοριακῆς ἀγωγιμότητος ἀπηλλάγημεν ἀπὸ αὐθαιρέτους συντελεστὰς κατὰ τὴν σύγκρισιν της ἀγωγιμότητος ἠλεκτρολυτῶν καὶ ἀνηγάγομεν τὸ μέγεθος αὐτῆς εἰς τὴν εὐκινησίαν των ἰόντων, θέλομεν τώρα εἶδει πῶς εἶναι δυνατὸν νὰ μετρηθῇ ἡ σταθερὰ αὕτη ἐκάστου των ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου. Διότι διὰ μετρήσεως της ἀγωγιμότητος εἰς ἄπειρον άρραίωσιν προσδιορίζομεν, ἐπὶ τῇ βάσει της ἐξισώσεως (149) τοῦ Kohlrausch, τὸ ἄθροισμα των εὐκινησιῶν τοῦ κατιόντος καὶ τοῦ ἀνιόντος. Πρὸς εὑρεσιν της εὐκινησίας ἐκάστου των ἰόντων ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις της εὐκινησίας τοῦλάχιστον ἐνὸς ἰόντος, ὀπότεν διὰ συγκρίσεως των τιμῶν Λ_{∞} , καταλλήλως ἐλεγχομένων ζευγῶν ἰόντων, θὰ ἡδυνάμεθα νὰ σχηματίσωμεν ὀλόκληρον πίνακα των τιμῶν αὐτῶν.

Πρὸς τοῦτο μετροῦμεν ἀπ' εὐθείας τὴν ταχύτητα μεθ' ἧς ἐγχρωμον ἰόν, ὡς π. χ. τὸ MnO₄' ἢ CrO₄'' ὀδεύει εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίου κατά

την ηλεκτρόλυσιν. Τὸ δοχεῖον τῆς ηλεκτρολύσεως ἔχει τὸ σχῆμα τῆς εικό-
νος 52. Ἡ κάτω στοιβάς Α ἀποτελεῖται ἐκ διαλύματος τοῦ ηλεκτρολύτου
τοῦ ὁποίου ἡ εὐκίνησις πρόκειται νὰ μετρηθῇ π. χ. KMnO_4 , ἡ δὲ ἄνω
στοιβάς Β ἔξ ἑνὸς ἀχρόου ηλεκτρολύτου, ὅστις
χρησιμεύει ὡς ηλεκτρολυτικὸς σύνδεσμος τοῦ
 KMnO_4 μετὰ τῶν ηλεκτροδίων. Μετὰ τὴν σύν-
δεσιν αὐτῶν μετὰ ηλεκτρικῆς πηγῆς σταθερᾶς τά-
σεως, παρατηροῦμεν τὴν μετατόπισιν τὴν ὁποίαν
ὕφίσταται ἡ διαχωριστικὴ γραμμὴ τῶν δύο στοι-
βάδων εἰς ὠρισμένα χρονικὰ διαστήματα. Ἡ
πορεία τοῦ ὄριου τῶν δύο ηλεκτρολυτικῶν δια-
λυμάτων προέρχεται ἐκ τῆς ὁδεύσεως τοῦ ἀνιόν-
τος πρὸς τὸν θετικὸν πόλον.



Σχ. 52.

Ἀφαιροῦντες νῦν τὴν οὕτω προσδιορισθεῖ-
σαν εὐκίνησιαν τοῦ MnO_4' ἀπὸ τὴν τιμὴν $\frac{\Lambda_{\infty}}{F}$
τοῦ KMnO_4 , εὐρίσκομεν συμφώνως πρὸς τὴν
σχέσιν (149) τὴν εὐκίνησιαν τοῦ K^+ . Κατ' ἀνά-
λογον τρόπον ἐκ τῆς τιμῆς αὐτῆς τοῦ ἰόντος τοῦ
καλίου καὶ τοῦ $\frac{\Lambda_{\infty}}{F}$ τοῦ KCl προσδιορίζομεν τὴν
εὐκίνησιαν τοῦ ἰόντος τοῦ χλωρίου καὶ οὕτω
καθ' ἑξῆς.

Ἡ πίναξ 18 περιέχει τὰς εὐκινήσεις σειρᾶς ἰόντων εἰς ὕδατικά δια-
λύματα.

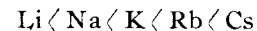
Πίναξ 18.

Εὐκίνησις ἰόντων εἰς 18°

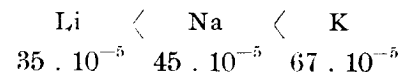
Ἰόν	Εὐκίνησις εἰς $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec. Volt}}$	Ἰόν	Εὐκίνησις εἰς $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec. Volt}}$
H^+	$330 \cdot 10^{-5}$	Zn^{++}	$96 \cdot 10^{-5}$
Li^+	$35 \cdot 10^{-5}$	Fe^{++}	$96 \cdot 10^{-5}$
Na^+	$46 \cdot 10^{-5}$	MnO_4''	$56 \cdot 10^{-5}$
K^+	$67 \cdot 10^{-5}$	SO_4''	$142 \cdot 10^{-5}$
Ag^+	$57 \cdot 10^{-5}$	$(\text{COO})_2''$	$132 \cdot 10^{-5}$
NH_4^+	$67 \cdot 10^{-5}$		

Συγκρίνοντας τὰς τιμὰς τῆς εὐκίνησις τῶν ἰόντων μετὰ τὸ μέγεθος
αὐτῶν, ὅπερ εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς κρυσταλλογραφικῆς ἀναλύσεως διὰ τῶν

ἀκτίνων Röntgen, παρατηροῦμεν, εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν μονοθενῶν
ἀλκαλίων μετάλλων, ὅτι ἡ εὐκίνησις τοῦ ἰόντος ἀντὶ νὰ εἶναι, ὡς θὰ
ἀνεμένετο, μεγαλύτερα ὅσον μικρότερον τὸ ἰὸν τοῦναντίον ἐλαττοῦται
ἐλαττομένης τῆς διαμέτρου αὐτοῦ. Οὕτω τὸ μὲν μέγεθος τῶν ἰόντων
ἀκολουθεῖ τὴν ἀνισότητα :



ἡ δὲ εὐκίνησις αὐτῶν εἰς ὕδατικά διαλύματα τὴν σειρὰν :



ἀντὶ τῆς ἀντιθέτου, ἀφοῦ θὰ ἀνεμένε τις νὰ κινοῦνται ταχύτερον τὰ μι-
κρότερα ἰόντα.

Τὸ παραδόξον τοῦτο ἐξηγεῖται διὰ τοῦ φαινομένου τῆς ἐφυδατώ-
σεως δηλ. τῆς προσκολλησεως μορίων ὕδατος ἐπὶ τῶν ἰόντων. Ἡ προσ-
κόλλησις αὕτη γίνεται, διότι τὸ μὲν ἰὸν περιβάλλεται, λόγῳ τοῦ φορτίου
του, ὑπὸ ηλεκτροστατικῷ πεδίου, τὰ δὲ μόρια τοῦ ὕδατος ἔχουσι ἀσύμ-
μετρον ηλεκτρικὴν κατασκευὴν λόγῳ τῆς διπολικῆς των ὁπῆς (βλέπε
σελ. 2). Μεταξὺ αὐτῶν ὑφίστανται συνεπῶς ἐλκτικαὶ δυνάμεις, αἵτινες
ἐπιφέρουσι τὴν ἐπικάθησιν μορίων ὕδατος ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν ἰόν-
των. Εἶναι δὲ προφανές, ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν προσρητημένων μορίων ὕδα-
τος ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἔντασιν τοῦ ηλεκτρικοῦ πεδίου περὶ τὸ ἰὸν καὶ
αὕτη θὰ εἶναι τόσον μεγαλύτερα ὅσον μικρότερον τὸ ἰὸν, ὅταν βεβαίως
συγκρίνωμεν ἰόντα τοῦ αὐτοῦ σθένους. Ἄρα τὸ ἰὸν τοῦ λιθίου παρου-
σιάζει μεγαλύτερον βαθμὸν ἐφυδατώσεως ἀπὸ τὸ Na^+ καὶ κατὰ συνέ-
πειαν ὁ ὄγκος αὐτοῦ εἰς ὕδατικά διαλύματα εἶναι μεγαλύτερος τοῦ
ὄγκου τοῦ νατρίου. Διὰ τοῦτο πρέπει τὸ Li^+ νὰ ὁδεύη μετὰ μικροτέρας
ταχύτητος κατὰ τὴν ηλεκτρόλυσιν. Μὲ ἄλλους λόγους ἡ ἐφυδάτωσις ἐπέ-
φερον ἀναστροφὴν εἰς τὴν φυσικὴν σειρὰν τοῦ μεγέθους τῶν ἰόντων.

Καὶ ἄλλαι παρατηρήσεις πείθουν, ὅτι τὰ ἰόντα ἐν διαλύσει περιβάλ-
λονται ὑπὸ σταθερῶν στρωμάτων ὕδατος. Ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τῆς
μοριακῆς ἀγωγιμότητος, δηλ. τὸ $\frac{d\Lambda_v}{dT}$ τοῦ ηλεκτρολύτου ἔχει τὴν αὐτὴν
τιμὴν μετὰ τὸν θερμικὸν συντελεστὴν τοῦ ἰξώδους τοῦ διαλύτου, ἦτοι τοῦ
 $d\eta$. Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνομεν ὅτι ἡ αὔξησις τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἠλεκ-
τρ

τρολύτου μετὰ τὴν θερμοκρασίαν προέρχεται ἐκ τῆς ἐλαττώσεως τῆς τριβῆς
τὴν ὁποίαν ὑφίστανται τὰ ἰόντα ἐπὶ τῶν μορίων τοῦ διαλύτου κατὰ τὴν
πορείαν αὐτῶν πρὸς τὰ ηλεκτρόδια. Ἴνα δὲ συμφωνῶσι οἱ δύο συντελε-
σταὶ εἰς τὴν ἀριθμητικὴν των τιμὴν σημαίνει, ὅτι ἡ τριβὴ λαμβάνει χῶ-

ραν οὐχὶ μεταξὺ τῶν ἰόντων καὶ τῶν μορίων τοῦ διαλύτου, ἀλλὰ μεταξὺ αὐτῶν καὶ τῶν ἐφυδατωμένων ἰόντων, δηλ. τοῦ ὕδατικοῦ αὐτῶν περιβλήματος.

Ἐτερον ἐνδεικτικὸν τοῦ γεγονότος, ὅτι τὰ ἰόντα ἠλεκτρολύτου περιβάλλονται ὑπὸ μορίων τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἀποτελοῦσι ἢ ἔρευνα τοῦ P. Walden, ὅστις εὔρεν, ὅτι ἡ μοριακὴ ἀγωγιμότης τοῦ $(C_2H_5)_4NJ$ εἰς 30 διαφόρους διαλύτας βαίνει ἀντιπαρᾶλληλως πρὸς τὸ ἰξῶδες τοῦ διαλύτου.

Ἡ σύγκρισις τῶν εὐκινήσιων πολυσθενῶν ἰόντων δίδει νέας βάσεις εἰς τὴν ὑπόθεσιν τῆς ἐφυδατώσεως τῶν ἰόντων ἐν διαλύσει.

Παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ εὐκινήσια τοῦ δισθενοῦς ἰόντος τοῦ σιδήρου Fe^{++} εἶναι περίπου ἢ αὐτὴ μὲ τὴν εὐκινήσιαν τοῦ τρισθενοῦς Fe^{+++} , καίτοι θὰ ἀνέμενέ τις, ὅτι τὸ τρισθενὲς ἰόν θὰ ἦτο ταχύτερον, ὡς ἐλκόμενον ὑπὸ τοῦ ἠλεκτροδίου μετὰ τριπλασίας δυνάμεως. Ἡ φαινομενικὴ αὐτὴ ἀνωμαλία ἐξηγεῖται ὅμως, ὅταν σκεφθῶμεν, ὅτι ὁ ὄγκος τοῦ τρισθενοῦς εἶναι μεγαλύτερος τοῦ δισθενοῦς, λόγῳ τοῦ μεγαλύτερου βαθμοῦ τῆς ἐφυδατώσεως.

Ὁ Hefvesy ἀνεῦρε ἐμπειρικὸν κανόνα περιγράφοντα πλήρως τὴν συμπεριφορὰν τῶν ἰόντων ἀπὸ τῆς ἀπόψεως τῆς ἐφυδατώσεως. Κατὰ τοῦτον ὁ λόγος τοῦ ἠλεκτροχημικοῦ σθένους τοῦ ἰόντος $n \cdot e$ πρὸς τὴν διάμετρον αὐτοῦ r εἰς τὴν κατάστασιν ἐφυδατώσεως εἶναι μία σταθερά, ἦτοι:

$$\frac{n \cdot e}{r} = \text{σταθερόν.} \quad (151a)$$

Ὅτι πράγματι τὰ ἰόντα εἰς τὸ ὕδωρ καὶ ἐν γένει εἰς διαλύτας διπολικοῦ χαρακτήρος ὑφίστανται ἐφυδατώσιν, προκύπτει καὶ ἐκ τοῦ φαινομένου τῆς ἠλεκτροσυστολῆς, ὅπως θὰ ὀνομάσωμεν τὴν ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου τὴν ὁποίαν ὑφίστανται οἱ διαλύται διὰ διαλύσεως ἀλάτων. Ἐκ παραλλήλου ἀποδεικνύεται, ὅτι ἡ ἠλεκτροσυστολὴ εἶναι τόσον μεγαλύτερα, ὅσον μεγαλύτερον τὸ φορτίον τοῦ ἰόντος.

Ἐπειδὴ τὰ μόρια τοῦ ὕδατος συγκρατῶνται ὑπὸ τῶν ἰόντων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας αὐτῶν μετὰ δυνάμεως ἀναλόγου πρὸς τὴν ἔντασιν τοῦ περιβάλλοντος αὐτὰ ἠλεκτρικοῦ πεδίου, τὸ διαλυτικὸν μέσον συμπεριφέρεται, παρουσίᾳ ἠλεκτρολύτου, ὡς ἐὰν εὐρίσκετο ὑπὸ μεγάλην πίεσιν. Τὴν πίεσιν αὐτὴν θὰ ὀνομάσωμεν πίεσιν ἐφυδατώσεως.

Ὁ θερμικὸς συντελεστὴς διαστολῆς π. χ. διαλύματος χλωριούχου νατρίου εἶναι ὁ αὐτὸς μὲ τὸν θερμικὸν συντελεστὴν τοῦ καθαροῦ ὕδατος ὑπὸ μεγάλην ἐξωτερικὴν πίεσιν. Ὡς γνωστὸν τὸ ὕδωρ παρουσιάζει εἰς θερμοκρασίαν 4° μέγιστον τῆς πυκνότητος. Τὸ μέγιστον τοῦτο **ἐξαφανίζεται**, ὅταν τὸ ὕδωρ εὐρίσκεται ὑπὸ πίεσιν, ὅποτε ἡ πυκνότης ἐλαττοῦται κανονικῶς ἀξαναμένους τῆς θερμοκρασίας. Τὸ αὐτὸ ὅμως ἐπιτυγχάνεται

διὰ διαλύσεως ἀλατός τινος εἰς ὕδωρ. Ἡ εἰδικὴ θερμότης διαλυμάτων εἶναι μικροτέρα τῆς εἰδικῆς θερμότητος τοῦ ὕδατος. Ἀλλὰ καὶ δι' ἀξήσεως τῆς πίεσεως ἐλαττοῦται ἡ εἰδικὴ θερμότης. Συνεπῶς πρέπει νὰ ἀποδώσωμεν τὴν μικρὰν πίεσιν διαλυμάτων εἰς τὸ φαινόμενον τῆς συνθλίψεως τῶν μορίων ὕδατος διὰ τῶν ἠλεκτρικῶν φορτίων τῶν ἐν αὐτῷ διαλελυμένων μορίων.

Ἐκ τῶν παραλληλισμῶν αὐτῶν κατορθώθη νὰ ὑπολογισθῇ τὸ μέγεθος τῆς ἐξ ἐφυδατώσεως πίεσεως ὑπὸ τὴν ὁποίαν εὐρίσκονται τὰ μόρια τοῦ διαλύτου εἰς διαφόρους ἠλεκτρολύτας. Ὁ πίναξ 19 ἀναφέρεται εἰς κανονικὰ διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν.

Πίναξ 19.

Πίεσις ἐφυδατώσεως ἠλεκτρολυτῶν.

ἠλεκτρολύτης	Πίεσις τῆς ἀτμοσφαιρας
NH_4Cl	314
HCl	300
NaCl	601
$CaCl_2$	622
$BaCl_2$	980
$KHPO_4$	666
K_2HPO_4	1009
K_3PO_4	1675

Ἐξ αὐτοῦ ἐμφαίνεται, ὅτι ἡ πίεσις εἶναι τόσον μεγαλύτερα ὅσον μεγαλύτερον τὸ σθένος τῶν ἰόντων. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ K_3PO_4 π. χ. ἡ πίεσις ἐφυδατώσεως ὑπερβαίνει τὴν τιμὴν τῶν 1500 ἀτμοσφαιρῶν. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι τὰ μόρια τοῦ ὕδατος εἰς διάλυμα K_3PO_4 εὐρίσκονται εἰς τὴν αὐτὴν κατάστασιν εἰς τὴν ὁποίαν θὰ εὐρίσκοντο, ἐὰν ἡ ἐξωτερικὴ αὐτῶν πίεσις ἦτο 1675 ἀτμοσφαιρας.

Ἴσως γεννηθῇ τὸ ἐρώτημα πῶς εἶναι δυνατόν νὰ ὀμιλῶμεν περὶ σταθερᾶς τινος τιμῆς τῆς εὐκινήσιος, δηλαδὴ περὶ ἰσοταχοῦς κινήσεως, ἀφοῦ τὰ ἰόντα, ὡς εὐρυσκόμμενα συνεχῶς ὑπὸ τὴν ἐπήρειαν τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου, ἔπρεπε νὰ ἐπιταχύνωνται συνεχῶς, ὅπως τὰ εἰς τὸ πεδίου τῆς βαρύτητος πίπτοντα σώματα. Πράγματι ἡ κίνησις τῶν ἰόντων εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίου εἶναι ἀρχικῶς ὀμαλῶς ἐπιταχυνομένη, ἀλλὰ μετὰ πάροδον συντόμου χρονικοῦ διαστήματος, ταῦτα προσλαμβάνουσι, λόγῳ τῆς τριβῆς των μετὰ τῶν μορίων τοῦ διαλύτου, ὀριακὴν τινα τιμὴν, τὴν ὁποίαν διατηροῦσι σταθεράν, ἀκριβῶς ὅπως ὑλικά σώματα, πίπτοντα ἀπὸ μεγάλου ὕψους τῆς ἀτμοσφαιρας, ἀποκτῶσι λόγῳ τῆς τριβῆς ὀμαλὴν ἰσοταχοῦ κίνησιν.

§ 4. Οι αριθμοὶ μεταφορᾶς τοῦ Hittorf.

Αἱ ποσοτικαὶ σχέσεις μεταξὺ ὕλης καὶ ἠλεκτρικῆς καθωρίσθησαν τὸ πρῶτον σαφῶς ὑπὸ τοῦ Faraday (1833) διὰ τῆς ἐρεῦνης τοῦ φαινομένου τῆς ἠλεκτρολύσεως καὶ συνοψίζονται εἰς τὸν ἀκόλουθον νόμον, ὅστις φέροι τὸ ὄνομα αὐτοῦ:

Τὸ ποσὸν τῆς ὕλης, τὸ ὁποῖον κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἀποτίθεται ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὸ ποσὸν τῆς ἠλεκτρικῆς, ὅπερ διῆλθε διὰ τοῦ ἠλεκτρολύτου. Διὰ τὴν ἀποσύνθεσιν ἐνὸς γραμμοῖσοδυνάμου οἰουδήποτε ἠλεκτρολύτου ἀπαιτοῦνται 96500 Coulomb. Τὸ ποσὸν τοῦτο, ὅπερ εἶναι οὕτως εἰπεῖν σταθερῶς συνδεδεμένον μὲ ἓν γραμμομόριον μονοσθενοῦς ἰόντος ἢ μὲ τὸ ἥμισυ τοῦ γραμμομορίου δισθενοῦς ἰόντος, κ.ο.κ. ὠνομάσθη ἓν Faraday (1F). Ἐν Faraday διερχόμενον διὰ διαλύματος AgNO_3 , ἀποθέτει εἰς τὴν κάθodon ἓν γραμμοῖσοδύναμον, ἦτοι 107,88 gr. ἀργύρου, διὰ διαλύματος CuSO_4 ^{63,5}/₂ ἦτοι 31,7 gr. χαλκοῦ, καὶ ἀναλόγως διὰ τὰ ἄλλα ἰόντα.

Ὁ νόμος τοῦ Faraday ἀπετέλεσεν ὄχι μόνον τὴν βάσιν διὰ τὴν κατανόησιν τῶν φαινομένων τῆς ἠλεκτρολύσεως, ἀλλὰ καὶ τὴν ἀφετηρίαν διὰ τὴν ἀτομιστικὴν ἀντίληψιν τῆς ἠλεκτρικῆς. Διότι ἐφ' ὅσον παρατηροῦμεν, ὅτι οὐδέποτε τὸ ποσὸν τῶν 96500 Coulomb δύναται νὰ ὑποδιαρευθῆ, ἀλλ' ὅτι ἐμφανίζεται πάντοτε ὡς ἀκέραιον πολλαπλάσιον τῆς μονάδος, πρέπει νὰ ἐρμηνεύσωμεν αὐτό, ὅτι ὅπως ἡ ὕλη οὕτω καὶ ἡ ἠλεκτρικὴ δὲν δύναται νὰ διαιρεθῆ ἐπ' ἀπειρον, ἀλλὰ μέχρις ἐνὸς ἐλαχίστου ποσοῦ τοῦ ὁποίου ἡ τιμὴ εὐρίσκεται διὰ διαιρέσεως τοῦ F διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τοῦ Loschmidt N. Διότι, ἐφ' ὅσον ὁ ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt παριστᾷ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων, ἅτινα ἐμπεριέχονται εἰς ἓν γραμμομόριον, τὸ δὲ F εὐρίσκεται πάντοτε συνδεδεμένον μετ' αὐτοῦ, σημαίνει, ὅτι τὸ ἐλάχιστον φορτίον μεθ' οὗ εἶναι συνδεδεμένον ἕκαστον τῶν ἀτόμων θὰ εἶναι $\frac{F}{N}$.

Τὸ ἔτος 1848 ὁ Hittorf ἀπέδειξε διὰ πειραμάτων, ὅτι κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἠλεκτρολύτου τινός, ὅταν τὸ ὕγρον δὲν ἀναταράσσεται, παρατηροῦνται ἀλλοιώσεις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου περὶ τὰ ἠλεκτρόδια, αἵτινες ὁμως, ἐν τῇ γενικωτέρᾳ περιπτώσει, δὲν εἶναι αἱ αὐταὶ διὰ τὴν ἀνοδον καὶ κάθodon. Ὁ Hittorf συνεχῆτισε τὸ φαινόμενον τοῦτο μὲ τὴν διάφορον ἐυκίνησιον ἀνιόντος καὶ κατιόντος τῶν ἠλεκτρολυτῶν καὶ ἔδειξε, ὅτι αὐταὶ εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῶσι ἐκ τῶν παρατηρουμένων ἀλλοιώσεων τῶν συγκεντρώσεων περὶ τὰ ἠλεκτρόδια.

Διὰ τῶν σχημ. 53α, β, γ, δ, ε θέλομεν δεῖξει, ὅτι πράγματι, ἐφ' ὅσον αἱ

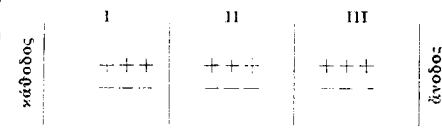
ταχύτητες μεθ' ὧν ἀνιὸν καὶ κατιὸν ὁδεύουν πρὸς τὰ ἠλεκτρόδια εἶναι διάφοροι, αἱ δὲ ταχύτητες μεθ' ὧν ταῦτα ἀποθέτουν τὰ φορτία αὐτῶν ἀναγκαστικῶς ἴσαι, προκαλοῦνται μεταβολαὶ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς τὸν χώρον περὶ τὰ ἠλεκτρόδια, αἵτινες εἶναι διάφοροι εἰς τὴν ἀνοδον καὶ κάθodon. Φαντασθῶμεν, ὅτι ὁ χώρος μεταξὺ τῶν ἠλεκτροδίων τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ κυττάρου εἶναι διηρημένος εἰς τρία τμήματα, τὸ τμήμα I περὶ τὴν κάθodon, τὸ τμήμα III περὶ τὴν ἀνοδον καὶ τὸ διάμεσον τμήμα II. Ἐκαστον τῶν τμημάτων αὐτῶν περιέχει 3 ζεύγη ἰόντων παριστώντα τὴν ὁμοίομορφον κατανομὴν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς ὅλα τὰ μέρη τοῦ διαλύματος πρὸ τῆς ἠλεκτρολύσεως.

Ἐὰν ἀνιὸν καὶ κατιὸν ἔχωσι τὴν αὐτὴν ἐυκίνησιον, τότε κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν μετὰ πάροδον χρονικῆς τινος στιγμῆς καθ' ἣν ἐκινήθη ἓν κατιὸν πρὸς τὴν κάθodon καὶ ἓν ἀνιὸν πρὸς τὴν ἀνοδον θὰ ἔχωμεν, πρὶν ἀκόμη ἐξουδετερωθῶσι τὰ ἰόντα εἰς τὰ ἠλεκτρόδια, τὰς εἰς τὸ σχῆμα 53β παρισταμένας συγκεντρώσεις, αἵτινες προφανῶς δὲν δύναται νὰ

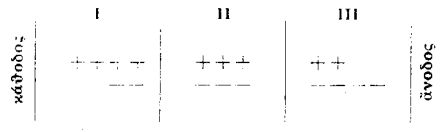
διατηρηθῶσι, εἰμὴ μόνον δι' ἀπειροελάχιστον χρονικὸν διάστημα, διότι τὰ ἐλεύθερα θετικὰ καὶ ἀρνητικὰ φορτία ἀποτίθενται ἐπὶ τῶν ἀντιθέτως φορτισμένων ἠλεκτροδίων, ἔνθα καὶ ἐξουδετεροῦνται. Ἡ ταχύτης τῆς ἐξουδετερώσεως πρέπει νὰ εἶναι πάντοτε ἢ αὐτὴ δι' οἰονδήποτε ἀνιὸν καὶ κατιὸν διὰ λόγους ἠλεκτροστατικῆς ἑλξεως. Διότι ἐὰν π. χ. τὸ θετικὸν ἰὸν ἐξουδετεροῦτο ταχύτερον τοῦ ἀρνητικοῦ ἰόντος, θὰ παρέμενε τὸ διάλυμα ἀρνητικῶς φορτισμένον καὶ δὴ μὲ τὸ ποσὸν τῶν 96500 Coulomb κατὰ γραμμοῖσοδύναμον. Ὡς ἐκ τούτου θὰ ἐπήρχετο

πάραυτα ἄπωσις τοῦ ἀρνητικοῦ ἰόντος πρὸς τὴν ἀνοδον καὶ ἐξουδετέρωσις τοῦ διαλύματος.

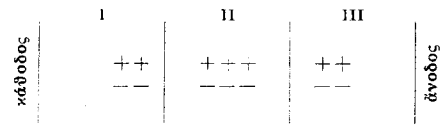
Γενομένης λοιπὸν τῆς ἀποθέσεως τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρικῶν φορτίων ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων μετὰ τῆς αὐτῆς ταχύτητος, παρέμειναν εἰς τοὺς χώρους I καὶ III δύο ζεύγη ἰόντων ἀντὶ τῶν ἀρχικῶν τριῶν, ἐνῶ ὁ χώρος II διετήρησε τὰ ἀρχικὰ αὐτοῦ ζεύγη. Διὰ τῆς ἠλεκτρολύσεως ἐπῆλθεν οὕτω πτώχευσις τοῦ διαλύματος εἰς ἠλεκτρολύτην, ἀλλ' ἡ ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεως εἰς τὸν περὶ τὴν ἀνοδον χώρον III εἶναι ἴση μὲ τὴν ἐλάττωσιν τῆς συγκεντρώσεως περὶ



Σχ. 53α.



Σχ. 53β.



Σχ. 53γ.

τὸν χώρον I καὶ τοῦτο, ὡς θέλομεν εἶδει ἀμέσως, διότι ἡ εὐκίνησις τῶν δύο ἰόντων ἦτο ἡ αὐτή. Αἱ μετὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν συγκεντρώσεις παριστῶνται διὰ τοῦ σχήματος 53γ.

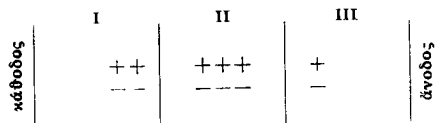
Ἐὰν ὅμως ἡ εὐκίνησις τοῦ κατιόντος εἶναι διπλασία τῆς εὐκινήσεως τοῦ ἀνιόντος τότε ἐμφανίζονται εἰς τὰ περιτὰ ἠλεκτρόδια χώρους I καὶ III τρία ἐλεύθερα ἰόντα, ἅτινα ἐξου-

δετεροῦμενα ταῦτοχρόνως ἐγκυβερνεῖται περὶ τὴν ἄνοδον καὶ κάθοδον διαφόρους συγκεντρώσεις. Τὸ σχῆμα 53δ δεικνύει τὴν μετὰ τὴν μετακίνησιν τῆς στήλης

τῶν θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν ἰόντων κατανομὴν τῶν φορτίων (κατάστασις ἀσταθῆς) καὶ τὸ σχῆμα 53ε τὴν κατανομὴν τῶν συγκεντρώσεων μετὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν δηλ. μετὰ τὸ τέλος τῆς ἠλεκτρολύσεως. Ὁ μὲν περὶ τὴν κάθοδον χώρος I περιέχει δύο ζεύγη ἰόντων, ἐνῶ ὁ περὶ τὴν ἄνοδον III

μόνον ἓν. Ἡ διαφορὰ αὕτη προῆλθε ἐκ τοῦ ὅτι ἡ εὐκίνησις τοῦ κατιόντος ὑπετέθη διπλασία τῆς εὐκινήσεως τοῦ ἀνιόντος.

Τὸ συμπέρασμα τῶν συλλογισμῶν αὐτῶν εἶναι, ὅτι δυνάμεθα



Σχ. 53ε.

διὰ μετρήσεως τῶν ἀλλοιώσεων τῶν συγκεντρώσεων περὶ τὰ ἠλεκτρόδια, αἵτινες δημιουργοῦνται κατὰ τὴν δίοδον ἠλεκτρικοῦ ρεύματος νὰ ὑπολογίσωμεν τὰς εὐκινήσεις τῶν ἰόντων. Διότι ἐὰν ὑποθέσωμεν, ὅτι διὰ τοῦ ἠλεκτρολύτου διήλθε τὸ ποσὸν τῆς ἠλεκτρικῆς ἐνὸς Faraday, ἡ μεταφορὰ αὐτοῦ ἀπὸ τοῦ ἐνὸς ἠλεκτροδίου εἰς τὸ ἄλλο κατανέμεται ἐξ ἴσου μεταξὺ τῶν δύο ἰόντων, ὅταν ἡ εὐκίνησις αὐτῶν εἶναι ἡ αὐτή. Τὸ μὲν ἄνιόν μεταφέρει τὸ ποσὸν $\frac{1}{2} F$, ἐνῶ τὸ κατιὸν τὸ ἕτερον ἡμισὶν $\frac{1}{2} F$

Ἐὰν ἡ εὐκίνησις τοῦ κατιόντος εἶναι διπλασία τῆς τοῦ ἀνιόντος, τότε τοῦτο μεταφέρει τὰ $\frac{2}{3}$ τοῦ ὅλου φορτίου, ἐνῶ τὸ ἄνιόν μόνον τὸ $\frac{1}{3}$ καὶ οὕτω καθ' ἑξῆς. Τὸ κλάσμα, ὅπερ παριστᾷ τὴν συμβολὴν ἐκάστου τῶν ἰόντων εἰς τὴν ὀλικὴν μεταφορὰν τοῦ ρεύματος εὐρίσκεται, ἐὰν ἀριθμήσωμεν τὸν ἀριθμὸν τῶν ἰόντων τοῦ εἴδους αὐτοῦ, ἅτινα κατὰ τὴν δίοδον τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος διέρχονται διὰ φανταστικῆς τινος τομῆς τοῦ ἠλεκτρολύτου καθέτου πρὸς τὴν γραμμὴν τὴν συνδέουσαν τὰ δύο ἠλεκτρόδια, καὶ διαιρέσωμεν αὐτὸν διὰ τοῦ ὀλικοῦ ἀριθμοῦ τῶν διερχομένων ἰόντων. Οὕτω εὐρίσκομεν, ὅτι τὸ δι' ἕκαστον ἰὸν χαρακτηριστικὸν τοῦτο κλάσμα ἰσοῦται μὲ τὸν λόγον τῆς εὐκινήσεως αὐτοῦ πρὸς τὸ ἄθροισ-

μα τῶν εὐκινήσεων τῶν δύο ἰόντων, ἦτοι $\frac{\tau^+}{\tau^+ + \tau^-}$ καὶ $\frac{\tau^-}{\tau^+ + \tau^-}$.

Ὁ Hittorf ὠνόμασε τὸ κλάσμα τοῦτο ἀριθμὸν μεταφορᾶς τοῦ ἰόντος καὶ ἐχαρακτήρισεν αὐτὸ διὰ τοῦ n_+ καὶ n_- . Ὅθεν ἔχομεν διὰ τοὺς ἀριθμοὺς μεταφορᾶς ἐκάστου τῶν ἰόντων:

$$n_+ = \frac{\tau^+}{\tau^+ + \tau^-} \text{ καὶ } n_- = \frac{\tau^-}{\tau^+ + \tau^-} \quad (151\beta)$$

Ἀριθμοῦντες τὰ ζεύγη τῶν ἰόντων πρὸ τῆς ἠλεκτρολύσεως καὶ μετὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν εἰς τοὺς περιτὰ ἠλεκτρόδια χώρους, παρατηροῦμεν, ὅτι αἱ ἀλλοιώσεις τῶν συγκεντρώσεων εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὰς εὐκινήσεις τῶν ὁμωνύμων πρὸς ἕκαστον ἠλεκτρόδιον ἰόντων, ἦτοι:

$$\frac{\Delta c^-}{\Delta c^+} = \frac{\tau^-}{\tau^+} \quad (152)$$

ἐνθα Δc^- καὶ Δc^+ σημαίνουναι καὶ ἀλλοιώσεις τῶν συγκεντρώσεων περὶ τὴν κάθοδον καὶ ἄνοδον. Προσθέτοντες τὴν μονάδα εἰς τὰ δύο μέλη τῆς ἐξισώσεως συσχετίζομεν αὐτὴν μὲ τὸν ἀριθμὸν μεταφορᾶς n , ἦτοι:

$$1 + \frac{\Delta c^-}{\Delta c^+} = \frac{\tau^-}{\tau^+} + 1 = \frac{\tau^- + \tau^+}{\tau^+}$$

καὶ ἐξ αὐτοῦ,

$$n_+ = \frac{\tau^+}{\tau^- + \tau^+} = \frac{1}{\left(\frac{\Delta c^-}{\Delta c^+} + 1\right)} \quad (153)$$

Τῇ βοηθείᾳ τῆς ἐξισώσεως (153) εὐρίσκομεν διὰ μετρήσεως τῶν ἀλλοιώσεων τῶν συγκεντρώσεων περὶ τὰ ἠλεκτρόδια τὸν ἀριθμὸν μεταφορᾶς ἐνὸς τῶν ἰόντων. Ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς τοῦ ἐτέρου ὑπολογίζεται ἐκ τῆς σχέσεως:

$$n_+ + n_- = 1 \quad (154)$$

Ἡ ἀναπτυχθεῖσα μέθοδος ἀποτελεῖ ταῦτοχρόνως δευτέρον τρόπον εὐρέσεως τῆς εὐκινήσεως τῶν ἰόντων. Διότι διὰ συνδυασμοῦ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Kohlrausch (149) μετὰ τῆς ἐξισώσεως (151) ἔχομεν:

$$\tau^+ = n_+ (\tau^+ + \tau^-) = n_+ \frac{\Lambda_\infty}{F} \quad (155)$$

καὶ κατ' ἀνάλογον τρόπον,

$$\tau^- = n_- (\tau^+ + \tau^-) = n_- \frac{\Lambda_\infty}{F} \quad (156)$$

Ὡστε ἡ ἀπόλυτος τιμὴ τῆς εὐκινήσεως ἰόντος τινὸς ὑπολογίζεται διὰ

μετρήσεως τοῦ ἀριθμοῦ μεταφορᾶς αὐτοῦ καὶ τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν.

Ἐν τούτοις αἱ οὕτω προσδιοριζόμενα εὐκίνησιαι περιέχουν συστηματικόν τι σφάλμα, προερχόμενον ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ ἀριθμοῦ μεταφορᾶς, αἵτινες προκύπτουσι ἐσφαλμένοι, ὅταν τὰ ἰόντα ἔχουσι μέγαν βαθμὸν ἐφυδατώσεως. Τὰ ἐφυδατωμένα ἰόντα ὀδεύοντα πρὸς τὰ ἠλεκτρόδια ἀποβάλλουσι, ἅμα τῇ ἐκφορτίσει, τὸ ὑδάτινον περιβλήμα των. Οὕτω μεταφέρουσι ὕδωρ πρὸς τὰ ἠλεκτρόδια καὶ ἐλαττώνουσι ἐκεῖ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου. Αἱ μεταβολαὶ λοιπὸν τῶν συγκεντρώσεων, τὰς ὁποίας μετρῶμεν, δὲν προέρχονται μόνον ἀπὸ τὴν διάφορον εὐκίνησιαν τῶν ἰόντων, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὴν μεταφορὰν ὕδατος. Πρὸς μέτρησιν τοῦ πραγματικοῦ ἀριθμοῦ μεταφορᾶς τῶν ἰόντων πρέπει νὰ ἀφαιρέσωμεν ἀπὸ τὴν παρατηρουμένην ἀραιώσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου τὴν ἐν τῇ μεταφορᾷ τοῦ ὕδατος προερχομένην.

Τοῦτο γίνεται εἴτε δι' ὑπολογισμοῦ, ὅταν ὁ βαθμὸς τῆς ἐφυδατώσεως τῶν ἰόντων εἶναι γνωστὸς ἐξ ἄλλων δεδομένων, εἴτε διὰ μετρήσεως τῆς ἀραιώσεως, τὴν ὁποίαν ὑφίσταται κατὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν προστεθεὶς μὴ ἠλεκτρολύτης εἰς τὸν περὶ τὰ ἠλεκτρόδια χῶρον. Ἐπειδὴ ὁ μὴ ἠλεκτρολύτης, π. χ. γλυκερίνη ἢ καλαμοσάκχαρον, δὲν ὀδεύει κατὰ τὴν δίοδον τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, ἢ ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεώς του προέρχεται ἐκ τῶν ἀπὸ τῆς ἐπιφανείας τῶν ἰόντων ἀπελευθερουμένων μορίων ὕδατος.

Ἡ μέτρησις τῆς ἀγωγιμότητος ἠλεκτρολυτικοῦ τινος διαλύματος γίνεται διὰ προσδιορισμοῦ τῆς ἀντιστάσεως τὴν ὁποίαν τοῦτο παρεμβάλλει εἰς τὴν δίοδον ἐναλλασσομένου ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Ἡ χρησιμοποίησις ἐναλλασσομένου ρεύματος εἶναι ἀναγκαία κατόπιν τῶν ὄσων ἐλέχθησαν περὶ τοῦ φαινομένου τῆς ἠλεκτρολύσεως. Διότι κατὰ τὴν δίοδον συνεχοῦς ρεύματος ἐπέρχονται ἀλλοιώσεις τοῦ ἠλεκτρολύτου διὰ τῆς ἀποθέσεως καὶ ἐξουδετερώσεως τῶν ἰόντων εἰς τὰ ἠλεκτρόδια, τὰ ὁποία, ὡς θέλομεν λεπτομερῶς εἶδει εἰς τὴν παράγραφον περὶ δυναμικῶν, προκαλοῦσι ἠλεκτρογενετικὰς δυνάμεις, αἵτινες εἶναι ἀντίρροποι πρὸς τὴν διαφορὰν δυναμικοῦ, ἣτις προκαλεῖ τὴν δίοδον τοῦ ρεύματος. Τὰ δημιουργούμενα δυναμικὰ πολώσεως, ὅπως ὠνομάσθησαν ταῦτα, ἐπιφέρουσι ἐλάττωσιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος πρὸς τὴν ἀρχικὴν κατεύθυνσιν καὶ προκαλοῦσιν οὕτω φαινομενικὴν αὔξισιν τῆς ἀντιστάσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου. Πρὸς ἀποφυγὴν τῆς δυσχερείας αὐτῆς χρησιμοποιοῦμεν ἐναλλασσόμενον ρεῦμα, τοῦτέστιν ρεῦμα τοῦ ὁποίου ἡ φορὰ ἀντιστρέφεται ὀρισμένης φορᾶς κατὰ δευτερόλεπτον (συνήθως ἐφαρμόζονται συχνότητες 10⁵) ὥστε τὰ δυναμικὰ πολώσεως ἐξουδετεροῦσιν ἄλληλα.

Πειραματικῶς ἡ μέτρησις τῆς ἀντιστάσεως γίνεται διὰ τῆς γεφύρας τοῦ Wheatstone, σχῆμα 54.

Τὸ κύκλωμα τροφοδοτεῖται δι' ἐναλλασσομένου ρεύματος προερχομένου ἐκ τοῦ δευτερογενοῦς κυκλώματος ἑνὸς πηγίου Ruhmkorff. Εἰς τοὺς τέσσαρας βραχίονας τοῦ κυκλώματος παρεμβάλλομεν τὰς ἀντιστάσεις R_1 , R_2 , R_3 , τῶν ὁποίων αἱ τιμαὶ δύνανται κατὰ βούλησιν νὰ μεταβληθῶσι, καὶ τὸ δοχεῖον μὲ τὸ διάλυμα τοῦ ἠλεκτρολύτου W τοῦ ὁποίου ἡ ἀντίστασις πρόκειται νὰ μετρηθῇ. Πρὸς ἐξακριβώσιν τῆς ἀντιστάσεως αὐτῆς μεταβάλλομεν τὰς ἀντιστάσεις R_1 , R_2 καὶ R_3 , μέχρις ὅτου τὸ δυναμικὸν τῶν σημείων A καὶ B γίνῃ τὸ αὐτό. Τοῦτο προδίδεται διὰ τοῦ τηλεφώνου T . Ὅταν τὰ δυναμικὰ εἰς τὰ σημεία A καὶ B εἶναι διάφορα, τότε διέρχεται διὰ τοῦ τηλεφώνου ἠλεκτρικὸν ρεῦμα καὶ ἀκούεται ὁ βόμβος τοῦ διακόπτου τοῦ πηγίου Ruhmkorff. Τοῦναντίον τὸ τηλεφώνον σιγᾷ, ὅταν δὲν διαρρέεται ὑπὸ ρεύματος. Τότε ἰσχύει ἡ σχέση:

$$\frac{R_3}{W} = \frac{R_1}{R_2}$$

ἣτις παράγεται δι' ἀπλῆς ἐφαρμογῆς τοῦ νόμου τοῦ Ohm εἰς τὸ σύστημα τῆς διακλαδώσεως τῆς γεφύρας τοῦ Wheatstone καὶ ἐκ τῆς ὁποίας ὑπολογίζεται τὸ ἄγνωστον W .

§ 5. Ἡ αὐτοδιάστασις τοῦ ὕδατος. Περὶ τοῦ P_H .

Εἰς τὸ ἐρώτημα, ἐὰν τὸ καθαρὸν ὕδωρ εἶναι ἀγωγὸς τῆς ἠλεκτρικῆς, ἔδωκεν ἀπάντησιν ὁ Kohlrausch, κατόπιν συστηματικῶν ἐρευνῶν. Ὑπέβαλλε τὸ ὕδωρ εἰς συστηματικὰς ἀποστάξεις ὑπὸ τέλειον ἀποκλεισμὸν τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος, μέχρις ὅτου ἡ ἀντίστασις τὴν ὁποίαν ἐπιρουσάζε εἰς τὴν δίοδον τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος δὲν μετεβάλλετο. Ἡ σταθερότης αὕτη ἐθεωρήθη ὡς ἐνδεικτικόν, ὅτι ἡ παραμένουσα μικρὰ ἀγωγιμότης ἀνήκει πραγματικῶς εἰς τὸ ὕδωρ καὶ δὲν ὀφείλεται εἰς τυχαίας ἀκαθαρσίας. Ἡ τιμὴ τῆς εἰδικῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ὕδατος εὐρέθῃ οὕτω ἴση πρὸς $3,8 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ εἰς 18°.

Πρέπει νὰ παραδεχθῶμεν, ὅτι ἡ ἀγωγιμότης αὕτη ὀφείλεται εἰς αὐτοδιάστασιν τοῦ ὕδατος εἰς ἰόντα ὑδρογόνου καὶ ὑδροξυλιόντα, συμφώνως πρὸς τὸν τύπον:



Ἐκ τῆς τιμῆς τῆς εἰδικῆς ἀγωγιμότητος ὑπολογίζομεν τὸν βαθμὸν τῆς διαστάσεως ἐφαρμόζοντες τὸν τύπον τοῦ Kohlrausch:

$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = \alpha$$

Δέν είναι όμως δυνατόν νά προσδιορίσωμεν ἀπ' εὐθείας τήν τιμήν τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν Λ_∞ , διότι ἡ προσθήκη ὕδατος δέν ἐπιφέρει ἀραιώσιν τῶν ἰόντων ὑδρογόνου καί ὑδροξυλιόντων καθ' ὅσον δέν προστίθενται μόνον μόρια ὕδατος, ἀλλά καί ἰόντα ὑδρογόνου καί ὑδροξυλιόντα, εἰς ἀναλογίας ἄστινας ὁρίζει ἡ σταθερά τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[HOH]} \quad (158)$$

Πρὸς ὑπολογισμὸν λοιπὸν τοῦ Λ_∞ ἀκολουθοῦμεν τήν ἔμμεσον ὁδὸν τοῦ ὑπολογισμοῦ ἐκ τῶν εὐκινήσιων τῶν δύο ἰόντων, συμφώνως πρὸς τὸν τύπον:

$$\Lambda_\infty = F(\tau_+ + \tau_-).$$

Ἡ εὐκινήσια τοῦ ἰόντος ὑδρογόνου ἐπὶ τὸ F ἀνέρχεται εἰς 314,5 τοῦ δὲ ὑδροξυλιόντος εἰς 174, ἄρα ἡ μοριακὴ ἀγωγιμότης τήν ὁποίαν θὰ ἐδείκνυε τὸ ὕδωρ εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν ἀνέρχεται εἰς $488,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Ἡ μοριακὴ ἀγωγιμότης Λ_v εἰς συνήθη ἀραιώσιν ὑπολογίζεται διὰ διαιρέσεως τῆς εἰδικῆς ἀγωγιμότητος διὰ τῆς μοριακῆς συγκεντρώσεως, ἥτοι:

$$\Lambda_v = \frac{\kappa}{0,055} = \frac{3,8 \cdot 10^{-8}}{0,055} = 6,84 \cdot 10^{-7}$$

ὅπου ὁ ἀριθμὸς 0,055 εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμορίων ὕδατος, ἅτινα περιέχει ἓν κυβικὸν ἑκατοστὸν, ἥτοι $\frac{n}{v}$.

Ἐκ τῶν δύο αὐτῶν δεδομένων ὑπολογίζομεν τὸν βαθμὸν τῆς διαστάσεως:

$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = \frac{6,84 \cdot 10^{-7}}{488,5} = 1,40 \cdot 10^{-9}$$

Ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς δεικνύει πόσον μικρὰ εἶναι ἡ αὐτοδιάστασις τοῦ ὕδατος ὑπὸ συνήθεις συνθήκας. Ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ αὐτοῦ προβαίνομεν εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῆς σταθερᾶς τῆς διαστάσεως, συσχετίζοντες τὸν νόμον τῆς ἀραιώσεως τοῦ W. Ostwald μὲ τὸν τύπον (145):

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[HOH]} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot c = \frac{(1,4 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 55,5}{1} = 1,1 \cdot 10^{-16}$$

ἐνθα τὸ α εἰς τὸν παρονομαστὴν παρημελήθη ἔναντι τῆς μονάδος.

Δυνάμεθα ὁμως νά ἐκφράσωμεν τὰς σχέσεις αὐτὰς καὶ κατ' ἄλλον τρόπον, ἐὰν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν, ὅτι ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀδιαστάτων μορίων

[HOH] δύναται νά θεωρηθῆ ὡς σταθερά, καθ' ὅσον ταῦτα εὐρίσκονται ἐν πολὺ μεγάλῃ περισσειᾷ, ἐν συγκρίσει μὲ τὰ ἰόντα ὑδρογόνου καί ὑδροξυλιόντα. Αἱ αὐξομειώσεις τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων αὐτῶν, γενόμεναι εἰς βάρος τῶν μορίων τοῦ ὕδατος, δέν ἐπηρεάζουν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀδιαστάτων μορίων. Συνεπῶς θεωροῦντες αὐτὴν σταθερὰν μεταφέρομεν τὴν τιμήν τῆς εἰς τὴν δεξιὰν πλευρὰν τῆς ἐξίσωσως 158 καὶ καταλήγομεν οὕτω εἰς νέαν σταθερὰν P,

$$P = [H^+] \cdot [OH^-] = K [HOH] \quad (159)$$

ἥτις παριστᾷ τὸ γινόμενον τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου καί τῶν ὑδροξυλιόντων τοῦ καθαροῦ ὕδατος ἥτοι:

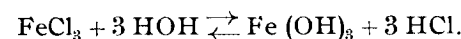
$$P = K \cdot 55,5 = 1,1 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 0,6 \cdot 10^{-14} \text{ εἰς } 18^\circ.$$

Ὡς πάραυτα θέλομεν εἶδει, ἡ ἐξίσωσις (159) ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς δξύτητος ἢ ἀλκαλικότητος διαλυμάτων.

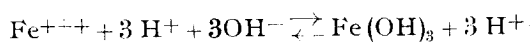
Τὸ γινόμενον τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος παραμένει σταθερόν, τὸ ὁποῖον σημαίνει, ὅτι, ἐὰν αὐξήσωμεν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου διὰ προσθήκης ξένων ἰόντων, ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑδροξυλιόντων θέλει ἐλαττωθῆ αὐτομάτως, οὕτως ὥστε ἡ τιμὴ τοῦ γινομένου αὐτῶν νά παραμείνῃ σταθερά. Τὸ αὐτὸ ἀκριβῶς θέλει συμβῆ, ἐὰν διὰ προσθήκης ξένων ἰόντων αὐξήσωμεν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ὑδροξυλιόντων.

Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνομεν, ὅτι δέν εἶναι δυνατόν διὰ προσθήκης ὅσον-δήποτε μεγάλου ποσοῦ ὑδροξυλιόντων νά ἐξαφανίσωμεν τελείως τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων ὑδρογόνου ἢ καὶ ἀντιθέτως. Συμφώνως πρὸς τὸν τύπον (159) ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἑνὸς τῶν δύο ἰόντων μηδενίζεται τότε μόνον, ὅταν ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἑτέρου γίνῃ ἄπειρος.

Ἡ τιμὴ τοῦ γινομένου τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος, ὡς θέλομεν ὀνομάσει τὴν σταθερὰν P, ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας αὐξάνει ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς, διότι ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας τῆς ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως 157 μετατοπίζεται ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ. Ὅτι πράγματι ἡ διάστασις τοῦ ὕδατος εἰς ἰόντα εὐνοεῖται δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας, ἀποδεικνύεται διὰ τῆς αὐξήσεως τοῦ βαθμοῦ τῆς ὑδρολύσεως ἀλάτων ἐν διαλύσει κατὰ τὴν αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας. Ὁ τριχλωριοῦχος σίδηρος π.χ. ὑφίσταται ἐν διαλύσει ὑδρολυτικὴν διάσπασιν συμφώνως πρὸς τὸν τύπον:



Ἐὰν ἀναγράψωμεν τὴν ἐξίσωσιν αὐτὴν εἰς τὴν ἰοντικὴν τῆς μορφῆν, δηλαδὴ παραλείψωμεν τὰ ἰόντα, ἅτινα ἐμφανίζονται εἰς τὴν ἀριστερὰν καὶ δεξιὰν πλευρὰν τῆς ἐξίσωσως, καταλήγομεν εἰς τὸν τύπον:

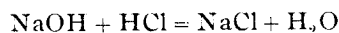


Δι' αὔξησεως τῆς θερμοκρασίας παρατηροῦμεν, ὅτι τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος καθίσταται ἐντονώτερον καὶ τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν αὔξησιν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου, τὸ ὁποῖον, παραμένον ἐν κolloειδῇ καταστάσει, προσδίδει εἰς τὸ διάλυμα τὸ φαιὸν χρῶμα. Ἡ μετατόπισις τῆς ἰσορροπίας πρὸς τὴν δεξιὰν πλευρὰν ὀφείλεται εἰς τὴν αὔξησιν τῶν ὑδροξυλιόντων, ἐπελθούσης δι' αὔξησεως τῆς αὐτοδιαστάσεως τοῦ ὕδατος.

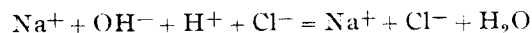
Διὰ παρακολουθήσεως τῆς μεταβολῆς τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ὕδατος, μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας, δηλαδὴ διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ θερμοκινῶν συντελεστοῦ τῆς ἀγωγιμότητος ἐξηκριβώθη τὸ μέγεθος τῆς μεταβολῆς τῆς σταθερᾶς K μὲ τὴν θερμοκρασίαν. Ἐκ τῆς μεταβολῆς αὐτῆς καὶ δι' ἐφαρμογῆς τοῦ τύπου τῶν ἰσοχῶρων ἀντιδράσεων (44):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

προσδιορίσθη ὁ τόνος τῆς αὐτοδιαστάσεως, τοὔτέστιν τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος, ὅπερ ἀπαιτεῖται πρὸς διάσπασιν τοῦ ὕδατος εἰς ἰόντα ὑδρογόνου καὶ ὑδροξυλιόντα καὶ εὑρέθη ἴση πρὸς 12,2 μεγάλας θερμοῦδας κατὰ γραμμόμοριον. Ἡ θερμότης αὕτη εἶναι ἀκριβῶς ἴση μὲ τὴν θερμότητα ἐξουδετερώσεως ἰσχυρῶν ὀξέων δι' ἰσχυρῶν βάσεων μὲ ἀντίστροφον σημεῖον. Πράγματι ἐὰν καταγράψωμεν τὴν ἐξίσωσιν τῆς ἐξουδετερώσεως:



εἰς τὴν ἰοντικὴν τῆς μορφήν:



καὶ ἔξ αὐτοῦ:



παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ ἐξουδετέρωσις δὲν εἶναι ἄλλο τι εἰμὴ ἡ ἔνωσις ἰόντων ὑδρογόνου καὶ ὑδροξυλιόντων πρὸς σχηματισμὸν ἀδιαστάτων μορίων ὕδατος, τοὔτέστιν τὸ ἀντίστροφον τῆς πραγματευθείσης αὐτοδιαστάσεως τοῦ ὕδατος (157).

Ἡ συμφωνία τῶν ἀριθμῶν ἀποτελεῖ νέον ἐπιχείρημα ὑπὲρ τῆς θεωρίας τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τοῦ Arrhenius.

Ἡ σταθερὰ τοῦ γινομένου τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος ἀποτελεῖ βᾶσιν πρὸς καθορισμὸν τῆς ἐννοίας τῆς πραγματικῆς ὀξύτητος ἑνὸς διαλύματος. Παρατηροῦμεν, ὅτι τὸ καθαρὸν ὕδωρ, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ μίαν ἰδανικῶς οὐδέτερον ἔνωσιν, ἔχει ἀκριβῶς ἴσας συγκεντρώσεις ἰόντων ὑδρογόνου καὶ ὑδροξυλιόντων. Δυνάμεθα λοιπόν, ἀκολουθοῦντες πρότασιν τοῦ Sørensen νὰ χαρακτηρίσωμεν τὴν ἀπόλυτον οὐδέτερότητα διαλύμα-

τός τινος λέγοντες, ὅτι ἡ συγκέντρωσις ἰόντων ὑδρογόνου αὐτοῦ ἰσοῦται μὲ 10^{-7} εἰς 25°. Καὶ τοῦτο διότι ὅταν ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων ὑδρογόνου ἔχει τὴν τιμὴν αὐτὴν ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑδροξυλιόντων ἔχει ἀκριβῶς τὴν αὐτὴν τιμὴν ὥστε τὸ διάλυμα νὰ εἶναι οὐδέτερον, ἀφοῦ

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \text{ καὶ } [\text{H}^+]^2 = 10^{-14}, [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ εἰς } 25^\circ$$

Ἐὰν ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων ὑδρογόνου ὑπερβαίνει τὴν τῶν ὑδροξυλιόντων τὸ διάλυμα εἶναι ὀξινον, ἐὰν εἶναι μικρότερα τὸ διάλυμα εἶναι ἀλκαλικόν. Πρὸς εὐχερέστερον χαρακτηρισμὸν τῆς ὀξύτητος τοῦ διαλύματος χρησιμοποιοῦμεν ἀντὶ τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου τὸν ἀρνητικὸν λογάριθμον αὐτῆς, ὅπερ ὀνομάζομεν ΡΗ. Ἀντὶ π. χ. νὰ εἴπωμεν, ὅτι τὸ οὐδέτερον διάλυμα ἔχει μίαν συγκέντρωσιν ἰόντων ὑδρογόνου ἴσην πρὸς 10^{-7} λέγομεν, ὅτι τὸ ΡΗ αὐτοῦ εἶναι 7. Κατ' ἀκολουθίαν, ὅταν τὸ ΡΗ διαλύματος εἶναι μικρότερον τοῦ 7 (ὁπότε ἡ συγκέντρωσις ἰόντων ὑδρογόνου εἶναι μεγαλύτερα τοῦ 10^{-7}) τότε τὸ διάλυμα εἶναι ὀξινον. Ὅταν τὸ ΡΗ εἶναι μεγαλύτερον τοῦ 7 τὸ διάλυμα εἶναι ἀλκαλικόν.

Ὁ κάτωθι πίναξ δίδει τὴν ἀριθμητικὴν ἀντιστοιχίαν μεταξὺ τῶν συγκεντρώσεων ἰόντων ὑδρογόνου καὶ τοῦ ΡΗ.

Πίναξ 20.

Συγκέντρωσις H^+	ΡΗ
ὀξινον πεδίων	2
10^{-2}	4
10^{-4}	6
οὐδέτερον σημείον	7
10^{-6}	8
10^{-7}	9
ἀλκαλικόν πεδίων	
10^{-8}	
10^{-9}	

Ἐκτὸς τῆς ὑπὸ τοῦ ΡΗ ἐκφραζομένης πραγματικῆς ὀξύτητος διαλύματός τινος ὑπάρχει καὶ μία ὀξύτης τὴν ὁποίαν θὰ ὀνομάσωμεν στοιχειομετρικὴν ὀξύτητα τοῦ διαλύματος, διότι ἐν αὐτῇ περιλαμβάνονται οὐχὶ μόνον τὰ ἐλεύθερα ἰόντα ὑδρογόνου (πραγματικὴ ὀξύτης) ἀλλὰ καὶ τὰ ἰόντα ὑδρογόνου, ἅτινα δύνανται, ἀπομακρυνομένων τῶν ὑπαρχόντων, νὰ ἐμφανισθῶσι ἔξ ἀδιαστάτων μορίων. Διάλυμα ὀξικοῦ ὀξέος π. χ. ἡ οἶου-δῆποτε ἄλλου ἀσθενοῦς ὀξέος δύναται νὰ χρησιμεύσῃ ὡς παράδειγμα διὰ τὴν διαστολὴν τῶν δύο αὐτῶν ἐννοιῶν. Ἐπειδὴ ἐν διαλύσει ὑφίσταται κατάστασις ἰσορροπίας μεταξὺ ἀδιαστάτων μορίων καὶ ἰόντων συμφώνως πρὸς τὴν ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν:

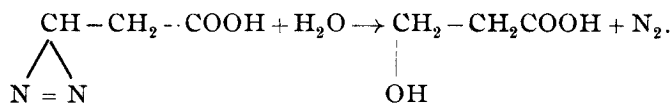


ή μὲν πραγματικὴ δξύτης παρίσταται διὰ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ὑδρογόνου, ἅτινα ὑφίστανται ἐν ἐλευθέρῳ καταστάσει, ἡ δὲ στοιχειομετρικὴ δξύτης παρίσταται διὰ τῶν ἐλευθέρων ἰόντων καὶ τῶν ἰόντων τὰ ὁποῖα προοιούσης τῆς ἀραιώσεως δύνανται νὰ ἐμφανισθῶσι διὰ διασπάσεως ἐκ τῶν ἀδιαστάτων μορίων τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος.

Αἱ πειραματικαὶ μέθοδοι πρὸς προσδιορισμὸν τῆς πραγματικῆς δξύτητος εἶναι κατὰ συνέπειαν ῥιζικῶς διάφοροι τῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ τῆς στοιχειομετρικῆς δξύτητος. Ἡ στοιχειομετρικὴ δξύτης προσδιορίζεται ὀγκομετρικῶς δι' ἐξουδετερώσεως τοῦ ὀξέος ἢ ἀλκάλους ὑπὸ διαλύματος γνωστῆς περιεκτικότητος. Τὰ ἰόντα ὑδρογόνου ἐξουδετερῶμενα ὑπὸ τῶν ὑδροξυλιόντων ἀπομακρύνονται ἀπὸ τὴν ἰσορροπίαν εἰς τὴν ὁποίαν εὐρίσκονται μετὰ τῶν ἀδιαστάτων μορίων. Τὰ δημιουργούμενα κενὰ ἀναπληροῦνται διὰ διασπάσεως νέων ἰόντων ἐκ τῶν ἀδιαστάτων μορίων καὶ τοῦτο συνεχίζεται ἕως ὅτου ὀλόκληρος ἡ ποσότης τῶν ἐν ἐφεδρεῖα εὐρισκομένων ἰόντων ὑδρογόνου καταναλωθῇ διὰ τῆς ἐξουδετερώσεως.

Ἐν ἀντιθέσει πρὸς αὐτὴν αἱ μέθοδοι προσδιορισμοῦ τῆς πραγματικῆς δξύτητος ἀποβλέπουσι εἰς τὴν ἐξακριβώσιν τῶν ἐλευθέρων ἰόντων ὑδρογόνου εἰς τὴν κατάστασιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας ἄνευ διαταραχῆς αὐτῆς, οὕτως ὥστε τὰ ἀδιάστατα μέρη νὰ παραμείνωσιν ἀναλλοίωτα. Αἱ κυριώτεροι τῶν μεθόδων αὐτῶν εἶναι αἱ ἑξῆς:

1) Ἡ ταχύτης ἀποσυνθέσεως τοῦ ἄζιδοπροπιονικοῦ ὀξέος:



ἐξαργάται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν ἰόντων ὑδρογόνου τοῦ διαλύματος καὶ εἶναι ἀνάλογος πρὸς αὐτήν. Συνεπῶς διὰ προσδιορισμοῦ τῆς ποσότητος τοῦ ἄζώτου ὅπερ ἐκλύεται εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου προσδιορίζομεν τὸ ΡΗ τοῦ διαλύματος.

2) Ἡ ταχύτης τῆς ἱμβεροποιήσεως τοῦ καλαμοζαχάρου (βλ. σελ. 118) εἶναι ἐπίσης ἐξάρτησις τῆς πραγματικῆς δξύτητος τοῦ διαλύματος. Ὁ ρόλος τῶν ἰόντων ὑδρογόνου εἶναι καθαρῶς καταλυτικὸς καὶ συνεπῶς ταῦτα δὲν καταναλίσκονται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν. Ἡ ταχύτης τῆς ἱμβεροποιήσεως παρακολουθεῖται διὰ μετρήσεως τῆς ἀλλοιώσεως τῆς στροφικῆς ἰκανότητος τοῦ διαλύματος.

3) Ἡ ἠλεκτρομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου βασίζεται ἐπὶ τοῦ γεγονότος, ὅτι διάλυμα ὀξέος ἐν ἐπαφῇ μετὰ ἠλεκτροδίου ἐκ λευκοχρῶσου, περιβαλλομένου ὑπὸ ἀερίου ὑδρο-

γόνου, ἐμφανίζει διαφορὰν δυναμικοῦ ἔναντι τοῦ ἠλεκτροδίου, ἣτις ἐξαργάται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων ὑδρογόνου αὐτοῦ. Συγκρίνοντας τὸ δυναμικὸν τοῦτο μετὰ τοῦ δυναμικοῦ, ὅπερ προσλαμβάνει ἕτερον διάλυμα γνωστῆς δξύτητος ἔναντι τοῦ αὐτοῦ ἠλεκτροδίου προσδιορίζομεν τὴν ἄγνωστον δξύτητα τοῦ πρώτου διαλύματος. Ἡ μέθοδος αὕτη θέλει ἐννοηθῇ πληρέστερον εἰς ἐπομένην παράγραφον, ἔνθα θὰ ἀναπτυχθῇ ἡ θεωρία τῶν ἠλεκτρολυτικῶν δυναμικῶν τοῦ Nernst.

4) Ἡ χρωματομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου βασίζεται ἐπὶ τοῦ φαινομένου, ὅτι ὀργανικαὶ τινες ἐνώσεις, καλούμεναι δείκται, ἐμφανίζουσιν διάφορα χρώματα ἀναλόγως πρὸς τὴν δξύτητα τοῦ διαλύματος εἰς τὸ ὁποῖον εὐρίσκονται. Ὁ κάτωθι πίναξ ἀναφέρεται εἰς σειρὰν τοιούτων δεικτῶν, τῶν ὁποίων τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως τοῦτέστιν τὸ χρῶμα ἀλλάζει εἰς τὴν παρσπλεύρωσιν ἀναγεγραμμένην συγκέντρωσιν ἰόντων ὑδρογόνου.

Πίναξ 21.

Δείκται	Χρῶμα εἰς ὀξινὴν ἀντίδρασιν	ΡΗ ἐνθα γίνεται ἀλλαγὴ τοῦ χρώματος	Χρῶμα εἰς ἀλκαλικὴν ἀντίδρασιν
		← ἀπὸ εἰς →	
Κυανοῦν θυμόλης	ἐρυθρὸν	1,2 — 2,8	κίτρινον
» βρωμοφαινόλης	κίτρινον	3,0 — 4,6	κυανοῦν
Ἐρυθρὸν μεθυλίου	ἐρυθρὸν	4,4 — 6,0	κίτρινον
Πορφυρ. βρωμοκρεζόλης	κίτρινον	5,2 — 7,0	πορφυροῦν
Κυανοῦν βρωμοθυμόλης	»	6,0 — 7,6	βαθὺ κυανοῦν
Ἐρυθρὸν φαινόλης	ὠχροκίτρινον	6,8 — 8,4	ἐρυθρὸν
» κρεζόλης	κίτρινον	7,8 — 8,8	ἐρυθρὸν
Κυανοῦν θυμόλης	»	8,0 — 9,6	βαθὺ κυανοῦν
Φαινολφθαλεῖνη	ἄχρουν	8,2 — 10,0	ρόδοχρουν

Πρὸς ἐξακριβώσιν τοῦ ΡΗ διαλύματος τινος διὰ τῆς χρωματομετρικῆς μεθόδου προβαίνομεν ὡς ἑξῆς:

Εἰς σειρὰν δοκιμαστικῶν σωλῶνων, περιεχόντων μικρὰν ποσότητα τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν διαλύματος, ῥίπτομεν 2 ἕως 3 σταγόνας ἐκάστου τῶν ἀναφερόμενων δεικτῶν καὶ παρατηροῦντες τὸ χρῶμα αὐτῶν ἐξακριβοῦμεν ποῖος δεικτῆς εὐρίσκεται εἰς τὸ σημεῖον ἀλλαγῆς χρώματος. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον εὐρίσκομεν, ὅτι τὸ ΡΗ τοῦ διαλύματος κεῖται μεταξὺ τῶν ὀρίων 6 καὶ 7 ἢ 8 καὶ 9 ἢ 3 καὶ 4 δηλαδὴ μεταξὺ τιμῶν ἀπεχουσῶν κατὰ μίαν μονάδα.

Πρὸς ἀκριβέστερον προσδιορισμὸν τοῦ ἀγνώστου ΡΗ τοῦ διαλύματος

χρησιμοποιούμεν τὰ ὀνομαζόμενα ῥυθμιστικὰ διαλύματα. Τὰ διαλύματα ταῦτα εἶναι μίγματα ἀσθενῶν ὀξέων ἢ ἀσθενῶν βάσεων μετὰ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλάτων τῶν ὀξέων ἢ βάσεων ὡς π. χ. μίγματα CH_3COOH καὶ CH_3COONa ἢ Na_2HPO_4 καὶ H_3PO_4 , καὶ ἔχουσι τὴν ἰδιότητα νὰ παρουσιάζωσιν ὄρισμένον pH , τὸ ὁποῖον εἶναι ἀνεξάρτητον ἀπὸ τὴν ἀραιώσιν τοῦ διαλύματος. Ὁ λόγος τῆς ἀνεξαρτησίας αὐτῆς θέλει γίνῃ πρόδηλος, ὅταν θὰ ἀναπτύξωμεν τὰ τῶν ἠλεκτροχημικῶν ἰσορροπιῶν ἀλάτων ἐν ὑδρολύσει. Ἡ μεγάλη πρακτικὴ σπουδαιότης τῶν ῥυθμιστικῶν διαλυμάτων ἔγκειται εἰς τὴν ἰκανότητα αὐτῶν νὰ ἀντισταθμίζουσι μικρὰς ἐκ τῶν ἔξωθι ἐπιχειρουμένας ἀλλοιώσεις τῆς συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου. Δι' ἐπαφῆς π. χ. διαλύματός τινος μικρᾶς συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου μετὰ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος ἐπέρχεται ἀλλαγὴ τοῦ pH αὐτοῦ, λόγῳ τῆς διαλύσεως τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ CO_2 . Ἐὰν ὅμως τὸ διάλυμα ἔχει ῥυθμιστικὰς ἰκανότητας τὸ pH αὐτοῦ θέλει μείνει σταθερόν, τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος δεσμευομένου καταλλήλως. Τὸ αὐτὸ θὰ συνέβαινεν ἐὰν ἐπεχειρεῖ τις διὰ προσθήκης μικρᾶς ποσότητος ὑδροξυλίωντων νὰ καταστήσῃ τὸ διάλυμα ἀλκαλικώτερον. Τὰ ὑδροξυλιόντα θὰ καταναλίσκοντο ὑπὸ τοῦ ῥυθμιστικοῦ διαλύματος κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε τὸ pH αὐτοῦ νὰ παραμείνῃ σταθερόν.

Τὰ ῥυθμιστικὰ διαλύματα ἔχουν μεγίστην σημασίαν εἰς τὴν φυσιολογίαν τῶν ὕγρων, διότι παριστῶσι ἀμυντικὰ μέσα ἐναντίον ἐξωτερικῶν ἐπιθέσεων κατὰ τῆς σταθερᾶς ἀντιδράσεως αὐτῶν.

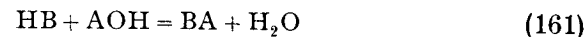
Ἐπανερχόμεθα νῦν εἰς τὴν περιγραφὴν τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ pH διαλύματός τινος. Παρασκευάζομεν σειρὰν τοιοῦτων ῥυθμιστικῶν διαλυμάτων τῶν ὁποίων τὸ pH μεταβάλλεται κανονικῶς ἀπὸ τῆς τιμῆς 6–7 ἢ 8–9 ἢ 3–4 δηλαδὴ τῶν ὁποίων τὸ pH τοῦ πρώτου καὶ τελευταίου κατὰ σειρὰν διαφέρουσι κατὰ μίαν μονάδα καὶ προσθέτομεν εἰς ἕκαστον αὐτῶν ἀνὰ δύο ἕως τρεῖς σταγόνας τοῦ δείκτου τοῦ ὁποίου τὴν ἐναλλαγὴν τοῦ χρώματος ἐξηκριβώσαμεν εἰς τὸ προαναφερθὲν πείραμα. Διὰ συγκρίσεως τῆς ἐντάσεως τῆς χροιάς τῶν διαλυμάτων αὐτῶν μετὰ τὸ ὑπὸ ἔξετασιν ὕγρον εὐρίσκομεν τὸ ἄγνωστον pH τοῦ διαλύματος μετὰ ἀκριβειαν δύο μονάδων εἰς τὸ δεῦτερον δεκαδικὸν ψηφίον, ἦτοι + 0,02.

Ποίους ὅμως ὄρους πρέπει νὰ πληρῇ οὐσία τις, ἵνα δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς δείκτης, θέλομεν ἐννοήσῃ κατωτέρω, ἀφοῦ περιγράψωμεν τὴν θεωρίαν τῶν δεικτῶν τοῦ W. Ostwald.

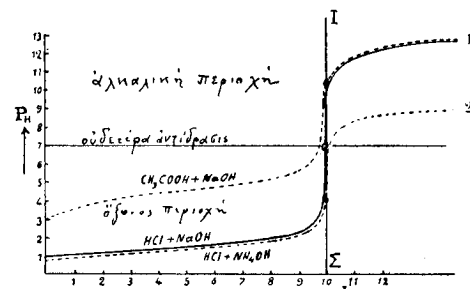
§ 6. Θεωρία ὀγκομετρήσεως. Περὶ δεικτῶν.

Ὁ ὀγκομετρικὸς προσδιορισμὸς ὀξέος τινὸς διὰ μιᾶς βάσεως (καὶ ἀντιστρόφως) διὰ βαθμιαίας προσθήκης διαλύματος τῆς βάσεως γνωστῆς

περιεκτικότητος βασιζέται εἰς τὴν εὐρεσίαν τοῦ στοιχειομετρικῶς ἰσοδυναμου σημείου ὀξέος καὶ βάσεως διὰ χρησιμοποίησεως οὐσίας τινὸς καλουμένης δείκτου. Ἐκ τούτου συμπεραίνομεν, ὅτι ὁ δείκτης δὲν ὀφείλει νὰ δεικνύῃ τὸ ἀπὸ ἀπόψεως ἀντιδράσεως οὐδέτερον σημεῖον τοῦ διαλύματος, ἀλλὰ πρέπει νὰ δεικνύῃ τὸ σημεῖον ἔνθα τοῦτο περιέχει ἰσοδυναμούς ποσότητας ὀξέος καὶ βάσεως, συμφώνως πρὸς τὸν τύπον:



Οἱ ἀκόλουθοι συλλογισμοὶ δεικνύουν, ὅτι τὸ στοιχειομετρικῶς ἰσοδυναμον σημεῖον δὲν συμπίπτει ἀναγκαστικῶς δι' ὄλα τὰ ὀξέα καὶ ὄλας τὰς βάσεις μετὰ τοῦ οὐδέτερου σημείου. Πρὸς τοῦτο θεωρήσωμεν τὴν μεταβολὴν τοῦ pH διαλύματος ἰσχυροῦ τινος ὀξέος (HCl) κατὰ τὴν ὀγκομετρικὴν ἐξουδετέρωσιν αὐτοῦ ὑπὸ ἰσχυροῦ ἀλκάλους (NaOH). Εἰς τὸ σχῆμα 55 εἶναι ἀναγεγραμμένα εἰς μὲν τὴν τεταγμένην τὰ pH τοῦ ὀγκομετρούμενου διαλύματος εἰς δὲ τὴν τετμημένην τὰ κυβικὰ ἑκατοστὰ τοῦ προστιθεμένου ἀλκάλους. Ἡ καμπύλη 1 δεικνύει τὴν ἀλλαγὴν τῆς ὀξύτητος τοῦ διαλύματος προοίους τῆς ἐξουδετερώσεως αὐτοῦ.



Σχ. 55.

Ἡ καμπύλη τοῦ pH τοῦ διαλύματος ἀνέρχεται ἀρχικῶς μὲν βραδέως κατόπιν ὅμως, ὅταν πλησιάσωμεν εἰς τὸ σημεῖον στοιχειομετρικῆς ἀναλογίας ὀξέος καὶ βάσεως, ἀλλάζουσα αἰφνιδίως κλίσιν διέρχεται διὰ τοῦ οὐδέτερου σημείου 7 ἵνα εἰσέλθῃ εἰς τὴν ἀλκαλικὴν περιοχὴν. Πρὸς μεταβολὴν τοῦ pH ἀπὸ 4 μέχρι 8 δηλαδὴ διὰ μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως ὑδρογόνου κατὰ 10000, ἀρκοῦν ὀλίγα δέκατα τοῦ κυβικοῦ ἑκατοστοῦ τοῦ ἀλκάλους. Ἐκ τῆς καμπύλης ἀναγνωρίζομεν, ὅτι εἰς τὴν περιπτώσιν ὀγκομετρήσεως ἰσχυροῦ ὀξέος μετὰ ἰσχυρὰν βᾶσιν τὸ σημεῖον τῆς στοιχειομετρικῆς ἀντιστοιχίας συμπίπτει μετὰ τὸ οὐδέτερον σημεῖον τῆς ἀντιδράσεως τοῦ διαλύματος, διότι ἡ εὐθεῖα τοῦ ἰσοδυναμου σημείου $\text{I}\Sigma$ τέμνει τὴν καμπύλην τοῦ pH ἀκριβῶς εἰς τὸ οὐδέτερον σημεῖον 7.

Τελείως διάφορος ἀπὸ τῆς ἀπόψεως αὐτῆς εἶναι ἡ καμπύλη 2, ἣτις παριστᾷ τὴν πορείαν τῆς ἀλλαγῆς τοῦ pH διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐξουδετερούμενον μετὰ ἀσθενῆ βᾶσιν π. χ. τὴν ἀμμωνίαν. Κατ' ἀρχὰς καὶ ἐδῶ ἡ ὀξύτης τοῦ διαλύματος ἐλαττοῦται βραδέως, εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ση-

μείου τῆς στοιχειομετρικῆς ἰσοδυναμίας ὅμως αὕτη μεταβάλλεται ὀραγμαίως καὶ ἡ καμπύλη εἰσέρχεται εἰς τὴν ἀλκαλικὴν περιοχὴν. Ἄλλὰ ἡ εὐθεῖα τοῦ ἰσοδυνάμου ΙΣ δὲν τέμνει τὴν καμπύλην 2 εἰς τὸ οὐδέτερον σημεῖον 7, ἀλλὰ εἰς ὄξυνον περιοχὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς ΡΗ = 4.

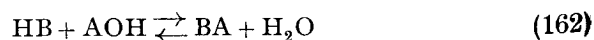
Κατ' ἀκολουθίαν τὸ σημεῖον τοῦ στοιχειομετρικοῦ ἰσοδυνάμου δὲν συμπίπτει μετὰ τοῦ σημείου τῆς οὐδετερότητος, ἀλλὰ κεῖται εἰς τὴν ὄξυνον περιοχὴν, ἐφ' ὅσον ὀγκομετροῦμεν ἰσχυρὸν ὄξυ μὲ ἀσθενῆ βάσιν.

Ἡ καμπύλη 3 παριστᾷ κατ' ἀνάλογον τρόπον τὴν ἀλλοίωσιν τοῦ ΡΗ διαλύματος τοῦ ἀσθενοῦς ὀξικοῦ ὀξέος κατὰ τὴν ὀγκομέτρησίν του μὲ μίαν ἰσχυρὰν βάσιν (NaOH). Ἀφοῦ διέλθωμεν δι' ἐνὸς πεδίου, ὅπου ἡ καμπύλη ἔχει μικρὰν κλίσιν εἰσερχόμεθα λίαν ἀποτόμως, περὶ τὸ σημεῖον τοῦ στοιχειομετρικοῦ ἰσοδυνάμου, εἰς τὴν ἀλκαλικὴν περιοχὴν. Ἡ στοιχειομετρικὴ ἀναλογία ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν μὲ ἀλκαλικὴν ἀντίδρασιν (ΡΗ = 10) τοῦ ὀγκομετρούμενου διαλύματος.

Ἡ καμπύλη ἡ παριστᾷσα τὴν πορείαν τῆς μεταβολῆς τοῦ ΡΗ διαλύματος ἀσθενοῦς ὀξέος κατὰ τὴν ὀγκομέτρησίν του μὲ μίαν ἀσθενῆ βάσιν (ἢ καὶ ἀντιστρόφως) στερεῖται τμημάτων ἀποτόμου ἀλλαγῆς τοῦ ΡΗ. Συνεπῶς δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ καθορίσωμεν μετ' ἀκριβείας, ὁποιοῦν δῆποτε δείκτην καὶ ἐὰν χρησιμοποιήσωμεν, τὸ σημεῖον τῆς στοιχειομετρικῆς ἐξουδετερώσεως αὐτῶν. Ἐξ αὐτῶν προκύπτει καὶ ὁ γνωστὸς ἀναλυτικὸς κανὼν, ὅτι δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ὀγκομετρήσωμεν ἀσθενῆ βάσιν μὲ ἀσθενὲς ὄξυ καὶ τάνάπαλιν.

Εἶναι προφανές, ὅτι πρὸς ἀκριβῆ προσδιορισμὸν τοῦ ἐνδιαφέροντος ἡμᾶς σημείου τοῦ ἰσοδυνάμου ἡ ἐκλογὴ τοῦ δείκτου πρέπει νὰ εἶναι τοιαύτη, ὥστε τὸ σημεῖον τῆς ἀλλαγῆς τοῦ χρώματός του νὰ εἶναι ταυτοχρόνως καὶ τὸ σημεῖον ἐνθα ἡ καμπύλη τέμνει τὴν εὐθεῖαν τοῦ ἰσοδυνάμου. Οὕτω κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν ἰσχυροῦ ὀξέος μὲ ἰσχυρὰν βάσιν ὁ κατάλληλος δείκτης εἶναι ἐκεῖνος τοῦ ὁποίου τὸ χρῶμα ἀλλάζει εἰς τὴν οὐδέτεραν περιοχὴν, ἥτοι εἰς τὸ ΡΗ = 7. Κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν ἀσθενοῦς βάσεως μὲ ἰσχυρὸν ὄξυ πρέπει νὰ χρησιμοποιήσωμεν δείκτην τοῦ ὁποίου ἡ ἀλλαγὴ χρώματος γίνεται εἰς τὸ ὄξυνον πεδίου, ἥτοι περίπου ΡΗ = 3 ἕως 4. Τοιοῦτος δείκτης εἶναι π. χ. τὸ ἐρυθρὸν τοῦ μεθυλίου. Ἀντιθέτως κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν ἀσθενοῦς ὀξέος μὲ ἰσχυρὰν βάσιν ὁ δείκτης ὀφείλει νὰ ἀλλάξῃ τὸ χρῶμα του εἰς τὴν ἀλκαλικὴν περιοχὴν, ἥτοι περίπου εἰς ἓνα ΡΗ = 8 ἕως 9. Πρὸς τοῦτο κατάλληλος δείκτης εἶναι ἡ φαινολφθαλεΐνη ἢ οἷοςδῆποτε ἄλλος, ὅστις ἀλλάζει χρῶμα εἰς ἓνα ΡΗ = 8 ἕως 9.

Καταγράφοντες τὸν τύπον τῆς ἐξουδετερώσεως ἀσθενῶν ὀξέων μὲ ἰσχυρὰν βάσιν (ἢ καὶ ἀντιθέτως) ὡς ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν:

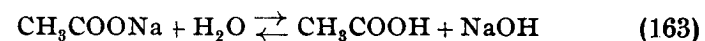


ἀναγνωρίζομεν, ὅτι ἡ ἀλκαλικότης ἡ ὀξύτης τοῦ ἐξουδετερωθέντος διαλύματος προέρχεται ἐκ τῆς ὑδρολύσεως τοῦ σχηματιζομένου ἄλατος. Δυνάμεθα συνεπῶς νὰ ἐκφράσωμεν τὰ περὶ τῆς ἐκλογῆς τοῦ καταλλήλου δείκτου ἀνωτέρω λεχθέντα συντομώτερον καὶ ἀκριβέστερον ὡς ἑξῆς:

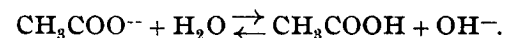
Κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν ὀξέος ἡ βάσεώς τινος πρέπει νὰ χρησιμοποιήσωμεν δείκτην τοῦ ὁποίου τὸ χρῶμα ἀλλάζει εἰς τὸ ΡΗ τοῦ διαλύματος τοῦ κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν σχηματιζομένου ἄλατος.

Ἡ σύμπτωσις τοῦ σημείου τοῦ στοιχειομετρικοῦ ἰσοδυνάμου μὲ τὸ οὐδέτερον σημεῖον τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσχυρῶν βάσεων καὶ ἰσχυρῶν ὀξέων ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι τὰ ἄλατα αὐτῶν δὲν ὑπόκεινται εἰς ὑδρόλυσιν. Ἐν ἐκ τῶν κυριωτέρων συνεπῶς προβλημάτων τῆς ὀγκομετρήσεως εἶναι καὶ ἡ ἀκριβῆς γνῶσις τοῦ βαθμοῦ τῆς ὑδρολύσεως ἁλάτων ἀσθενῶν ὀξέων μὲ ἰσχυρὰς βάσεις ἢ ἰσχυρῶν βάσεων μὲ ἀσθενῆ ὀξέα.

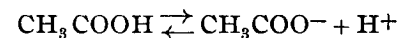
Ἄς στραφῶμεν πρὸς τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ βαθμοῦ τῆς ὑδρολύσεως ἄλατος τινὸς ἀσθενοῦς ὀξέος μὲ ἰσχυρὰν βάσιν ὅπως εἶναι π. χ. τὰ ἀλκαλικά ἄλατα τῶν ὀργανικῶν ὀξέων. Ὁ τύπος (163) παριστᾷ τὴν ὑδρολυτικὴν ἰσορροπίαν τοῦ ὀξικοῦ νατρίου:



ἢ καταγράφοντες αὐτὴν εἰς τὴν ἰοντικὴν τῆς μορφῆς, ἔχομεν:



Ἐκτὸς ὅμως αὐτῆς τῆς ἰσορροπίας ἔχομεν ἐν διαλύσει καὶ τὴν ἰσορροπίαν τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διασπάσεως τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, δηλ.:



ἀκολουθοῦσαν τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K \quad (164)$$

καὶ τὴν ἰσορροπίαν τῆς αὐτοδιασπάσεως τοῦ ὕδατος, τοῦτέστιν τὸ σταθερὸν γινόμενον τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος, δηλαδή:

$$[\text{H}^+][\text{OH}]^- = P \quad \text{ἢ} \quad [\text{H}^+] = \frac{P}{[\text{OH}]^-}$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων αὐτῶν ἔχομεν:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}]^-} = \frac{K}{P} \quad (165)$$

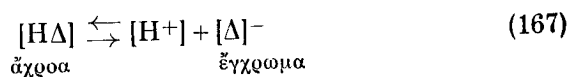
Ἡ ἐξίσωσις (165) παριστᾷ τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν ἐφηροσμένον ἐπὶ τῆς ὑδρολυτικῆς ἰσορροπίας (163). Λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν, ὅτι $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$, ἀφοῦ τὸ NaOH ὡς ἰσχυρὸς ἠλεκτρολύτης εὐρίσκεται ἐν τελείᾳ διαστάσει, καταλήγομεν εἰς τὸν τύπον:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{P \cdot \text{CH}_3\text{COO}^-}{K}} \quad (166)$$

ὅστις παριστᾷ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ὑδροξυλιόντων τοῦ διαλύματος τοῦ ἁλατος, (τὴν ὁποίαν δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὡς μέτρον τοῦ βαθμοῦ τῆς ὑδρολύσεως αὐτοῦ) ὡς συνάρτησιν τῆς περιεκτικότητος τοῦ διαλύματος εἰς ὀξικά ἀνίοντα, τοῦ σταθεροῦ γινόμενου τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος καὶ τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς συγγενείας τοῦ ὀξέος. Ἡ διερεύνησις τοῦ τύπου (166) δεικνύει, ὅτι ἡ ὑδρολυτικὴ διάσπασις ἁλατός τινος εἶναι τόσον μεγαλύτερα ὅσον μεγαλύτερον τὸ γινόμενον τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος (δηλ. ὅσον ὑψηλοτέρα ἢ θερμοκρασία τοῦ ὕδατος, βλέπε σελὶς 203) καὶ ὅσον μικροτέρα ἢ σταθερὰ τῆς χημικῆς συγγενείας τοῦ ὀξέος δηλ. ὅσον ἀσθενέστερον τὸ ὀξύ. Εἰσάγοντες εἰς τὸν τύπον τὰς τιμὰς διὰ τὸ P καὶ K, εὐρίσκομεν τὴν ἀριθμητικὴν τιμὴν τοῦ βαθμοῦ τῆς ὑδρολύσεως.

Θὰ ἐξετάσωμεν νῦν ποίας ιδιότητος πρέπει νὰ ἔχη οὐσία τις, ἵνα δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς δείκτης κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν βάσεων ἢ ὀξέων.

Ὁ W. Ostwald ἔδωκεν τὸν ἐξῆς ὄρισμόν διὰ τοὺς δείκτας. Δείκται εἶναι ἀσθενεῖς βάσεις ἢ ἀσθενῆ ὀξέα τῶν ὁποίων τὰ ἀδιάστατα μόρια ἔχουσιν διάφορον χρῶμα τῶν ἰόντων. Ἐκ τοῦ ὀρισμοῦ αὐτοῦ προκύπτει καὶ ὁ μηχανισμὸς τῆς ἐξακριβώσεως τοῦ οὐδέτερου σημείου διὰ τοῦ δείκτου. Ὑποθετήτω, ὅτι ὁ δείκτης εἶναι ὀσθενές τι ὀξύ. Τὸ διάλυμα αὐτοῦ θὰ παρουσιάζη τὴν ἐξῆς ἰσορροπίαν:



Ὑποθέτοντες, ὅτι τὰ ἀνίοντα Δ^- εἶναι ἐρυθρὰ τὰ δὲ ἀδιάστατα μόρια ἄνευ χρώματος, παρατηροῦμεν, ὅτι δυνάμεθα νὰ μεταβάλλωμεν τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος π. χ. ἀπὸ ἐρυθρὸν εἰς ἄχρουν διὰ προσθήκης ἰόντων ὑδρογόνου. Διότι ἡ προσθήκη ἰόντων ὑδρογόνου μετατοπίζει τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας τῆς ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως (167) ἐκ δεξιῶν πρὸς τ' ἀριστερά, δηλαδὴ ἐλαττώνει τὸ ποσὸν τῶν ἐρυθρῶν ἀνιόντων πρὸς ὄφελος τῶν ἀχρῶν ἀδιαστάτων μορίων. Ἀντιθέτως διὰ προσθήκης ὑδροξυλιόντων, δηλαδὴ δι' ἀπομακρύνσεως ἢ ἐξουδετερώσεως τῶν ἰόντων ὑδρογόνου μετατοπίζομεν τὴν ἰσορροπίαν ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιά, δηλαδὴ αὐξάνομεν τὴν περιεκτικότητα τοῦ διαλύματος εἰς ἐρυθρὰ ἀνίοντα. Ἡ

ἐλάττωσις τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως τοῦ δείκτου διὰ προσθήκης ἰόντων ὑδρογόνου εἶναι ἀναγκαῖα συνέπεια τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν. Διότι, ὅταν εἰς τὴν ἐξίσωσιν:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \quad (168)$$

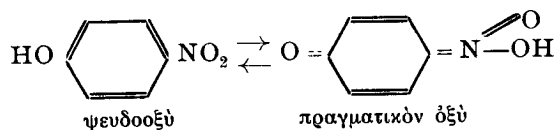
αὐξηθῆ ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου ἢ τιμὴ τοῦ ἀριθμητοῦ αὐξάνεται καὶ κατὰ συνέπειαν πρέπει ἡ ἰσορροπία νὰ μεταβληθῆ κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε καὶ ἡ τιμὴ τοῦ παρονομαστοῦ νὰ αὐξηθῆ, ἵνα ὁ λόγος τῶν συγκεντρώσεων, δηλ. τὸ K παραμείνῃ σταθερὸς. Αὕξις ὅμως τῶν συγκεντρώσεων τοῦ παρονομαστοῦ εἶναι μόνον δυνατὴ ὅταν ἡ συγκέντρωσις τῶν ἐν διαστάσει μορίων ἐλαττωθῆ διὰ συμπτύξεως αὐτῶν μετὰ τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου πρὸς σχηματισμὸν τῶν ἀδιαστάτων μορίων $[\text{H}\Delta]$.

Ἀκριβῶς τὸ ἀντίθετον θέλει συμβῆ ὅταν ἀφαιρέσωμεν ἀπὸ τὴν ἰσορροπίαν ἰόντα τοῦ ὑδρογόνου. Ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως τοῦ δείκτου αὐξάνει καὶ τοῦτο διότι ἡ διαταραχθεῖσα ἰσορροπία ἀποκαθίσταται διὰ νέας διασπάσεως ἀδιαστάτων μορίων ὁπότε ἡ ἐλάττωσις τοῦ ἀριθμητοῦ ἀνισταθμίζεται πλήρως δι' ἐλαττώσεως τοῦ παρονομαστοῦ καὶ ἡ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας παραμείνῃ ἀμετάβλητος.

Ἐξ αὐτοῦ ἐμφαίνεται, ὅτι τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος τοῦ δείκτου εἶναι μία συνάρτησις τοῦ PH τοῦ διαλύματος.

Δὲν ἀρκεῖ ὅμως ὅπως ὁ δείκτης εἰς τὴν κατάστασιν διαστάσεως ἔχει διάφορον χρῶμα τῶν ἀδιαστάτων μορίων. Ἴνα δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ μετ' ἀκριβείας πρέπει πρωτίστως νὰ ἔχη αὐστηρὸν σημεῖον ἀλλαγῆς χρώματος, δηλαδὴ νὰ εἶναι εὐπαθὴς ὡς πρὸς μικρὰς μεταβολὰς εἰς τὸ PH. Διὰ προσθήκης ἢ ἀφαιρέσεως μικρὰς μόνον ποσότητος ἰόντων ὑδρογόνου πρέπει νὰ ἀλλάζη χρῶμα. Τὴν ἀπαιτήσιν ταύτην πληροῦν τόσον ἀκριβέστερον οἱ δείκται ὅσον ἀσθενέστεροι ἠλεκτρολύται οὗτοι εἶναι, δηλαδὴ ὅσον μικροτέρα ἢ σταθερὰ τῆς διαστάσεως αὐτῶν κατὰ τὸν τύπον (168).

Προκειμένου περὶ τῆς ἐξηγήσεως τῆς ἀλλαγῆς τοῦ χρώματος τοῦ δείκτου κατὰ τὴν διάστασιν, ἐξεφράσθησαν πολλαὶ θεωρίαι, μετὰ τῶν ὁποίων κατέχει ἐξέχουσαν θέσιν ἡ θεωρία τοῦ Hantzsch. Κατὰ τὸν Hantzsch πρέπει νὰ παραδεχθῶμεν, ὅτι κατὰ τὴν διάσπασιν τοῦ δείκτου εἰς ἰόντα λαμβάνει χώραν ἐνδομοριακὴ ἀνασυγκρότησις τῶν ἀτόμων αὐτοῦ κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ σχηματισθῶσι νέοι χρωμοφόροι δεσμοί. Εἰς τὴν παρανιτροφαινόλην π. χ. ἡ ἐνδομοριακὴ αὕτη διαρροῦθιμις ἔχει ὡς ἐξῆς: Εἰς οὐδέτερον διάλυμα ὑφίσταται ἡ ἐξῆς ἰσορροπία μετὰ μίᾳ ὀξυμορφῆς (πραγματικὸν ὀξύ) καὶ μίᾳ ψευδομορφῆς τοῦ ἀσθενοῦς αὐτοῦ ὀξέος:



Καὶ τὸ μὲν ψευδοοξύ εἶναι ἄχρουν ἢ δὲ ὄξυμορφῆ ἔχει λόγῳ τῶν κινουμένων δεσμῶν κίτρινον χρῶμα. Διὰ προσθήκης ἀλάλεος δηλαδὴ διὰ μεταβολῆς τοῦ ΡΗ τοῦ διαλύματος μετατοπίζεται ἡ ἰσορροπία πρὸς ὄφελος τῆς μορφῆς τοῦ πραγματικοῦ ὄξέος, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἐπιφέρει αὐξήσιν τοῦ χρώματος τοῦ διαλύματος. Τὸ ἀντίστροφον θέλει συμβῆθι διὰ προσθήκης ἰόντων ὑδρογόνου. Ἡ φαινολική μορφή (ψευδοοξύ) ἣτις δὲν περιέχει χρωμοφόρους ὁμάδας διὰ τὸ ὄρατὸν πεδῖον, αὐξάνει εἰς περιεκτικότητα, λόγῳ μετατοπίσεως τῆς ἰσορροπίας ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἄριστερά καὶ τὸ διάλυμα καθίσταται ἄχρουν.

§ 7. Περὶ ἠλεκτρολυτικῶν δυναμικῶν. Ἡ θεωρία τῆς ἠλεκτροδιαλυτικῆς τάσεως τοῦ Nernst.

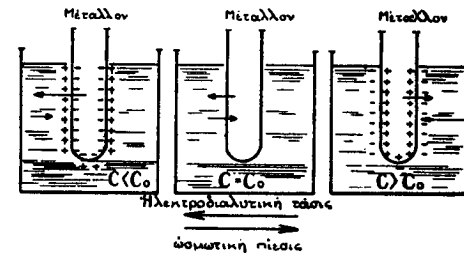
Ἵνα ἐννοήσωμεν τὴν λειτουργίαν τῶν γαλβανικῶν στοιχείων τοῦτέστι τῶν συσκευῶν, αἵτινες μετατρέπουσιν χημικὴν ἐνέργειαν εἰς ἠλεκτρικὴν, θὰ ἀσχοληθῶμεν ἀπ' εὐθείας μετὰ τῆς θεωρίας τῆς ἠλεκτροδιαλυτικῆς τάσεως τοῦ Nernst, ἣτις ἀπέτελεσε τὴν βάσιν διὰ τὴν κατανόησιν πολλῶν ἠλεκτροχημικῶν φαινομένων.

Κατὰ τὸν Nernst πρέπει νὰ ἀποδώσωμεν εἰς ὅλα τὰ μέταλλα τὴν ἰκανότητα, ὅπως ἐξαποστέλλωσι εἰς διαλύματα ἰόντα μετὰ ὀρισμένης τινὸς τάσεως, ἣτις χαρακτηρίζει τὸ μέταλλον τοῦτο καὶ τὴν ὁποίαν ὀνομάζομεν ἠλεκτροδιαλυτικὴν τάσιν. Ἡ ἠλεκτροδιαλυτικὴ τάσις δύναται νὰ συγκριθῆ ἀπολύτως μετὰ τῆς τάσεως τὴν ὁποίαν δεικνύουν ὅλα τὰ σώματα πρὸς ἐξάτμισιν, μὲ τὴν διαφορὰν ὅμως ὅτι τὰ ἐξατμιζόμενα σώματα δὲν εἶναι οὐδέτερα ἄτομα ἀλλὰ ἰόντα δηλαδὴ ἠλεκτρικῶς πεφορτισμένα ἄτομα ἢ ὁμάδες ἀτόμων.

Συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν αὐτὴν ἔλασμα ἀργύρου π.χ. ἐμβαπτιζόμενον εἰς διάλυμα περιέχον ἰόντα ἀργύρου, π.χ. εἰς διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου, ἐξαποστέλλει εἰς αὐτὸ ἰόντα ἀργύρου, αἵτινα ἐγκαταλείπουσι κατὰ συνέπειαν τὸ ἔλασμα μὲ ἀρνητικὴν ἠλεκτρικὴν φορτίζοντα τὸ διάλυμα θετικῶς. Μεταξὺ διαλύματος καὶ μεταλλικοῦ ἐλάσματος δημιουργεῖται διαφορὰ δυναμικοῦ. Τὸ ποσὸν τῶν ἐξατμιζόμενων ἰόντων ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου. Ὅταν ἡ συγκέντρωσις εἶναι μεγάλη, δηλαδὴ τὸ διάλυμα ἔχει μεγάλην ὀσμωτικὴν πίεσιν ἢ ἐξάτμισις τῶν ἰόντων ἀναχαιτίζεται τελείως ἢ καὶ ἀντ' αὐτῆς λαμβάνει χώραν ἐπικαθῆσις ἰόντων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ μετάλλου

ὁπότε τὸ μὲν μέταλλον φορτίζεται θετικῶς τὸ δὲ διάλυμα ἀρνητικῶς. Τὸ σημεῖον τῆς διαφορᾶς τοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ μετάλλου καὶ διαλύματος ἐξαρτᾶται λοιπὸν ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος καὶ δύναται νὰ εἶναι θετικὸν ἢ ἀρνητικὸν. Κατὰ συνέπειαν ὑπάρχει καὶ συγκέντρωσις τῆς τοῦ διαλύματος ὅπου δὲν συμβαίνει οὔτε ἐξάτμισις οὔτε καθίζησις ἰόντων καὶ τὸ δυναμικὸν ἄλλα εἶναι μηδέν. Ἡ συγκέντρωσις αὕτη ἀντισταθμίζει ἀκριβῶς τὴν ἠλεκτροδιαλυτικὴν τάσιν τοῦ μετάλλου ἢ ὁποῖα δύναται νὰ μετρηθῆ κατὰ τὸν τρόπον αὐτόν.

Τὰς σχέσεις ταύτας θέλομεν ἐννοήσῃ πληρέστερον ἐὰν παρακολουθήσωμεν τὴν γραφικὴν παράστασιν τοῦ σχήματος 56. Ἡ ἄριστερὰ εἰκὼν παριστᾷ δοχεῖον περιέχον διάλυμα ἠλεκτρολύτου, ἔστω AgNO_3 ὀρισμένης συγκεντρώσεως C εἰς τὸ ὁποῖον ἐμβαπτιζεται τὸ μέταλλον τοῦ ἠλεκτρολύτου τούτου, τοῦτέστι ἀργύρος. Εἰς τὴν διαχωριστικὴν ἐπιφάνειαν μεταξὺ μετάλλου καὶ ἠλεκτρολύτου σχηματίζεται διπλῆ στοιβὰς ἠλεκτρικῶν φορτίων κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε τὸ μὲν διάλυμα νὰ φορτίζεται θετικῶς, τὸ δὲ μέταλλον ἀρνητικῶς. Τοῦτο συμβαίνει, διότι ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος C εἶναι μικροτέρα τῆς συγκεντρώσεως ἐκείνης, ἣτις θὰ ἦτο ἰκανὴ νὰ ἀναχαιτίσῃ τὴν λόγω τῆς ἠλεκτροδιαλυτικῆς τάσεως τοῦ μετάλλου γενομένην ἐξάτμισιν μεταλλικῶν ἰόντων καὶ τὴν ὁποίαν θὰ ὀνομάσωμεν χαρακτηριστικὴν συγκέντρωσιν. Τὴν χαρακτηριστικὴν συγκέντρωσιν συμβολίζομεν διὰ τοῦ C_0 . Μὲ ἄλλους λόγους ἡ ἠλεκτροδιαλυτικὴ τάσις εἶναι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν μεγαλυτέρα τῆς ὀσμωτικῆς πίεσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ τὸ μέταλλον φορτίζεται ἀρνητικῶς.



Σχ. 56.

Εἰς τὸ μεσαῖον δοχεῖον ἐνθα ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος C εἶναι ἀκριβῶς ἴση μὲ τὴν χαρακτηριστικὴν συγκέντρωσιν τοῦ μετάλλου C_0 τὸ μέταλλον καὶ τὸ διάλυμα δὲν φέρουσιν ἠλεκτρικὰ φορτία. Κατ' ἀναλογίαν εἰς τὸ τρίτον δοχεῖον, ἐνθα ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἠλεκτρολύτου εἶναι μεγαλυτέρα τῆς χαρακτηριστικῆς συγκεντρώσεως C_0 τὸ μέταλλον φορτίζεται θετικῶς, διότι θετικὰ ἰόντα τοῦ διαλύματος ἐπικαθῆνται ἐπ' αὐτοῦ, ἐγκαταλείποντα οὕτω τὸ διάλυμα ἀρνητικῶς φορτισμένον.

Πρέπει ὅμως νὰ λεχθῆ, ὅτι ἡ καθίζησις ἢ ἐξάτμισις τῶν ἰόντων αὐτῶν εἶναι, ἀπὸ ἀπόψεως ποσότητος, λίαν μικρά. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἐξάτμισεως οὐδετέρων ἀτόμων ἐκ τῆς ἐπιφανείας ὑγροῦ τινος ἢ ἐξάτμισις ἐξακολουθεῖ μέχρις ὅτου ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν ὑπεράνω τῆς ἐπιφανείας τοῦ

ύγρου γίνεται ίση προς την χαρακτηριστική τάσιν του ύγρου εις την θεωρουμένην θερμοκρασίαν. Το αυτό θα άνέμενε τις να συμβή και εις το μέταλλον, το όποιον θα έπρεπε να εξαποστέλλη εις το διάλυμα ίοντα μέχρις ότου ή συγκέντρωσις του φθάση την τιμήν της χαρακτηριστικής συγκεντρώσεως C_0 , ένθα θα έπληροτο ίσορροπία. Έπίσης το διάλυμα του ηλεκτρολύτου θα έπρεπε να στέλλη, εις περίπτωσιν καθ' ήν $C > C_0$ εις την επιφάνειαν του μετάλλου ίοντα μέχρις ότου ή συγκέντρωσις αυτού έλαττωθή μέχρι της τιμής της χαρακτηριστικής συγκεντρώσεως. Έν τούτοις όμως το ποσόν των εξαμιζόμενων ή προσροφωμένων ίόντων είναι τόσον μικρόν, ώστε ή συγκέντρωσις του περιβάλλοντος το μέταλλον διαλύματος να παραμένη αναλλοίωτος. Το φαινόμενον τούτο έρμηνεύεται εκ του γεγονότος, ότι τα εξαμιζόμενα σωματία είναι ηλεκτρικώς φορτισμένα. Αί δημιουργούμεναι διπλαϊ στοιβάδες έμποδίζουν, λόγω ηλεκτροστατικής έλξεως, την περαιτέρω εξαμίμωσιν νέων ίόντων. Πριν λοιπόν φθάσωμεν εις την πραγματικήν ίσορροπία της εξισώσεως της ηλεκτροδιαλυτικής τάσεως του μετάλλου και της όσμωτικής πίεσεως του διαλύματος αποκαθίσταται μεταξύ αυτών άλλη, ηλεκτροστατική ίσορροπία, διάφορος της ηλεκτροδιαλυτικής.

Θα ονομάσωμεν το σύστημα μέταλλον - ηλεκτρολύτης γαλβανικόν ήμιστοιχείον. Γεννάται νύν το έρώτημα εάν είναι δυνατόν να μετρησωμεν απ' ευθείας το δυναμικόν ήμιστοιχείου τινός, το όποιον θα ονομάσωμεν απόλυτον δυναμικόν του μετάλλου, δηλαδή την διαφοράν δυναμικοῦ μεταξύ μετάλλου και περιβρέχοντος αυτό διαλύματος. Άμέσως αναγνωρίζομεν, ότι ο προσδιορισμός του απόλυτου δυναμικοῦ είναι λίαν δυσχερής, διότι κατά την σύνδεσιν του ήμιστοιχείου αυτού μεθ' ενός οιοιδήποτε ηλεκτρομέτρου θα ήρχετο αναγκαστικώς έτερον μέταλλον εις έπαφήν μετά του ηλεκτρολύτου, ώστε εκείνο το όποιον θα προσδιορίζετο θα ήτο ή διαφορά των δύο απόλυτων δυναμικῶν των δύο μετάλλων εν έπαφῇ μετά του αυτού ηλεκτρολύτου.

Ο Nernst έδειξεν, ότι είναι δυνατόν να υπολογίσωμεν την τιμήν του δυναμικοῦ αυτού κατά τον εξής τρόπον. Φαντασθώμεν, ότι το διάλυμα της συγκεντρώσεως C , μεγαλειότερας της χαρακτηριστικής συγκεντρώσεως C_0 μεταπίπτει από της τιμής C εις την τιμήν C_0 κατά τρόπον ίσοθερμον και αντιστρεπτόν. Το έργον το όποιον κερδίζομεν κατά την μεταβολήν αυτήν ίσοῦται, ως γνωστόν, μέ :

$$A = RT \ln \frac{C}{C_0} \quad (169)$$

Άλλά, είναι δυνατόν να μεταφέρωμεν το διάλυμα από της συγκεντρώσεως C εις την συγκέντρωσιν C_0 και κατ' άλλον, ηλεκτροχημικόν τρόπον,

δηλαδή να διοχετεύσωμεν δι' αυτού ηλεκτρικόν ρεύμα, μέχρις ότου δια της αποθέσεως των ίόντων του άργύρου επί του ηλεκτροδίου του άργύρου πτωχύση το διάλυμα και φθάση την συγκέντρωσιν C_0 . Η ενέργεια την όποιαν θα καταναλώσωμεν προς τούτο είναι ίση προς τον αριθμόν των ηλεκτρικῶν φορτίων, άτινα διεβιβάσθησαν δια του ηλεκτρολύτου, nF επί την ζητουμένην διαφοράν του δυναμικοῦ E μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτου, εναντίον της όποιας ειργάσθη το ηλεκτρικόν ρεύμα. Συνεπώς τα δύο μεγέθη πρέπει να είναι ίσα. Έξ αυτού κερδίζομεν την εξίσωσιν :

$$A = EnF = RT \ln \frac{C}{C_0},$$

ήτις επιλυομένη ως προς το E λαμβάνει την μορφήν :

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C_0} \quad (170)$$

Έπί τη βάσει της εξισώσεως αυτής θα ήτο δυνατόν να υπολογίσωμεν το απόλυτον δυναμικόν E μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτου, εάν έγνωρίζομεν την χαρακτηριστικήν συγκέντρωσιν C_0 , δηλαδή την όσμωτικήν πίεσιν, ήτις απαιτείται προς άντιστάθμισιν της ηλεκτροδιαλυτικής τάσεως του μετάλλου. Ως κατωτέρω θέλομεν εΐδει, ο προσδιορισμός μιās τοιαύτης συγκεντρώσεως κατωρθώθη μέχρι σήμερον μόνον εις την περίπτωση του δυναμικοῦ του ύδραργύρου, εναντι διαλύματος νιτρικοῦ ύδραργύρου.

Δυνάμεθα όμως να απαλείψωμεν την άγνωστον αυτήν συγκέντρωσιν C_0 , όταν συνδυάσωμεν δύο ήμιστοιχεία του αυτού μετάλλου, άτινα έμβαπτίζονται εις διαλύματα του αυτού μεν ηλεκτρολύτου, άλλα διαφόρου συγκεντρώσεως. Συνδέομεν τα δύο ήμιστοιχεία δια ηλεκτρολυτικού συνδέσμου, δια τον όποιον θα παραδεχθώμεν προς στιγμήν, ότι δέν δημιουργεί νέα δυναμικά. Τα δύο έλάσματα θα παρουσιάσωσι διαφοράν δυναμικοῦ, διότι εν εκαστον εξ αυτών είναι διαφοροτρόπως φορτισμένον, εναντι του διαλύματος, λόγω της διαφορᾶς των συγκεντρώσεων. Η διαφορά δυναμικοῦ του όλου στοιχείου υπολογίζεται δι' άλλης αφαιρέσεως των απόλυτων δυναμικῶν ενός εκάστου ήμιστοιχείου, δηλαδή :

$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_0} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_0}$$

και δι' άπλοποιήσεως :

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (171)$$

Η διερεύνησις της θεμελιώδους αυτής εξισώσεως του Nernst λέγει, ότι ή ηλεκτρογενετική δύναμις γαλβανικοῦ στοιχείου εκ διαφορᾶς

συγκεντρώσεων, ὡς θέλομεν ὀνομάσει τὰ στοιχεῖα τοῦ εἴδους αὐτοῦ, ἔξαρτάται, ἐκτὸς ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὸ φορτίον τοῦ ἠλεκτρολύτου μόνον ἀπὸ τὸν λόγον τῶν συγκεντρώσεων τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ οὐχὶ πλεόν ἀπὸ τὴν χαρακτηριστικὴν συγκέντρωσιν τοῦ μετάλλου C_0 . Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνομεν, ὅτι ὅλα τὰ μέταλλα, ἐφ' ὅσον ταῦτα ἔχουσι τὸ αὐτὸ σθένος, πρέπει νὰ παρουσιάζωσι τὴν αὐτὴν διαφορὰν δυναμικοῦ εἰς στοιχεῖα ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεων, ὅταν ὁ λόγος τῶν συγκεντρώσεων εἶναι ὁ αὐτός. Ἡ ἀπαίτησις αὕτη τῆς θεωρίας τοῦ Nernst ἐπιβεβαιούται ὑπὸ τοῦ πειράματος. Ὁ πίναξ 22 δίδει τιμὰς τοῦ δυναμικοῦ αὐτοῦ εἰς διαφόρους λόγους τῶν συγκεντρώσεων C_2 καὶ C_1 .

Πίναξ 22.

Στοιχεῖον				Λόγος $\frac{C_1}{C_2}$	Δυναμικὸν εἰς 18°
Ag	AgNO ₃	AgNO ₃	Ag	10	0,05814 Volt
	c_2	c_1			
	»	»		100	0,1163 »
	»	»		1000	0,1744 »
Pt, H ₂	HCl	HCl	Pt, H ₂	10	0,05813 »
	c_2	c_1			
	»	»		100	0,1163 »
	»	»		1000	0,1744 »

Εἰς τὴν ἀνωτέρω παραγωγὴν δὲν ἐλάβομεν ὑπ' ὄψιν τὰ δυναμικὰ ἐκεῖνα, ἅτινα ἐμφανίζονται εἰς τὰς διαχωριστικὰς ἐπιφανείας τὰς ἀποτελούσας τὰ ὄρια τῶν ἠλεκτρολυτῶν διαφόρων συγκεντρώσεων. Ἐπειδὴ αἱ εὐκίνησιαι τοῦ ἀνιόντος καὶ κατιόντος ἠλεκτρολύτου τινὸς συνήθως δὲν συμπίπτουν, διὰ τοῦτο εἰς τὴν διαχωριστικὴν ἐπιφάνειαν τῶν ἠλεκτρολυτῶν τῆς διαφόρου συγκεντρώσεως ἐμφανίζεται διαφορὰ δυναμικοῦ, ἣτις προέρχεται ἐκ τῆς διαχύσεως τοῦ πυκνοτέρου ἠλεκτρολύτου πρὸς τὸ ἀραιότερον.

Ἐὰν π. χ. τὸ κατιὸν κινεῖται μετὰ μεγαλυτέρας ταχύτητος ἀπὸ τὸ ἀνιόν, προπορευόμενον φορτίζει τὸ ἀραιὸν διάλυμα θετικῶς, ἐγκαταλείπον τὸ πυκνὸν μὲ ἀρνητικὸν φορτίον. Εἰς τὴν διαχωριστικὴν ἐπιφάνειαν τῶν δύο ἠλεκτρολυτῶν ἐπέρχεται δηλαδὴ σχετικὸς ἀποχωρισμὸς τοῦ ἀνιόντος ἀπὸ τοῦ κατιόντος, ὀφειλόμενος εἰς τὴν διάφορον εὐκίνησιαν αὐτῶν (βλέπε σχῆμα 57).

Τὸ δημιουργούμενον παράσιτον δυναμικὸν δύναται ὅμως νὰ ὑπολογισθῇ κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον. Λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν, ὅτι τὸ ποσὸν τῆς ἠλεκτρικῆς τὸ ὁποῖον μεταφέρει ἕκαστον τῶν ἰόντων κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἢ ἐν γένει κατὰ τὴν πορείαν τῶν ἰόντων αὐτοῦ διὰ διαχύσεως ἀνέρχεται εἰς

$$\frac{\tau_+}{\tau_+ + \tau_-} F \text{ καὶ } \frac{\tau_-}{\tau_+ + \tau_-} F, \text{ τὸ ποσοστὸν τοῦ ἔργου τὸ ὁποῖον παράγει}$$

$$\text{ἕκαστον τῶν ἰόντων κατὰ τὴν διάχυσίν του πρὸς τὴν μίαν κατεύθυνσιν θὰ ἰσοῦται πρὸς } \frac{\tau_+}{\tau_+ + \tau_-} RT \ln \frac{C_2}{C_1} \text{ καὶ } \frac{\tau_-}{\tau_+ + \tau_-} RT \ln \frac{C_2}{C_1}, \text{ οὕτως ὥστε τὸ}$$

ὄλικὸν ἔργον τὸ παραγόμενον κατὰ τὸν σχετικὸν ἀποχωρισμὸν τῶν ἰόντων περὶ τὴν διαχωριστικὴν ἐπιφάνειαν τῶν δύο ἠλεκτρολυτῶν θὰ ἀνέρχεται εἰς:

$$E_n F = \frac{\tau_+}{\tau_+ + \tau_-} RT \ln \frac{C_2}{C_1} - \frac{\tau_-}{\tau_+ + \tau_-} RT \ln \frac{C_2}{C_1}$$

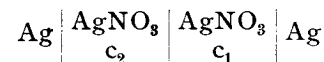
ἐνθα c_1 καὶ c_2 εἶναι αἱ συγκεντρώσεις τῶν δύο διαλυμάτων.

Ἐκ τῆς διερευνήσεως τῆς ἔξισώσεως αὐτῆς, ἣτις διασκευαζομένη λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$E = \frac{\tau_+ - \tau_-}{\tau_+ + \tau_-} \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (172)$$

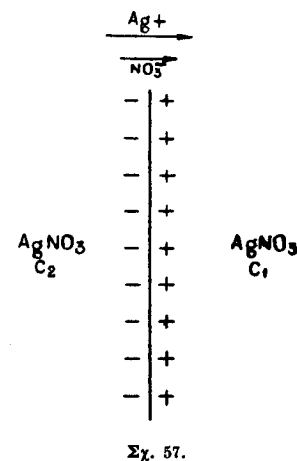
προκύπτει, ὅτι τὸ παράσιτον δυναμικὸν ἔξαρτάται, ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀπὸ τὸν λόγον τῶν συγκεντρώσεων τῶν δύο ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἀπὸ τὴν διαφορὰν τῶν εὐκίνησιων τῶν ἰόντων ὡς πρὸς τὴν ὄλικὴν αὐτῶν εὐκίνησιαν, κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε, ὅταν ἡ εὐκίνησιαι τῶν ἰόντων εἶναι ἢ αὐτῇ, ὀλόκληρον τὸ δυναμικὸν νὰ μηδενίζεται. Διὰ διαφορᾶς εὐκίνησιων ὡς ὑφίστανται μετὰ ἰόντων ἀργύρου καὶ νιτρικοῦ ἀνιόντος τὸ παράσιτον δυναμικὸν ἀνέρχεται εἰς 0,004 Volt, ὅταν τὸ ἐν διάλυμα εἶναι δέκα φορὰς πυκνότερον τοῦ ἄλλου.

Ἡ διατύπωσις τῆς ὄλικῆς ἠλεκτρεγερτικῆς δυνάμεως γαλβανικοῦ στοιχείου ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεων, λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν καὶ τοῦ παρασίτου δυναμικοῦ ἐκ διαχύσεως, ἔχει συνεπῶς ὡς ἑξῆς:



ἐνθα ἐκάστη διαχωριστικὴ γραμμὴ παριστᾷ ἄλμα δυναμικοῦ.

Ὁ ὑπολογισμὸς ἐκάστου τοῦ δυναμικοῦ αὐτοῦ ἄλματος φέρει εἰς τὴν ἑξίσωσιν:



$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_0} + \frac{\tau_+ - \tau_-}{\tau_+ + \tau_-} \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_0}$$

ἥτις μετατρεπομένη, λαμβάνει τὴν μορφήν :

$$E = \frac{RT}{nF} \left(1 + \frac{\tau_+ - \tau_-}{\tau_+ + \tau_-} \right) \ln \frac{c_2}{c_1}$$

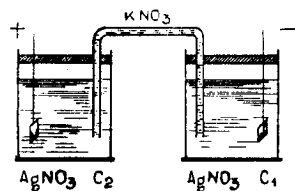
καὶ ἔξ αὐτῆς :

$$E = \frac{RT}{nF} \left(\frac{2 \tau_+}{\tau_+ + \tau_-} \right) \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (173)$$

Ἐκ τῆς διερευνήσεως τῆς ἑξισώσεως 173 βλέπομεν, ὅτι ὅταν αἱ εὐκίνησιαι τῶν δύο ἰόντων εἶναι ἴσαι, τότε τὸ ὀλικὸν δυναμικὸν ἐξισοῦται μετὰ τὸν τύπον (171), καθ' ὅσον τὸ κλάσμα $\frac{2 \tau_+}{\tau_+ + \tau_-}$ γίνεται ἴσον πρὸς τὴν μονάδα.

Ἐκτὸς ὅμως αὐτοῦ τοῦ θεωρητικοῦ τρόπου πρὸς ἀποφυγὴν τοῦ δυναμικοῦ διαχύσεως ὑπάρχουν καὶ πειραματικαὶ μέθοδοι πρὸς τελείαν ἀπάλειψιν αὐτοῦ.

Πρὸς τοῦτο εἶναι μόνον ἀναγκαῖον νὰ συνδέσωμεν τοὺς δύο ἠλεκτρολύτας οὐχὶ δι' ἀπ' εὐθείας ἐπαφῆς, ἀλλὰ δι' ἠλεκτρολυτικοῦ συνδέσμου συνισταμένου ἐκ διαλύματος ἠλεκτρολύτου, τοῦ ὁποίου τὰ δύο ἰόντα κινούνται μετὰ τῆς αὐτῆς ταχύτητος. Τοιοῦτου εἶδους ἰόντα εἶναι τὸ κάλιον, τὸ ἀμμώνιον καὶ τὸ νιτρικὸν ἀνιόν. Καὶ ναὶ μὲν δημιουργεῖται παράσιτον δυναμικὸν διὰ διαχύσεως τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου εἰς τὸ διάλυμα τοῦ νιτρικοῦ καλίου, ἀλλὰ εἰς τὴν ἄλ-



Σχ. 58.

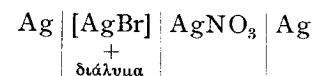
λην πλευρὰν τὸ δεύτερον διάλυμα διαχέεται ἔξ ἴσου εἰς τὸν ἠλεκτρολυτικὸν σύνδεσμον, οὕτως ὥστε τὰ δύο παράσιτα δυναμικά, ἅτινα εἶναι ἴσα καὶ ἀντίροπα ἐξουδετεροῦσιν ἀλλήλα. Τὸ σχῆμα 58 δίδει παραστάσιν τῆς διατάξεως πρὸς ἀποφυγὴν τῶν δυναμικῶν διαχύσεως.

Μία ἄμεσος πρακτικὴ ἐφαρμογὴ τῆς ἑξισώσεως τοῦ Nernst εἶναι καὶ ὁ προσδιορισμὸς ἀγνώστου συγκεντρώσεως ἠλεκτρολύτου τινός. Πρὸς τοῦτο σχηματίζομεν γαλβανικὸν στοιχεῖον, συνιστάμενον ἔξ ἐνὸς ἡμιστοιχείου τοῦ ἠλεκτρολύτου αὐτοῦ γνωστῆς συγκεντρώσεως καὶ ἐνὸς ἡμιστοιχείου ἀποτελουμένου ἐκ τοῦ ἠλεκτρολύτου τῆς ζητουμένης συγκεντρώσεως καὶ τοῦ μετάλλου τοῦ ἠλεκτρολύτου αὐτοῦ ὡς ἠλεκτροδίου. Ἡ μετρομένη ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις τοῦ στοιχείου, ὅταν ληφθῇ φροντὶς διὰ τὴν ἐξάλειψιν τοῦ παράσιτου δυναμικοῦ ἐκ διαχύσεως, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν λόγον τῶν συγκεντρώσεων αὐτῶν, συμφώνως μετὰ τὸν τύπον (171). Ἐπὶ τῇ βιά-

σει αὐτοῦ ὑπολογίζομεν τὴν ἀγνώστον συγκέντρωσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου. Τῆς μεθόδου αὐτῆς γίνεται εὐρυτάτη χρῆσις πρὸς προσδιορισμὸν τῆς συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου, δηλαδὴ πρὸς ἐξακριβωσιν τοῦ PH διαλύματός τινος. Ὡς ἠλεκτροδίου χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἔλασμα λευκοχρῦσου περιβαλλόμενον ὑπὸ ἀτμοσφαιράς ὑδρογόνου. Ἐκ σειρᾶς φυσικοχημικῶν φαινομένων γνωρίζομεν, ὅτι τὸ ἀέριον ὑδρογόνον διαλυόμενον εἰς μεταλλικὸν λευκόχρυσον διασπᾶται εἰς τὰ ἄτομα αὐτοῦ, ἅτινα πάλιν ἀποβάλλουν τὰ ἠλεκτρόνια αὐτῶν καὶ περιφέρονται ἐλευθέρως εἰς τὸ μεταλλικὸν πλέγμα. Κατὰ συνέπειαν τὸ διάλυμα τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὸν λευκόχρυσον εἶναι ἀπολύτως συγκρίσιμον μετὰ μεταλλικὸν τι κράμα. Περὶ αὐτοῦ πείθει καὶ ἡ μεταβολὴ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος τοῦ λευκοχρῦσου διὰ τῆς ἀπορροφήσεως ἀερίου - ὑδρογόνου.

Εἰς τὴν δευτέραν φάσιν τοῦ φαινομένου τὸ μέταλλον λευκόχρυσος - ὑδρογόνον ἐξαποστέλλει εἰς τὸ διάλυμα, ἢ προσροφᾷ ἐκ τοῦ διαλύματος, ἰόντα ὑδρογόνου συμφώνως πρὸς τὴν συγκέντρωσιν αὐτοῦ καὶ τίθεται εἰς ἠλεκτροδιαλυτικὴν ἰσορροπίαν μετὰ τοῦ ἠλεκτρολύτου, προσλαμβάνον ὄρισμένον δυναμικόν. Συγκρίνοντες τὸ δυναμικὸν αὐτὸ μετὰ τὸ δυναμικὸν ἐνὸς δευτέρου ἡμιστοιχείου ἐκ μεταλλικοῦ ὑδρογόνου, ἐμβαπτίζομένου ὅμως εἰς διάλυμα γνωστῆς συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου, προσδιορίζομεν ἐκ τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως τοῦ στοιχείου τὴν ἀγνώστον συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων ὑδρογόνου εἰς τὸ πρῶτον διάλυμα, ἐφαρμόζοντες τὴν ἑξίσωσιν τοῦ Nernst.

Ἡ μέθοδος μετρήσεως συγκεντρώσεων διὰ γαλβανικῶν στοιχείων ἔτυχεν ἐπίσης εὐρυτέρας ἐφαρμογῆς εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς διαλυτότητος δυσδιαλύτων ἀλάτων ὡς εἶναι τὸ BaSO₄, AgCl, AgBr, Ag₂S κ.τ.λ. τὰ ὅποια, λόγῳ τῆς μικρᾶς συγκεντρώσεως τῶν κεκορεσμένων αὐτῶν διαλυμάτων, δὲν δύναται νὰ μετρηθῶσιν δι' ἄλλης ἀναλυτικῆς μεθόδου. Πρὸς προσδιορισμὸν π. χ. τῆς διαλυτότητος τοῦ AgBr, σχηματίζομεν γαλβανικὸν στοιχεῖον τοῦ ὁποίου τὸ ἐν ἡμιστοιχείον ἀποτελεῖται ἔξ ἐλάσματος ἀργύρου ἐμβαπτίζομένου εἰς κεκορεσμένον διάλυμα βρωμιούχου ἀργύρου (διάλυμα + ἕζημα), τὸ δὲ ἕτερον ἡμιστοιχεῖον ἔξ ἐλάσματος ἀργύρου ἐμβαπτίζομένου ἐντὸς διαλύματος AgNO₃ γνωστῆς περιεκτικότητος, ὡς δεικνύει τὸ κάτωθι σχῆμα :



Ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις τοῦ στοιχείου αὐτοῦ εἶναι συνάρτησις τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ἀργύρου εἰς τὸ κεκορεσμένον διάλυμα, συνεπῶς εἶναι συνάρτησις τῆς διαλυτότητος αὐτοῦ. Κατὰ τὰ ἄλλα ἐφαρμόζεται, ὅπως εἰς τὰς ἄλλας περιπτώσεις, ὁ τύπος τοῦ Nernst.

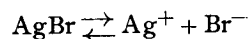
Διὰ τοιούτων μετρήσεων κατορθώθη ὁ προσδιορισμὸς τῆς διαλυτότητος δυσδιαλύτων ἀλάτων, τῶν ὁποίων τὰς τιμὰς ἀναγινώσκομεν εἰς τὸν πίνακα 24.

Πίναξ 24.

Διαλυτότητες ἀλάτων προσδιορισθεῖσαι ἠλεκτρομετρικῶς εἰς 18° .

Ἄ λ α ς	Διαλυτότης εἰς γραμμόμορια κατὰ λίτρον	Γινόμενον διαλυτότητος
AgCl	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-13}$
AgJ	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-16}$
Ag ₂ S	10^{-17}	$1 \cdot 10^{-34}$
BaSO ₄	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-10}$
RaSO ₄	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-15}$
ZnS	10^{-12}	10^{-24}
CuS	10^{-20}	10^{-40}
HgS	10^{-27}	10^{-54}

Ἡ μέτρησις τῆς διαλυτότητος τῶν ἀλάτων τούτων ἀπετέλεσεν μίαν τῶν ὠραιότερων ἀποδείξεων τῆς ἰσχύος τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν. Εἰς κεκορεσμένον διάλυμα βρωμιούχου ἀργύρου π.χ. ὑφίσταται ἡ ἑξῆς ἠλεκτρολυτικὴ ἰσορροπία:



ἣτις δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ μορφήν τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν ὡς ἑξῆς:

$$K = \frac{(\text{Ag}^+) \cdot (\text{Br}^-)}{(\text{AgBr})}$$

Παρατηροῦμεν ὅμως, ὅτι ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἀδιαστάτου βρωμιούχου ἀργύρου δύναται νὰ θεωρηθῆ σταθερά, διότι οὗτος εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπία μετὰ τοῦ ἰζήματος καὶ συνεπῶς οἰαيدήποτε ἀλλοιώσεις καὶ ἂν ἤθελον συμβῆ εἰς τὴν συγκέντρωσιν αὐτοῦ αὐταὶ ἀντισταθμίζονται ἀμέσως ὑπὸ τοῦ ἰζήματος. Κατὰ συνέπειαν δυνάμεθα, ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ γινομένου τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος, (αὐτοδιάστασις τοῦ ὕδατος βλέπε σελὶς 203) νὰ συμπεριλάβωμεν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀδιαστάτων μορίων εἰς τὴν σταθερὰν τῆς ἰσορροπίας K. Οὕτω καταλήγομεν εἰς τὴν ἑκφρασίαν:

$$(\text{Ag}^+) \cdot (\text{Br}^-) = K'$$

ἣτις λέγει, ὅτι τὸ γινόμενον τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἀνιόντος καὶ κατιόντος δυσδιαλύτων ἀλάτων εἶναι σταθερόν. Τὸ K' ὠνομάσθη καὶ γινόμενον διαλυτότητος τοῦ ἀλατος. Ἐκ τῆς σταθερότητος τοῦ γινομένου τῶν ἰόντων, συμπεραίνομεν, ὅτι ἡ διαλυτότης ἀλατός τινος θὰ ἔξαρτηθῆ καὶ ἐκ τῆς παρουσίας ὁμοειδῶν ἰόντων, ἀνηκόντων εἰς ξένον ἠλεκτρολύτην, συνυπάρχοντα εἰς τὸ διάλυμα. Διὰ προσθήκης π.χ. βρωμιούχου καλίου εἰς κεκορεσμένον διάλυμα βρωμιούχου ἀργύρου, εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ ἐλαττώσωμεν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων τοῦ ἀργύρου καὶ κατὰ συνέπειαν τὴν διαλυτότητα τοῦ βρωμιούχου ἀργύρου. Διότι, ἀξαναομένης τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων τοῦ βρωμίου, πρέπει ἀναγκαστικῶς νὰ ἐλαττωθῆ ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων τοῦ ἀργύρου, ἵνα τὸ γινόμενον αὐτῶν παραμείνῃ σταθερόν. Οὕτω ἐρμηνεύεται τὸ γνωστὸν ἀναλυτικὸν τέχνασμα, ἐφαρμοζόμενον εἰς τὰς πλύσεις δυσδιαλύτων ἀλάτων, αἱ ὁποῖαι δὲν γίνονται μὲ καθαρὸν ὕδωρ, ἀλλὰ μὲ ἄλατα περιέχοντα τὸ ἕτερον τῶν ἰόντων τοῦ ἀλατος. Ἐπίσης αἱ κατακρημνίσεις γίνονται παρουσία περισσείας ἑνὸς τῶν δύο ἰόντων, ἀποσκοπούσης τὴν ἐλάττωσιν τῆς διαλυτότητος τοῦ ἰζήματος. Ἡ κατακρημνίσις π.χ. ἀλάτων βαρίου δὲν γίνεται διὰ στοιχειομετρικῆς ποσότητος θεϊκῶν ἀνιόντων, ἀλλὰ διὰ περισσείας αὐτῶν.

Νῦν θὰ ἀσχοληθῶμεν μὲ τὴν λειτουργίαν τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεων κατὰ τὴν βραχυκύκλωσίν του.

Ἐπειδὴ τὰ δύο μεταλλικὰ ἐλάσματα φέρουσι διάφορον δυναμικόν, διὰ συνδέσεως αὐτῶν διὰ μεταλλικοῦ ἀγωγοῦ ῥέει ρεῦμα ἀπὸ τοῦ ἐλάσματος ὑψηλοῦ δυναμικοῦ εἰς τὸ ἔλασμα χαμηλωτέρου δυναμικοῦ, διὰ τοῦ ὁποίου ἐξισοῦνται τὰ δυναμικὰ αὐτά. Ἐπειδὴ ὅμως τὸ ἀρνητικὸν ἔλασμα εὐρίσκεται ἐν ἐπαφῇ μετὰ τοῦ διαλύματος τοῦ ἠλεκτρολύτου, τὸ δυναμικὸν αὐτοῦ ἀποκαθίσταται ἐκ νέου δι' ἐξατμίσεως ἰόντων. Ἐκ παραλλήλου, εἰς τὸ θετικὸν ἔλασμα ἀποκαθίσταται τὸ ἐκμηδενισθὲν δυναμικὸν ἐκ νέου διὰ καθιζήσεως ἰόντων ἐκ τοῦ διαλύματος ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ. Ὡς ἀποτέλεσμα τῶν μετατοπίσεων αὐτῶν ἔχομεν ἀραιώσιν μὲν τοῦ πυκνοῦ διαλύματος τοῦ ἠλεκτρολύτου, συμπύκνωσιν δὲ τοῦ ἀραιοῦ. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται μέχρις ὅτου αἱ δύο συγκεντρώσεις ἐξισωθῶσι τελείως ἐνῶ διὰ τοῦ ἐξωτερικοῦ ἠλεκτρικοῦ ἀγωγοῦ ῥέει ἠλεκτρικὸν ρεῦμα ἀπὸ τοῦ ἑνὸς πόλου εἰς τὸν ἕτερον. Ἄρα διὰ τῆς βραχυκυκλώσεως ἐπέρχεται ἐξίσοσις τῆς διαφορᾶς τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἠλεκτρολυτῶν.

Παρατηροῦμεν, ὅτι τὸ φαινόμενον τοῦτο δὲν εἶναι ἄλλο τι εἰμὴ ἡ ἀναστροφὴ τοῦ φαινομένου τῆς ἠλεκτρολύσεως διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου μετὰξὺ ἐλασμάτων ἀργύρου. Κατὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν ἀρχικῶς τὸ μὲν διάλυμα εἶναι ὁμογενές, δηλαδὴ τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως εἰς ὅλα τὰ

σημεία του τὰ δὲ δύο ἐλάσματα ἀργύρου τοῦ αὐτοῦ δυναμικοῦ (διαφορὰ δυναμικοῦ 0). Διὰ παροχῆς ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας ὁδεύει κατὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν ὁ μὲν ἄργυρος πρὸς τὴν κάθοδον, ὅπου καὶ ἀποτίθεται, τὸ δὲ νιτρικὸν ἀνιὸν πρὸς τὴν ἀνοδον, ὅπου ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ ἐλάσματος τοῦ ἀργύρου καὶ σχηματίζει μετὰ τὴν ἐξουδετέρωσίν του νιτρικὸν ἄργυρον, ὅστις διαλυόμενος παραμένει εἰς τὸν περὶ τὴν ἀνοδον χώρον. Διὰ τῆς ἠλεκτρολύσεως λοιπὸν ὁ μὲν περὶ τὴν κάθοδον χώρος ἐπτώχευσεν, ὁ δὲ περὶ τὴν ἀνοδον ἐνεπλουτίσθη εἰς νιτρικὸν ἄργυρον. Διοχετεύσαντες λοιπὸν διὰ τοῦ διαλύματος ἠλεκτρικὸν ῥεῦμα ἐδημιουργήσαμεν διαφορὰς συγκεντρώσεων. Ἀκριβῶς αὐτὰς ἐξεμεταλλεύθημεν εἰς τὴν προηγουμένην περίπτωσιν τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου ἐκ διαφορῶν συγκεντρώσεων πρὸς παραγωγὴν ἠλεκτρικοῦ ῥεύματος.

Δυνάμεθα συνεπῶς νὰ ἀντιληφθῶμεν τὸ γαλβανικὸν στοιχεῖον ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεων ὡς σύστημα διεξάγον τὴν ἐξίσωσιν δύο διαφόρων πιέσεων κατὰ τρόπον ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρεπτόν. Ἡ ἐξίσωσις τῶν πιέσεων τελεῖται ὅταν τὸ σύστημα παράγῃ ἔργον, ἐνῶ ὅταν ἔξωθεν προσφέρεται ἔργον δημιουργοῦνται διαφοραὶ συγκεντρώσεων.

Τὸ αὐτὸ συμβαίνει μὲ ὅλα τὰ λοιπὰ γαλβανικὰ στοιχεῖα, ἅτινα ἀποτελοῦνται ἐκ διαφόρων μετάλλων. Τὸ ἐλατήριον τῆς λειτουργίας τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου εἶναι ἡ χημικὴ ἀντίδρασις, ἥτις διεξάγεται, ὡς ἀνεπύχθη εἰς τὴν σελίδα 30 κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν. Παρέχοντες εἰς τὸ στοιχεῖον ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν, ἀναστρέφομεν τὴν φορὰν τῆς ἀντιδράσεως, ἐπανερχόμενοι εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος.

Τὸ γεγονός τοῦτο ἔχει ὑψίστην σημασίαν διὰ τὴν ἀπὸ ἐνεργητικῆς ἀπόψεως ἐκμετάλλωσιν τῆς χημικῆς ἐνεργείας, τὴν ὁποίαν περικλείουν τὰ συστήματα. Διότι ἡ ἀντιστρεπτὴ μεταφορὰ συστήματός τινος ἀπὸ μιᾶς καταστάσεως εἰς ἄλλην παρέχει τὸ μέγιστον δυνατὸν μηχανικὸν ἔργον, ὡς εἶδομεν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς θερμοδυναμικῆς. Ἐὰν π. χ. ἦτο δυνατὸν νὰ διεξαγάγωμεν τὴν καῦσιν τοῦ ἀνθρακος οὐχὶ ἀπ' εὐθείας, ὁπότε ὀλόκληρος ἡ χημικὴ ἐνέργεια τοῦ συστήματος μετατρέπεται εἰς θερμότητα, ἀλλὰ κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν δι' ἐνὸς γαλβανικοῦ στοιχείου, τὸ ὁποῖον θὰ εἰργάζετο ἀκριβῶς ἐπὶ τῇ βάσει τῆς πτώσεως τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας κατὰ τὴν ἔνωσιν τοῦ ἀνθρακος μὲ τὸ ὀξυγόνον, θὰ ἐκερδίσαμεν μεγάλο ποσὸν μηχανικῆς ἐνεργείας, διότι θὰ παρεκάμπτομεν τὴν ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος προβλεπομένην μερικὴν μετατροπὴν θερμότητος εἰς μηχανικὸν ἔργον, ἥτοι τὸ κλάσμα $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ (βλέπ. σελ. 46).

Τοιοῦτου εἶδους στοιχεῖα καύσεως ἔχουσι πράγματι κατασκευασθῆ, ἀλλὰ τὸ ποσὸν τῆς ἠλεκτρικῆς τῆς ὁποῖον δύναται νὰ ἀποσπᾷ τις ἐξ

αὐτῶν εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου εἶναι σχετικῶς μικρὸν καὶ οἰκονομικῶς ἀσύμφορον. Δηλαδή ἡ ταχύτης τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὁποίας λειτουργεῖ τὸ στοιχεῖον, εἶναι μικρά. Ἐὰν κατορθοῦτο δι' ἐνὸς καταλλήλου καταλύτου νὰ ἐπιταχυνθῆ ἡ ἀντίδρασις αὕτη, θὰ ἐλύετο ἀπὸ οἰκονομικῆς ἀπόψεως σπουδαιότατον πρόβλημα.

§ 8. Περὶ κανονικῶν δυναμικῶν. Τὸ ἀπόλυτον δυναμικόν.

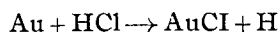
Ἐνωτέρω ἀνεφέραμεν τὰς δυσχερείας τὰς ὁποίας συναντᾷ τις κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἀπολύτου τιμῆς τοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ μετάλλου καὶ ἠλεκτρολύτου. Δυνάμεθα ὅμως νὰ θέσωμεν τὸ δυναμικὸν ἐνὸς οἰοδήποτε μετάλλου, ἐν ἐπαφῇ μετ' ἐνὸς ἠλεκτρολύτου του, αὐθαιρέτως ἴσον πρὸς τὸ μηδὲν καὶ νὰ συγκρίνωμεν μὲ αὐτὸ τὰ δυναμικὰ τῶν ἄλλων μετάλλων, κατασκευάζοντες γαλβανικὰ στοιχεῖα ἐκ τῶν δύο αὐτῶν ἡμιστοιχείων. Ὡς τοιοῦτον μέταλλον συγκρίσεως ἐξελέγη τὸ ὕδρογόνον.

Ὅταν ἔλασμα λευκοχρύσου περιβαλλόμενον ὑπὸ ἀτμοσφαιρας ὕδρογόνου, ἐμβαπτισθῆ εἰς διάλυμα δεξέος, δηλαδή εἰς διάλυμα περιέχον ἰόντα ὕδρογόνου, παρατηρεῖται, ὅτι τὸ ὕδρογόνον συμπεριφέρεται ὡς μέταλλον, τιθέμενον εἰς ἠλεκτροδιαλυτικὴν ἰσορροπίαν μετὰ τῶν ἰόντων τοῦ ὕδρογόνου τοῦ διαλύματος. Τοιοῦτον ἡμιστοιχεῖον ἀνεγνωρίσθη κατὰ συνθήκην ὡς ἡμιστοιχεῖον συγκρίσεως, τοῦ ὁποῖου τὸ δυναμικὸν ἐτέθη αὐθαιρέτως ἴσον πρὸς τὸ μηδέν, ὅταν ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος εἶναι κανονικὴ, δηλαδή ὅταν τὸ διάλυμα περιέχῃ ἐν γραμμομόριον κατὰ λίτρον. Συνδυάζοντες ἡμιστοιχεῖα ἄλλων μετάλλων, ἐμβαπτισμένων ἐπίσης εἰς κανονικὰ διαλύματα τῶν ἠλεκτρολυτῶν των, καταλήγομεν εἰς τὰς τιμὰς τῶν δυναμικῶν τῶν μετάλλων αὐτῶν, ἅτινα ὠνομάσθησαν κανονικὰ δυναμικὰ.

Ὁ πίναξ 25 περιέχει σειρὰν τοιούτων κανονικῶν δυναμικῶν συγκριθέντων μετὰ τοῦ ὕδρογόνου.

Ἐξ αὐτοῦ βλέπομεν, ὅτι τὰ δυναμικὰ τῶν στοιχείων δύνανται νὰ εἶναι εἴτε θετικά, εἴτε ἀρνητικά ἐναντι τοῦ ὕδρογόνου. Ὅσον εὐγενέστερον εἶναι τὸ μέταλλον, τόσον θετικώτερον τὸ δυναμικόν του. Δραστικά στοιχεῖα ὡς ὁ σίδηρος καὶ τὰ ἀλκαλικά μέταλλα ἔχουσι ἀρνητικὸν δυναμικόν. Πράγματι ἡ σειρὰ τῶν δυναμικῶν αὐτῶν, ὀνομασθεῖσα καὶ ἠλεκτροχημικὴ σειρὰ τᾶσεων τῶν στοιχείων, εἶναι μέτρον τῆς χημικῆς δραστηκότητος τῶν στοιχείων. Ὅσον μεγαλειτέρα εἶναι ἡ ἀπόστασις τοῦ μετάλλου ἀπὸ τὸ ὕδρογόνον πρὸς τὴν ἀρνητικὴν πλευρὰν (πρὸς τὰ ἄνω τοῦ πίνακος) τόσον εὐκολώτερον ἐκτοπίζει τὸ μέταλλον τοῦτο τὰ κάτωθεν αὐτοῦ στοιχεῖα καὶ τὸ ὕδρογόνον ἀπὸ τὰς ἐνώσεις των. Τὸ λίθιον π. χ. ἐκτοπίζει τὸν σίδηρον ἀπὸ τὰς ἐνώσεις αὐτοῦ, ὁ σίδηρος

πάλιν έκτοπίζει τὸν χαλκόν. Τοῦναντίον δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ έκτοπίσωμεν τὸ ὑδρογόνον διὰ χρυσοῦ δηλαδὴ νὰ παραγάγωμεν ἀέριον ὑδρογόνον διὰ τῆς ἀντιδράσεως :



διότι ὁ χρυσοῦς εἶναι κατὰ πολὺ ἠλεκτροθετικώτερος, δηλαδὴ εὐγενέστερος τοῦ ὑδρογόνου.

Πίναξ 25.

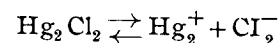
Κανονικὰ δυναμικὰ τῶν στοιχείων εἰς 20°.

Κατιόντα	Δυναμικὰ εἰς Volt	Ἡλεκτροδιαλυτικὴ πίεσις εἰς ἀτμ.	Κατιόντα	Δυναμικὰ εἰς Volt	Ἡλεκτροδιαλυτικὴ πίεσις εἰς ἀτμ.
Li Li+	-3,02	10 ⁵³	H ₂ 2H+	+0,00	24
K K+	-2,92	10 ⁵¹	Cu Cu++	+0,34	10 ⁻¹⁰
Na Na+	-2,71	10 ⁴⁷	Ag Ag+	+0,80	10 ⁻¹²
Mg Mg++	-1,55	10 ⁴⁴	Hg Hg++	+0,86	10 ⁻¹⁸
Zn Zn++	-0,76	10 ²⁷	Au Au+++	+1,30	—
Fe Fe++	-0,43	10 ¹⁶	Au Au+	+1,50	10 ⁻²⁴
Cd Cd++	-0,40	10 ¹⁵	Ἀνιόντα		
Tl Tl+	-0,33	10 ⁷	S ⁻ S	-0,55	10 ⁻³⁰
Co Co++	-0,29	10 ¹¹	4OH ⁻ O ₂ + 2HO ₂	+0,41	—
Ni Ni++	-0,22	10 ⁹	2J ⁻ J ₂	+0,54	10 ⁺¹⁰
Pb Pb++	-0,12	10 ^{5,5}	2Br ⁻ Br ₂	+1,08	10 ⁺¹⁷
Sn Sn++	-0,10	10 ^{4,8}	2Cl ⁻ Cl ₂	+1,36	10 ⁺²²
Fe Fe+++	-0,04	10 ^{3,5}	2F ⁻ F ₂	+1,0	10 ⁺³¹

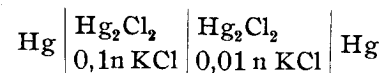
Παραπλεύρως τῶν τιμῶν τῶν δυναμικῶν εἶναι ἀναγεγραμμένα αἱ τιμαὶ τῶν ἠλεκτροδιαλυτικῶν τάσεων τῶν μετάλλων εἰς ἀτμοσφαίρας ὡς ὑπελογίσθησαν ἐκ τῆς χαρακτηριστικῆς τῶν συγκεντρώσεως Co, ἀφοῦ ἐτέθη ὡς βᾶσις ἡ παραδοχὴ, ὅτι ἡ ἠλεκτροδιαλυτικὴ τάσις τοῦ ὑδρογόνου εἶναι 24 ἀτμόσφαιραι δηλ. ἴση πρὸς τὴν ὠσμωτικὴν πίεσιν τοῦ κανονικοῦ διαλύματος ἰόντων ὑδρογόνου, ἔναντι τοῦ ὁποίου τὸ ὑδρογόνον ἔχει κατὰ συνθήκην τὸ δυναμικὸν μηδέν. Παρατηροῦμεν, ὅτι αἱ διαφοραὶ εἰς τὰς ἠλεκτροδιαλυτικὰς τάσεις μεταξὺ τῶν διαφόρων μετάλλων εἶναι κολοσσιαῖαι. Ἡ ἠλεκτροδιαλυτικὴ τάσις τοῦ λιθίου π.χ. εἶναι 10⁵³ ἀτμόσφαιραι. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι διὰ νὰ παρεμποδίσωμεν τὴν έκτόπισιν τοῦ ὑδρογόνου ἀπὸ τὰς ἐνώσεις αὐτοῦ διὰ μεταλλικοῦ λιθίου, θὰ ἔπρεπε

ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου νὰ ἦτο 10⁵³ φορὰς μεγαλύτερα τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως τοῦ λιθίου, δηλαδὴ ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων ὑδρογόνου εἰς τὸ διάλυμα θὰ ἔπρεπε νὰ εἶναι 10⁵³ φορὰς μεγαλύτερα τῆς συγκεντρώσεως τοῦ λιθίου.

Ἐκτὸς τῶν ἀναφερθέντων γαλβανικῶν στοιχείων ἐκ συγκεντρώσεως καὶ γαλβανικῶν στοιχείων διὰ συνδυασμοῦ ἡμιστοιχείων διαφόρων μετάλλων, δυνάμεθα νὰ παρασκευάσωμεν στοιχεῖα λειτουργοῦντα ἐπὶ τῇ βάσει διαφορᾶς συγκεντρώσεως τῶν ἀνιόντων, ἅτινα ὀνομάζομεν γαλβανικὰ στοιχεῖα δευτέρου εἴδους. Τοιοῦτου εἴδους στοιχεῖα κατασκευάζονται, ὅταν μέταλλον τι εὑρίσκεται ἐν ἠλεκτροχημικῇ ἰσορροπία μετὰ δυσδιαλύτου τινὸς ἄλατος αὐτοῦ, ὡς π.χ. ὑδράργυρος μετὰ χλωριούχου ὑφυδράργυρου. Εἰς τὴν διαχωριστικὴν αὐτῶν ἐπιφάνειαν δημιουργεῖται διπλῆ στοιβάς ἐξ ἠλεκτρικῶν φορτίων τὸ δυναμικὸν τῆς ὁποίας ὅμως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων τοῦ ὑδραργύρου. Δυνάμεθα διὰ προσθήκης ἰόντων χλωρίου π.χ. διὰ προσθήκης διαλύματος χλωριούχου καλίου νὰ ἐλαττώσωμεν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων τοῦ ὑδραργύρου κατὰ βούλησιν, διότι εἰς τὴν ἠλεκτρολυτικὴν διάσπασιν :



ἡ προσθήκη ξένων ἀνιόντων ἐπιφέρει μετατόπισιν τῆς ἰσορροπίας ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά, τοῦτέστιν ἐλάττωσιν τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ ἐλάττωσιν τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων τοῦ ὑδραργύρου. Διὰ συνδυασμοῦ δύο τοιούτων ἡμιστοιχείων, περιεχόντων διάφορον ποσότητα χλωριούχου καλίου, δημιουργοῦμεν γαλβανικὸν στοιχεῖον τοῦ ὁποίου ἡ λειτουργία ὀφείλεται βεβαίως εἰς τὴν διαφορὰν τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τοῦ ὑδραργύρου. Καταγράφοντες ὅμως τὰς ἐξισώσεις τῶν ἐμφανιζομένων δυναμικῶν ἀλμάτων παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων τοῦ ὑδραργύρου ἐξαφανίζεται τελικῶς ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν, ἔνθα παραμένουσι μόνον αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἀνιόντων. Ἡ διάταξις τοῦ στοιχείου ἔχει ὡς ἑξῆς :

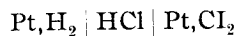


Δυνάμεθα λοιπὸν νὰ ἀντιληφθῶμεν τὰ στοιχεῖα ταῦτα καὶ ὡς στοιχεῖα, ἔνθα ἠλεκτροααρνητικὰ σώματα ὅπως τὸ χλώριον, τὸ βρώμιον κ.τ.λ. εὑρίσκονται ἐν ἠλεκτροδιαλυτικῇ ἰσορροπία μετὰ τῶν ἰόντων αὐτῶν. Ὁ πίναξ 25 περιέχει τὰς τιμὰς τῶν δυναμικῶν τῶν ἀνιόντων.

Ἄλλα καὶ ἀπ' εὐθείας εἶναι δυνατὸν νὰ κερδίσωμεν τὰ δυναμικὰ τῶν ἀνιόντων. Ὅπως τὸ ἀέριον ὑδρογόνον, διαλυόμενον εἰς ἔλασμα λευκοχρῶσου, δύναται νὰ ἐξαποστείλῃ ἰόντα ὑδρογόνου εἰς διαλύματα περιέχοντα

δξύ, ούτω και τὸ ἀέριον χλώριον, περιβάλλον ἔλασμα λευκοχρόσου, δύναται νὰ ἰσορροπήσῃ ἰόντα χλωρίου εἰς διάλυμα χλωριούχου καλίου καὶ νὰ φορτισθῇ θετικῶς ἢ ἀρνητικῶς ἀναλόγως πρὸς τὸ μέγεθος τῆς συγκεντρώσεως τοῦ χλωριούχου καλίου.

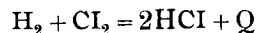
Τοιοῦτου εἴδους στοιχεῖα, ἀποτελούμενα μόνον ἐξ ἀερίων, εἶναι π.χ. τὸ στοιχεῖον



τοῦ ὁποίου ἡ λειτουργία βασίζεται ἐπὶ τῆς ἰσοθέριου καὶ ἀντιστρεπτικῆς ἐνώσεως τοῦ ὑδρογόνου μετὰ τοῦ χλωρίου πρὸς σχηματισμὸν ὑδροχλωρίου.

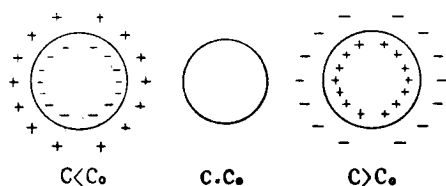
Πράγματι, ὅταν βραχυκυκλώσωμεν τὸ σύστημα τοῦτο, παρατηροῦμεν ἐλάττωσιν τῆς ποσότητος τῶν ἀερίων ὑπεράνω τῶν ἠλεκτροδίων (ἀφ' ἑνὸς μὲν ὑδρογόνου, ἀφ' ἑτέρου δὲ χλωρίου) καὶ αὔξηνσιν τῆς συγκεντρώσεως

τοῦ ὑδροχλωρίου εἰς τὰ διαλύματα. Ἀντιστρόφως, διοχετεύοντες ῥεῦμα διὰ διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, κερδίζομεν ὑδρογόνον καὶ χλώριον εἰς τὴν στοιχειώδη αὐτῶν κατάστασιν. Τοῦτο ἀποδεικνύει τὸ ἀντιστρεπτὸν τῆς διεξαγωγῆς τῆς ἐνώσεως τοῦ ὑδρογόνου μετὰ τοῦ χλωρίου πρὸς ὑδροχλώριον, διὰ τῆς μεθόδου τῶν γαλβανικῶν στοιχείων, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν ἀπ' εὐθείας ἔνωσιν αὐτῶν ὑπὸ ἔκλυσιν θερμοτήτος κατὰ τὸν τύπον



ἣτις δὲν εἶναι ἀντιστρεπτή.

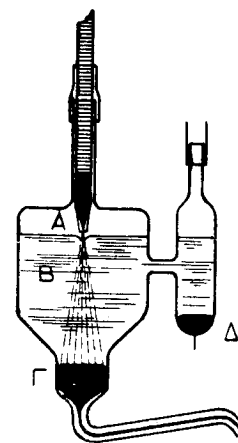
Προκειμένου περὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀπολύτου δυναμικοῦ μεταξὺ μετάλλου καὶ ἠλεκτρολύτου, εὑρέθη ὑπὸ τοῦ Helmholtz μέθοδος ἐπιτρέπουσα τὸν ὑπολογισμὸν τῆς χαρακτηριστικῆς συγκεντρώσεως τοῦ ὑδραργύρου C_0 . Ἡ μέθοδος βασίζεται εἰς τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως τοῦ ὑδραργύρου ἀπὸ τὴν φόρτισιν τῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ. Σταγὼν τις ὑδραργύρου (σχῆμα 59) εὐρισκομένη ἐν ἐπαφῇ μετὰ ἠλεκτρολύτου περιέχοντος ἰόντα ὑδραργύρου εἰς συγκέντρωσιν μεγαλύτεραν τῆς χαρακτηριστικῆς συγκεντρώσεως τοῦ C_0 , φορτίζεται ἐπιφανειακῶς μὲ θετικὰ φορτία διὰ προσροφήσεως ἰόντων ὑδραργύρου. Διὰ τῆς φορτίσεως ὅμως αὐτῆς δημιουργεῖται, λόγῳ τῶν ἀπώσεων τῶν φορτίων, δύναμις, ἀντιδρῶσα πρὸς τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν τοῦ ὑδραργύρου. Συνεπῶς τὸ μέγεθος τῆς σταγόνος αὐξάνει, ἀφοῦ ἠλαττώθη ἡ ἐπιφανειακὴ αὐτῆς τάσις. Τὸ αὐτὸ ἀκριβῶς θὰ συνέβαινεν, ἐὰν ἡ σταγὼν ἐφορτίζετο ἀρνη-



Σχ. 59.

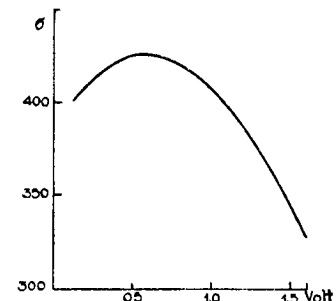
τικῶς διὰ ἐξατμίσεως ἰόντων ὑδραργύρου ἀπὸ τῆς ἐπιφανείας, ὅταν ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος εἶναι μικροτέρα τῆς συγκεντρώσεως C_0 . Κατὰ συνέπειαν πρέπει νὰ ἀναμεινόμεν ἐμφάνισιν ἑνὸς μεγίστου εἰς τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν, ὅταν ἡ σταγὼν εὐρίσκεται εἰς διάλυμα τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως μὲ τὴν χαρακτηριστικὴν συγκέντρωσιν C_0 . Τὸ μέγεθος τῆς σταγόνος θὰ ἦτο τότε τὸ ἐλάχιστον δυνατὸν.

Αἱ σχέσεις αὗται καθίστανται εὐκρινέστεραι διὰ τῆς λήψεως τῆς ἠλεκτροτροχοειδοῦς καμπύλης τοῦ ὑδραργύρου, τοῦτέστιν τῆς καμπύλης τῆς παριστώσεως τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως αὐτοῦ ἀπὸ τὴν φόρτισιν τῆς ἐπιφανείας του. Ἡ φόρτισις τῆς ἐπιφανείας ἐπιτυγχάνεται δι' ἐπιθέσεως δυναμικοῦ τινος. Ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 60 ἡ καμπύλη ἀνέρχεται, ἀξανομένου τοῦ ἀριθμοῦ τῶν Volt, μέχρις ἑνὸς μεγίστου ἵνα πάλιν προσλάβῃ μικροτέρας τιμὰς διὰ περαιτέρω αὔξηνσιν τοῦ δυναμικοῦ. Κατὰ τὰ ἀνωτέρω ἀναπτυχθέντα τὸ δυναμικόν, ὅπερ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ μέγιστον τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως, εἶναι τὸ δυναμικόν τῆς μεταλλικῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑδραργύρου εὐρισκομένης ἐν ἠλεκτροδιαλυτικῇ ἰσορροπίᾳ μετὰ διαλύματος ἰόντων ὑδραργύρου τῆς συγκεντρώσεως C_0 καὶ ἔχει ἀπολύτως τὴν τιμὴν μηδέν.



Σχ. 61.

Ἡ ἐξακριβώσις τοῦ δυναμικοῦ αὐτοῦ δύναται ὅμως νὰ γίνῃ καὶ κατ' ἄλλον τρόπον, διὰ χρησιμοποίησεως τοῦτέστιν τοῦ λεγομένου σταγονικοῦ ἠλεκτροδίου. Τὸ σχῆμα 61 παριστᾷ συσκευὴν πρὸς μέτρησιν τῆς χαρακτηριστικῆς συγκεντρώσεως C_0 . Ἀπὸ τοῦ τριχοειδοῦς σωλήνος A ῥεεῖ ὑδραργύρος διὰ τοῦ διαλύματος B, ὅπερ περιέχει ἰόντα ὑδραργύρου εἰς μίαν πολὺ μικρὰν συγκέντρωσιν, ἥτοι περίπου 10^{-14} γραμμομόρια κατὰ λίτρον. Ὁ ὑδραργύρος διερχόμενος διὰ τοῦ διαλύματος σκεδάζεται καὶ φθάνει εἰς τὸ δοχεῖον Γ ὑπὸ μορφὴν βροχῆς, ἐμφανίζων οὔτω μεγάλην ἐπιφάνειαν ἔναντι τοῦ διαλύματος. Κατὰ τὴν δίοδον αὐτὴν ἐπέρχεται κορεσμὸς τῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ δι' ἰόντων ὑδραργύρου, ὡς ἐκ τούτου τὸ διάλυμα πτωχεύει συνεχῶς εἰς ἰόντα ὑδραργύρου καὶ φθάνει τελικῶς τὴν συγκέντρωσιν C_0 , ὅπου παύει ἡ καθίζησις τῶν ἰόντων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑδραργύρου. Ἐπειδὴ τὸ δοχεῖον εἶναι διασκευασμένον

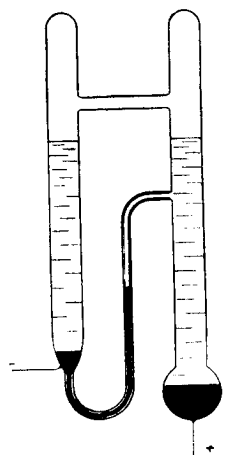


Σχ. 60.

ὡς γαλβανικὸν στοιχεῖον, τοῦ ὁποῖου τὸ ἔν ἠλεκτροδίου ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ σταγονικὸν ἠλεκτρόδιον, τὸ δὲ ἕτερον ἀπὸ οἰονδήποτε συγκριτικὸν ἠλεκτρόδιον, τὸ σημεῖον τοῦ κορεσμοῦ προδίδεται διὰ τῆς σταθερότητος τοῦ δυναμικοῦ τοῦ σταγονικοῦ ἠλεκτροδίου.

Τὸ μέγεθος τοῦ δυναμικοῦ αὐτοῦ εὐρέθῃ ἴσον πρὸς $-0,22$ Volt ἔναντι τοῦ ἠλεκτροδίου τοῦ ὑδρογόνου. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι κατωρθώθη νὰ μετρηθῇ τὸ ἀπόλυτον δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου τοῦ ὑδρογόνου, εὐρεθὲν ἴσον πρὸς $-0,22$, ἀφοῦ ἡ τιμὴ αὕτη ἐμετρήθη ἔναντι ἑνὸς μεταλλοῦ εὐρισκομένου ἐν ἰσορροπία μὲ τὴν χαρακτηριστικὴν αὐτοῦ συγκέντρωσιν C_0 .

Μία ἄμεσος ἐφαρμογὴ τῆς ἠλεκτροχημειδοῦς καμπύλης τοῦ ὑδραργύρου συναντᾶται εἰς τὸ τριχοειδὲς ἠλεκτρόμετρον τοῦ Lippmann. Τοῦτο συνίσταται, ὡς δεικνύει ἡ εἰκὼν 62, ἐκ δύο ἠλεκτροδίων ὑδραργύρου συνδεομένων δι' ἀραιοῦ διαλύματος θειϊκοῦ ὀξέος. Τὸ ἔν τῶν δύο ἠλεκτροδίων καταλήγει εἰς τριχοειδές, τοῦ ὁποῖου ἡ κατακόρυφος θέσις ἐπιτρέπει ἀναγνώσεις τοῦ ἐπιπέδου τῆς ἐν αὐτῷ εὐρισκομένης ὑδραργυρικῆς στήλης.



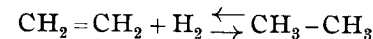
Σχ. 62.

Τὸ ἠλεκτρόμετρον χρησιμοποιεῖται πρὸς ἀνίχνευσιν ὑπαρχούσης διαφορᾶς δυναμικοῦ εἰς τὰ ἄκρα τῶν δύο ἠλεκτροδίων. Ὄταν τὰ ἠλεκτρόδια ἔχουσι διάφορον δυναμικόν, τότε λαμβάνει χώραν ἠλεκτρῶσεις διὰ μέσου τοῦ ἠλεκτρομέτρου, ἧτις ἐπιφέρει μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ὑδραργύρου περὶ τὴν ὑδραργυρικὴν ἐπιφάνειαν εἰς τὸ τριχοειδὲς στέλεχος. Ἡ μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως

αὐτῆς συνεπάγεται μεταβολὴν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως τοῦ ὑδραργύρου καὶ αὕτη πάλιν ἀκολουθεῖται ὑπὸ μεταβολῆς τῆς θέσεως τοῦ ὑδραργύρου εἰς τὸν τριχοειδῆ σωλήνα. Ὄταν ἡ διαφορὰ τοῦ δυναμικοῦ τῶν δύο ἠλεκτροδίων εἶναι ἀντίθετος, τότε τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα ῥέει εἰς τὴν ἀντίθετον φορὰν καὶ ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ὑδραργύρου πτωχεύει εἰς ἰόντα. Ἡ μεταβολὴ τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως λαμβάνει χώραν εἰς τὴν ἀντίθετον φορὰν καὶ κατὰ συνέπειαν καὶ αἱ μετατοπίσεις τῆς στάθμης αὐτοῦ. Κατ' ἀκολουθίαν, ὅταν τὸ ὄργανον τοποθετηθῇ ἐντὸς ἀγωγοῦ μὴ διαρροεμένου ὑπὸ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἢ στάθμη τοῦ ὑδραργύρου εἰς τὸ τριχοειδὲς παραμένει οἷα καὶ εἰς τὴν κατάστασιν βραχυκυκλώσεως τοῦ ὀργάνου. Τὸ τριχοειδὲς ἠλεκτρόμετρον χρησιμοποιεῖται συνεπῶς ὡς μηδενικὸν γαλβανόμετρον.

§ 9. Δυναμικὰ ὀξειδοαναγωγῆς. Ἠλεκτρόδια δευτέρου εἴδους. Ὁ ἐκ μαλύδου συσσωρευτής.

Θεωρήσωμεν τὴν ἀντίδρασιν τῆς ἀναγωγῆς τοῦ αἰθυλενίου εἰς αἰθάνιον δι' ὑδρογόνου εἰς συνήθη θερμοκρασίαν :



Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀμφίδρομος, δηλαδή εἰς τινα θερμοκρασίαν ἀποκαθίσταται χημικὴ ἰσορροπία μεταξὺ ὠρισμένων ποσοτήτων αἰθανίου, αἰθυλενίου καὶ ὑδρογόνου, ἧτις ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν θεωρουμένην θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν. Ὅποιαδήποτε καὶ ἂν εἶναι ἡ ἀφετηρία μας, δηλαδή εἴτε ἔχομεν καθαρὸν αἰθάνιον, εἴτε μίγμα αἰθυλενίου καὶ ὑδρογόνου, πάντοτε ἅμα τῇ ἀποκαταστάσει τῆς ἰσορροπίας, ἡ ἀναλογία τῶν συστατικῶν αὐτῶν θὰ εἶναι ἡ ὑπὸ τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς ἰσορροπίας καθοριζομένη :

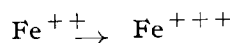
$$\frac{(\text{CH}_2 = \text{CH}_2) \cdot (\text{H}_2)}{(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3)} = K.$$

Ἄναχωροῦντες λοιπὸν ἐξ ἑνὸς μίγματος αἰθυλενίου καὶ αἰθανίου πρέπει νὰ ἀναμείνωμεν παραγωγὴν ὑδρογόνου.

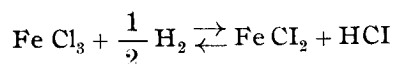
Τὸ γεγονός τοῦτο θὰ χρησιμοποιήσωμεν πρὸς μέτρησιν τοῦ δυναμικοῦ ἀναγωγῆς τοῦ αἰθυλενίου εἰς αἰθάνιον κατὰ τὸν ἐξῆς τρόπον. Λαμβάνομεν ἔλασμα λευκοχρῦσου καὶ περιβάλλομεν αὐτὸ μὲ μίγμα ἐξ ἰσομοριακῶν ποσοτήτων αἰθυλενίου καὶ αἰθανίου καὶ ἐμβαπτίζομεν αὐτὸ εἰς διάλυμα περιέχον ὠρισμένην συγκέντρωσιν ἰόντων ὑδρογόνου. Ἐπειδὴ, ὡς ἀνωτέρω ἀνεπτύχθη, ἐκ τοῦ μίγματος τῶν αερίων ὑδρογονανθράκων γεννᾶται ὑδρογόνον, (ἀδιαφόρως ἂν ἡ ποσότης αὐτοῦ εἶναι λίαν μικρὰ) τὸ ἔλασμα τοῦ λευκοχρῦσου προσλαμβάνει ὠρισμένον δυναμικὸν ἔναντι τοῦ διαλύματος, τοῦ ὁποῖου ἡ τιμὴ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν πίεσιν εἰς τὴν ὁποίαν ὑπάρχει τὸ ὑδρογόνον εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας. Συγκρίνοντες νῦν τὸ δυναμικὸν τοῦ ἐλάσματος τοῦ λευκοχρῦσου μὲ τὸ δυναμικὸν ἑνὸς κανονικοῦ ἠλεκτροδίου ἐξ ὑδρογόνου, εἰς τὸ ὁποῖον ἡ πίεσις τοῦ ὑδρογόνου ἐξελέγη κατὰ συνθήκην ἴση πρὸς μίαν ἀτμόσφαιραν, ὑπολογίζομεν ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἑξισώσεως τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου ἐκ διαφορῶν συγκεντρώσεων τὴν ἄγνωστον πίεσιν τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὸ μίγμα αἰθάνιον-αἰθυλενίου. Τὸ εἰς τὴν πίεσιν αὐτὴν ἀντιστοιχοῦν δυναμικὸν ὀνομάζομεν δυναμικὸν ἀναγωγῆς ἢ ὀξειδώσεως.

Παρατηροῦμεν, ὅτι ἀπὸ ἠλεκτροχημικῆς ἀπόψεως δὲν εἶναι κἂν ἀναγκαῖον νὰ λάβῃ μέρος εἰς ὀξειδωσίν τινα ὀξυγόνο ἢ εἰς ἀναγωγὴν ὑδρογόνου. Διὰ τοῦτο ὀνομάζομεν ὀξειδωσίν τὴν αὔξησιν τῶν θετικῶν ἢ ἐλάττωσιν τῶν ἀρνητικῶν φορτίων ὀξειδουμένου στοιχείου ἢ ὀξειδουμένης

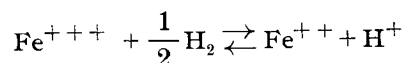
ένωσης, άναγωγήν δέ τήν αύξησιν τών άρνητικών ή έλάττωσιν τών θετικών φορτίων αύτης. Προκειμένου π. χ. περι τής μετατροπής δισθενούς σιδήρου εις τρισθενή, δηλαδή προκειμένου περι τής οξειδώσεως του δισθενούς ιόντος του σιδήρου εις τρισθενή ιόντα, παρατηρούμεν, ότι αύτη δύναται να διεξαχθῆ και άνευ μεσολαβήσεως οξυγόνου, π. χ. δια έπιδράσεως χλωρίου ή δι' άνοδικής οξειδώσεως. Ηλεκτροχημικώς γράφομεν τήν οξειδωσιν υπό μορφήν αύξήσεως τών θετικών φορτίων του μετάλλου κατά τόν εξής τρόπον:



Εάν θεωρήσωμεν τήν άναγωγήν του τριχλωριούχου σιδήρου δι' ύδρογόνου:

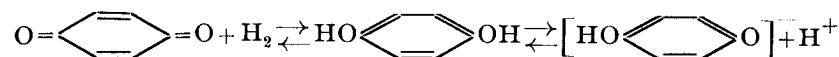


ώς άμφίδρομον ιοντικήν αντίδρασιν άγουσιν εις τήν ισορροπίαν:



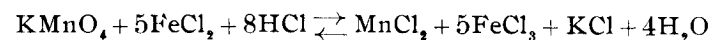
διαπιστούμεν, ότι μίγμα ιόντων σιδήρου εις τήν δισθενή αύτου βαθμίδα μετά ιόντων τρισθενούς σιδήρου παρουσία H_2 θέλει αύτομάτως δημιουργήσει συγκέντρωσιν τινά ιόντων ύδρογόνου, ήτις δύναται άπ' εύθείας να συγκριθῆ μεθ' ήμιστοιχείου κανονικής συγκεντρώσεως ιόντων ύδρογόνου. Προς τούτο έμβαπτίζομεν εις διάλυμα ισομοριακών ποσοτήτων του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου έλασμα εκ λευκοχρόσου περιβαλλόμενον υπό άερίου ύδρογόνου και συγκρίνομεν τó δυναμικόν του κατασκευασθέντος ήμιστοιχείου και μετά του κανονικού στοιχείου εξ ύδρογόνου. Τó μετρούμενον δυναμικόν είναι τó δυναμικόν οξειδοαναγωγής τών χρησιμοποιηθέντων ιόντων και παριστῶσι τήν τάσιν αύτων, όπως υπό τās εξεταζόμενας συνθήκας μεταπέσωσιν άπό τήν μίαν οξειδωτικήν βαθμίδα εις τήν άλλην. Καθ' όμοιον τρόπον ύπολογίζομεν τά δυναμικά οξειδοαναγωγής οίωνδήποτε χημικών αντιδράσεων άρκεί να φέρωμεν εις ήλεκτροδιαλυτικήν ισορροπίαν διαλύματα εξ ισομοριακών ποσοτήτων τών άρχικών και τελικών προϊόντων τής αντιδράσεως μετ' ελάσματος εκ λευκοχρόσου.

Αντί να χρησιμοποιήσωμεν ήλεκτρόδιον εξ ύδρογόνου προς μέτρησιν τών δυναμικών, χρησιμοποιούμεν συνήθως και τó όνομαζόμενον ήλεκτρόδιον κινυδρόνης, τó όποϊον είναι ήλεκτρόδιον οξειδοαναγωγής. Τó ήμιστοιχείον κινυδρόνη συνίσταται εξ ένός μίγματος ύδρόνης και κίνης υπό ώρισμένην συγκέντρωσιν ιόντων ύδρογόνου εν ήλεκτροδιαλυτική ισορροπία μετά ήλεκτροδίου εκ λευκοχρόσου. Επειδή μεταξύ κίνης και ύδρόνης άποκαθίσταται ισορροπία συμφώνως προς τήν αντίδρασιν οξειδοαναγωγής:

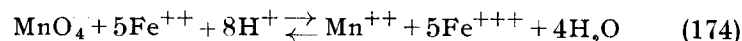


πρέπει άναγκαστικώς να έμφανισθῆ και ποσότης τις μοριακού ύδρογόνου, ή όποία, ως άνωτέρω άνεπτύχθη, διαλυομένη εις τόν λευκοχρόσον τίθεται εις ήλεκτροδιαλυτικήν ισορροπίαν μετά τών ιόντων ύδρογόνου. Αί τιμαί του δυναμικού του ήλεκτροδίου τής κινυδρόνης είναι λίαν άναπαραγωγίσιμοι, διότι ή τάσις του έκλυομένου ύδρογόνου είναι τελείως καθωρισμένη δια τών άνωτέρω ισορροπιών. Η τιμή αύτης, καιτοι μικρά, ύφίσταται έλαχίστας διακυμάνσεις.

Δια του τρόπου αύτου δυνάμεθα να μετρήσωμεν τήν οξειδωτικήν ή άναγωγικήν ικανότητα αντιδραστηρίων, άτινα δρώσιν εις όσονδήποτε πολυπλόκους αντιδράσεις. Η άναγωγή του ύπερμαγκανικού καλίου δια δισθενούς σιδήρου εις οξινον αντίδρασιν ακολουθει τόν τύπον:



ή εις τήν ιοντικήν γραφήν:



Η οξειδωτική ικανότης του MnO_4^- δια τήν εν λόγω αντίδρασιν μετράται και εκφράζεται δια του δυναμικού, όπερ δεικνύει έλασμα λευκοχρόσου έμβαπτισμένον εις διάλυμα περιέχον τά άνωτέρω ιόντα εις κανονικās συγκεντρώσεις, δια συγκρίσεως με οίωνδήποτε πρότυπον ήμιστοιχείον (ύδρογόνου, κινυδρόνης, καλομέλανος κτλ.).

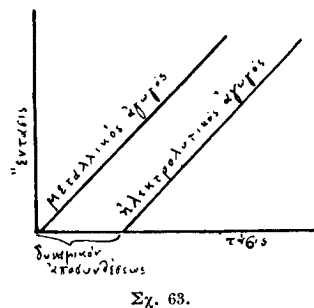
Τά στοιχεία οξειδοαναγωγής δύναται τις ν' αντιληφθῆ και ως στοιχεία τών δύο άερίων ύδρογόνου και οξυγόνου του προαναφερθέντος τύπου ύδρογόνου και χλωρίου, καιτοι αί ποσότητες του ύδρογόνου και οξυγόνου, αίτινες έμφανίζονται κατά τήν αντίδρασιν, είναι λίαν μικραί υπό τās θεωρουμένας συνθήκας αντιδράσεως. Ο κάτωθι πίναξ περιέχει σειράν τοιούτων δυναμικών οξειδώσεως και άναγωγής.

Πίναξ 26.

Δυναμικά οξειδώσεως και άναγωγής.

$\text{Pb}^{++} \text{Pb}^{++++}$	+ 1,8	Volt
$\text{Co}^{++} \text{Co}^{+++}$	+ 1,8	»
$\text{Tl}^+ \text{Tl}^{+++}$	+ 1,24	»
$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \text{NO}_3 + 4\text{H}^+$	+ 0,95	»
$\text{Mn}^{++} + 2\text{H}_2\text{O} \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	+ 1,35	»
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{O}_3 + 2\text{H}^+$	+ 1,9	»

Κατὰ τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ φαινομένου τῆς ἠλεκτρολύσεως ἀναφέραμεν, ὅτι τὰ εἰς τὰ ἠλεκτρόδια ἀποτιθέμενα στοιχεῖα γίνονται ἀφορμὴ δημιουργίας ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως, ἥτις εἶναι ἀντίρροπος πρὸς τὴν φορᾶν τοῦ δυναμικοῦ τοῦ προκαλοῦντος τὴν ἠλεκτρολύσιν. Ἐὰν λοιπὸν εἰς δοχεῖον ἠλεκτρολύτου μετὰ δύο ἠλεκτροδίων ἐπιθέσωμεν διαφορὰν δυναμικοῦ μικροτέραν τοῦ δυναμικοῦ πολώσεως, ὡς θὰ ὀνομάσωμεν τὴν δημιουργουμένην ἀντίρροπον ἠλεκτρογενετικὴν δυνάμιν, θὰ παρατηρήσωμεν, ὅτι διὰ τοῦ ἠλεκτρολύτου δὲν διέρχεται κἂν ρεῦμα. Ἡ δίοδος τοῦ ρεύματος ἄρχεται ἀφ' ἧς στιγμῆς τὸ ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων τιθέμενον δυναμικὸν ὑπερβάλλει τὴν τιμὴν τοῦ δυναμικοῦ πολώσεως, ὅπερ διὰ τὸν λόγον τοῦτον ὀνομάζεται καὶ δυναμικὸν ἀποσυνθέσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου. Ἡ συμπεριφορὰ αὕτη εἶναι λίαν χαρακτηριστικὴ διὰ τοὺς ἠλεκτρολύτας, δηλ. δι' ὅλους τοὺς ἀγωγοὺς δευτέρου εἴδους ὅπου ἡ ἠλεκτρικὴ μεταφέρεται ὑπὸ τῆς ὕλης, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τοὺς μεταλλικοὺς ἀγωγοὺς ἢ ἀγωγοὺς πρώτου εἴδους, ὅπου ἡ ἠλεκτρικὴ εἶναι ἐλευθέρω ὕλικῆς μεταφορᾶς. Τὸ σχῆμα 63 δεικνύει τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἀπὸ τὴν διαφορὰν τοῦ δυναμικοῦ δι' ἀγωγοὺς πρώτου καὶ δευτέρου εἴδους. Ἡ ἐξάρτησις εἶναι εὐθύγραμμος, ὡς ἀπαιτεῖ ὁ νόμος τοῦ Ohm, ἥτοι :

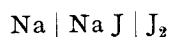


$$E = J \cdot W$$

ἐνθα J σημαίνει τὴν ἔντασιν, E τὴν τάσιν καὶ W τὴν ἀντίστασιν ἀγωγοῦ.

Ἡ διαφορὰ ὅμως μετὰ τῆς πρώτης καμπύλης, ἥτις ἀναφέρεται εἰς τοὺς μεταλλικοὺς ἀγωγοὺς, καὶ τῆς δευτέρας, ἥτις περιγράφει τοὺς ἠλεκτρολυτικούς ἀγωγοὺς, εἶναι, ὅτι ἡ πρώτη καμπύλη ἄρχεται ἀπὸ τοῦ σημείου τοῦ μηδενός, ὅπερ σημαίνει ὅτι μία ἀπειροελαχίστη τάσις εἰς τὰ ἄκρα τοῦ μεταλλικοῦ ἀγωγοῦ ἐπιφέρει ῥοὴν ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, ἐνῶ ἡ δευτέρα ἄρχεται ἀπὸ ὀρισμένης τινὸς τιμῆς τοῦ δυναμικοῦ ἢ ὁποῖα εἶναι ἡ τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ ἀποσυνθέσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου. Ἀλλὰ καὶ ἡ δευτέρα καμπύλη εἶναι εὐθύγραμμος δηλοῦσα, ὅτι καὶ διὰ τοὺς ἠλεκτρολύτας ἰσχύει ὁ νόμος τοῦ Ohm εὐθύς ὡς ὑπερβληθῆ τὸ δυναμικὸν πολώσεως.

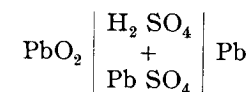
Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ἠλεκτρογενετικὴν δυνάμιν, ἥτις θὰ ἀπεκαθίστατο εἰς γαλβανικὸν στοιχεῖον ἀποτελούμενον ἐκ τῶν ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου ἐν ἰσορροπία μετὰ τῶν στοιχείων αὐτῶν π. χ. τὸ δυναμικὸν τοῦ στοιχείου :



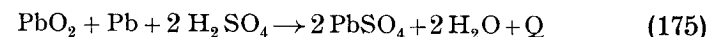
ὅπερ θὰ εἰργάζετο ἐπὶ τῇ βάσει τῆς χημικῆς ἐνώσεως τοῦ νατρίου μετὰ τοῦ ἰωδίου. Τὸ δυναμικὸν τοῦτο δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰ μὴ τὸ δυναμικὸν ἀποσυνθέσεως διαλύματος ἰωδιούχου νατρίου.

Θὰ ἀσχοληθῶμεν νῦν μὲ τὴν λειτουργίαν συσκευῆς τινος, ἥτις ἔχει τὴν ἰκανότητα νὰ ἀποθηκεύῃ ὑπὸ μορφὴν χημικῆς ἀντιδράσεως, μεγάλη ποσὰ ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας δυνάμενης κατὰ βούλησιν νὰ μετατραπῆ εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν. Αἱ συσκευαὶ αὗται ὀνομάζονται συσσωρευταί, μεταξὺ δὲ αὐτῶν κατέχει ἐξέχουσαν θέσιν ὁ ἐκ μολύβδου συσσωρευτῆς.

Ὁ ἐκ μολύβδου συσσωρευτῆς συνίσταται ἐκ δύο πλακῶν (δύο ἠλεκτροδίων) ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μὲν μία εἶναι καθαρὸς μολύβδος ἢ δὲ ἄλλη ὑπεροξειδίου τοῦ μολύβδου. Τὰ ἠλεκτρόδια ταῦτα ἐμβαπτίζονται ἐντὸς διαλύματος θειικοῦ ὀξέος ὀρισμένης συγκεντρώσεως κεκορημένου μὲ PbSO_4 . Τὸ σύστημα εὐρισκόμενον εἰς τὴν περιγραφείσαν κατάστασιν, ἥτοι :



παριστᾷ γαλβανικὸν στοιχεῖον ἐκ διαφορᾶς ὀξειδωτικῶν βαθμίδων τοῦ Pb ἐκ τοῦ ὁποίου δυνάμεθα διὰ βραχυκυκλώσεως τῶν πόλων νὰ κερδίσωμεν ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν. Καὶ τὸ μὲν ἐξ ὑπεροξειδίου τοῦ μολύβδου συνιστάμενον ἠλεκτρόδιον παριστᾷ τὸν θετικὸν πόλον, τὸ δὲ ἐκ καθαρῶν μολύβδου τὸν ἀρνητικόν. Κατὰ τὴν παροχὴν τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, δηλαδή κατὰ τὴν ἐκφόρτωσιν τοῦ συσσωρευτοῦ, αἱ ὀξειδωτικαὶ βαθμίδες τῶν δύο πόλων ἐξισοῦνται, μετατρεπομένων εἰς θειικὸν μολύβδον κατὰ τὸν τύπον



ἐνθα ἐκτὸς τῆς ἀποσπασθείσης ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας ἐμφανίζεται καὶ ποσὸν τι θερμότητος Q. Ἀντιστρόφως κατὰ τὴν φόρτισιν τοῦ συσσωρευτοῦ αἱ δύο ὅμοιαι πλάκες τοῦ θειικοῦ μολύβδου μετατρέπονται εἰς ὑπεροξειδίου τοῦ μολύβδου ἀφ' ἑνὸς καὶ καθαρὸν μολύβδον ἀφ' ἑτέρου, μεταβαλλομένης ταῦτοχρόνως καὶ τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος. Διότι ὡς δεικνύει ὁ τύπος (175), κατὰ τὴν φόρτισιν ἐξαφανίζεται ὕδωρ ἐμφανιζόμενον ἀντ' αὐτοῦ θειικοῦ ὀξέος.

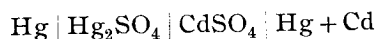
Εἶναι προφανές, ὅτι ἔχομεν πρὸ ἡμῶν σύστημα δυνάμενον νὰ μετατρέψῃ χημικὴν ἐνέργειαν εἰς ἠλεκτρικὴν κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν. Ἴνα δὲ ἡ μετατροπὴ γίνῃ ὅσον τὸ δυνατόν οἰκονομικώτερα πρέπει νὰ ἀποφύγωμεν τὴν ἐμφάνισιν ἐνεργείας ὑπὸ μορφὴν θερμότητος, ὅπερ ἐπιτυγχάνεται διὰ μικρᾶς ταχύτητος φορτίσεως καὶ ἐκφορτίσεως, ἀκριβῶς ὅπως εἰς τὸ παράδειγμα τῆς ἐκτονώσεως ἰδανικοῦ ἀερίου (βλέπε σελ. 30), ἐνθα ἡ μετατροπὴ θερμότητος εἰς ἔργον εἶναι τότε τελεία, ὅταν ἡ ἐκτόνωσις

γίνη κατά τρόπον ισόθερμον και αντίστρεπτόν, δηλαδή απείρως βραδέως.

Παρατηρούμεν όμως, ότι κατά την φόρτισιν του συσσωρευτού, δηλ. κατά την ηλεκτρόλυσιν διαλύματος θειϊκού οξέος παρουσία κατιόντων μολύβδου, αντί να λάβη χώραν απόθεσις ιόντων υδρογόνου εις την κάθοδον, καθ' όσον τοῦτο είναι ευγενέστερον τοῦ μολύβδου (βλέπε πίνακα) αποτίθεται ἀντ' αὐτοῦ μολύβδος. Ἴνα κατά την φόρτισιν τοῦ ἐκ μολύβδου συσσωρευτοῦ παρατηρήσωμεν ἔκλυσιν υδρογόνου, πρέπει τὸ δυναμικὸν τῆς φορτίσεως νὰ ὑπερβῇ τὴν τιμὴν τοῦ 1,8 Volt κατὰ 0,36 Volt. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀνομάζομεν φαινόμενον ὑπερτάσεως τοῦ υδρογόνου, ἡ δὲ ἐξήγησίς του δὲν ἔχει δοθῆ μέχρι σήμερον. Συναφῆς πρὸς τὸ φαινόμενον τοῦτο εἶναι καὶ τὸ γεγονός, ὅτι ποσότης μολύβδου ῥιπτομένη εις διάλυμα θειϊκοῦ οξέος δὲν ἐκλύει υδρογόνον, ὡς πράγματι ὄφειλε, ἀφοῦ ὁ μολύβδος εις τὴν ηλεκτροχημικὴν σειρὰν τῶν στοιχείων κατέχει θέσιν ὑπεράνω τοῦ υδρογόνου. Ἡ ἔκλυσις ὅμως τοῦ υδρογόνου γίνεται εὐθύς ὡς μετὰ τοῦ μεταλλικοῦ μολύβδου ἔλθη εις ἐπαφὴν ἔλασμα ἐκ λευκοχρόσου.

Τὰ εις τὴν σελίδα 227 περιγραφέντα στοιχεία δευτέρου εἴδους διακρίνονται διὰ τὴν μεγάλην σταθερότητα τῆς ηλεκτρολυτικῆς δυνάμεώς των, ἡ ὁποία ὀφείλεται εις τὸ ὅτι ἡ συγκέντρωσις τῶν ιόντων, καίτοι μικρά, δὲν ὑπόκειται εις ἀλλοιώσεις διὰ ἑξωτερικῶν ἐπεμβάσεων, ἐπειδὴ τὸ διάλυμα εὐρίσκειται ἐν ἰσορροπία μετὰ τοῦ ἰζήματος, τὸ ὁποῖον ἀναπληροῖ τυχούσας ἐκ προσροφήσεως ἢ ἄλλως πως ἐπερχομένης μεταβολᾶς. Τὰ στοιχεία αὐτὰ δὲν δύνανται ὅμως νὰ χρησιμοποιηθῶσιν ὡς πηγαὶ ηλεκτρικῆς, διότι ἡ ηλεκτροχωρητικότης των εἶναι πολὺ μικρά. Διὰ τοῦτο χρησιμοποιοῦνται ὡς συγκριτικὰ στοιχεία πρὸς μέτρησιν ξένων δυναμικῶν, πάντοτε ὅμως ἐν ἀντισταθμίσει, δηλαδή κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἡ ἑξωτερικὴ ηλεκτρογενετικὴ δύναμις νὰ εἶναι ἴση καὶ ἀντίρροπος πρὸς τὴν ηλεκτρογενετικὴν δύναμιν τοῦ θεωρουμένου στοιχείου ἐξ ηλεκτροδίων δευτέρου εἴδους.

Τοιοῦτον στοιχεῖον δευτέρου εἴδους εἶναι καὶ τὸ πρότυπον στοιχεῖον τοῦ Weston, ἀποτελούμενον ἐκ τῆς ἐξῆς σειρᾶς δυναμικῶν :



Τὸ στοιχεῖον Weston ἔχει λίαν σταθερὰν ηλεκτρογενετικὴν δύναμιν ἀνερχομένην εις 1,0183 Volt εις 20°, ἥτις ἐλάχιστα μεταβάλλεται μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς κανονικὸν στοιχεῖον πρὸς μέτρησιν ηλεκτρογενετικῶν δυνάμεων, ἥτις γίνεται συνήθως διὰ τῆς μεθόδου ἀντισταθμίσεως τοῦ Poggendorf.

§ 10. Περὶ ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν. Ὁ συντελεστὴς τῆς ἐνεργότητος.

Ὡς ἐλέχθη εἰσαγωγικῶς οἱ ἠλεκτρολύται κατατάσσονται εις δύο κατηγορίας, τοὺς ἰσχυροὺς καὶ τοὺς ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύτας. Οἱ ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύται χαρακτηρίζονται διὰ τῆς ιδιότητος νὰ ὑπακούουν εις τὸν νόμον τῆς ἀραιώσεως τοῦ W. Ostwald. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι εις διάλυμα ἀσθενοῦς ἠλεκτρολύτου εἶναι ἐφαρμόσιμος ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, ὅτι δηλαδή ὑφίσταται κατάστασις ἰσορροπίας μετὰ τῶν ἀρχικῶν καὶ τῶν τελικῶν προϊόντων ἀμφιδρόμου τινὸς ἀντιδράσεως. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς αὐτοὺς οἱ ἰσχυροὶ ἠλεκτρολύται δεικνύουν σοβαρὰς ἀποκλίσεις ἀπὸ τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, αἵτινες συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τοῦ Bjerrum δύνανται μόνον νὰ ἐρμηνευθῶσι διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι ἡ ἠλεκτρολυτικὴ διάστασις εἶναι τελεία, δηλαδή, ὅτι εις διαλύματα ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν, ὅπως εἶναι τὰ διαλύματα ὄλων τῶν ἀλάτων δὲν ὑφίστανται ἀδιάστατα μόρια.

Ἐν τοιαύτῃ ὅμως περιπτώσει θὰ ἔπρεπε νὰ ἀναμείνη τις, ὅπως τὰ ὁσμωτικὰ δεδομένα τῶν ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν, δηλαδή ἡ ὁσμωτικὴ πίεσις, ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος, τὸ σημεῖον τῆς τήξεως κλπ. ἐμφανισθῶσιν εις τιμὰς ἀνταποκρινομένης εις ἀποσύνθεσιν εις δύο συγκεκριμένα σωματῖα. Ἡ ὁσμωτικὴ πίεσις θὰ ἔπρεπε νὰ εἶναι ἀκριβῶς διπλασία τῆς ὑπολογιζομένης ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ μοριακοῦ βάρους. Ἐπίσης καὶ τὸ σημεῖον τήξεως ἔπρεπε νὰ εἶναι κατὰ τὸ διπλάσιον χαμηλότερον τοῦ ἐπὶ τῇ βάσει τῶν νόμων τῶν ἰδανικῶν ἀερίων ὑπολογιζομένου. Ἄντ' αὐτοῦ ὅμως παρατηροῦμεν, ὅτι αἱ ὁσμωτικαὶ τιμαὶ εἶναι κατὰ τι μικρότεροι τοῦ διπλασίου. Τοῦτο δὲν δυνάμεθα νὰ ἐρμηνεύσωμεν διὰ τῆς παραδοχῆς ἰσορροπίας μετ' ἀδιαστάτων μορίων, διότι δὲν ἰσχύει ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν.

Πολὺ ἐνωρὶς ἐξεφράσθη ἡ ὑπόνοια, ὅτι αἱ ἀποκλίσεις αὗται ἀπὸ τὴν ἰδανικὴν συμπεριφορὰν τῆς τελείας διαστάσεως τῶν ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν ὀφείλονται εις τὰς ηλεκτροστατικὰς ἑλξεις μετὰ τῶν ἀνιόντων καὶ κατιόντων, αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦσι τρόπον τινὰ δύναμιν ἀντίρροπον πρὸς τὴν ὁσμωτικὴν πίεσιν τῶν σωματίων. Τὰ ἰόντα, προσκρούοντα ἐπὶ τῶν παρειῶν τοῦ δοχείου, δὲν ἑξασκοῦν ἀκριβῶς ἐκείνην τὴν πίεσιν, τὴν ὁποῖαν θὰ ἐξήσκουν ἐὰν δὲν ἦσαν ἠλεκτρικῶς φορτισμένα.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἐρμηνεύονται αἱ ἀποκλίσεις τῶν τιμῶν τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος ἀπὸ τὰς ἰδανικὰς τιμὰς, δηλαδή τὸ φαινόμενον τῆς ἑξαρθήσεως τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν ἀπὸ τὴν ἀραιώσιν. Διότι, συμφώνως πρὸς τὴν ὑπόθεσιν τῆς τελείας διαστάσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου, θὰ ἐπερίμενέ τις ὅπως ἡ μοριακὴ ἀγωγιμότης ἔχη εις ὅλας τὰς ἀραιώσεις τὴν αὐτὴν τιμὴν καὶ ἐπὶ πλέον ἴσην πρὸς τὴν

τιμήν τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν. Ἄντ' αὐτοῦ ὅμως παρατηροῦμεν, ὅτι καὶ εἰς τοὺς ἰσχυροὺς ἠλεκτρολύτας ὑφίσταται ἐξάρτησις τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος ἀπὸ τὴν ἀραιώσιν, ἡ ὁποία ὅμως δὲν εἶναι ἀκριβῶς ἡ αὐτὴ μετὰ τὴν ἐξάρτησιν τῶν ἀσθενῶν ἠλεκτρολυτῶν. Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν μᾶς βοηθεῖ πρὸς ἐξήγησιν ἡ παραδοχὴ τῆς, λόγῳ τῶν ἠλεκτροστατικῶν ἔλξεων, παρεμποδίσεως τῶν ἰόντων εἰς τὴν πορείαν αὐτῶν. Μετὰ ἄλλους λόγους ἡ εὐκίνησις τῶν ἰόντων ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσίν των. Δὲν εἶναι τὸ αὐτὸ ἐὰν κινούμενον τι ἄνιον περιβάλλεται ὑπὸ τεσσάρων ἢ ὑπὸ τεσσαράκοντα ἀντιθέτως πεφορτισμένων ἰόντων, ἅτινα κινοῦνται πρὸς τὴν ἀντίθετον φορᾶν.

Δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν τὰς ἀποκλίσεις τῶν ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν ἀπὸ τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, δηλαδὴ ἀπὸ τοὺς νόμους τῶν ἰδανικῶν ἀερίων, καθαρῶς φαινομενολογικῶς διὰ συντελεστοῦ τινος τὸν ὁποῖον θὰ ὀνομάσωμεν συντελεστὴν ἐνεργότητος, ὅστις πολλαπλασιαζόμενος ἐπὶ τὰς στοιχειωμετρικὰς συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου φέρει αὐτοὺς εἰς πλήρη συμφωνίαν μετὰ τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν. Δηλαδὴ ἐπειδὴ τὰ φορτισμένα σωματῖα λόγῳ τῆς ἐξασθενήσεως τῶν κρούσεῶν των ἐπὶ τῶν παρεῶν διὰ τῆς ἠλεκτροστατικῆς των ἔλξεως, συμπεριφέρονται ὡς ἐὰν ἦσαν ὀλιγώτερα τῶν ὄσων ἡμεῖς διελεύσαμεν, πολλαπλασιαζόντες τὴν πραγματικὴν, δηλαδὴ τὴν στοιχειωμετρικὴν αὐτῶν συγκέντρωσιν ἐπὶ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος, ὅστις εἶναι πάντοτε μικρότερος τῆς μονάδος, μετατρέπομεν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἠλεκτρολυτῶν εἰς ἄλλην μικρότεραν, ἣτις ὅμως εὐρίσκειται ἐν πλήρει συμφωνίᾳ μετὰ τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν. Κατὰ συνέπειαν τὸ γινόμενον τῆς διαλυτότητος, τοῦτέστιν τὸ γινόμενον τῶν ἰόντων οὐσίας τινός, εὐρίσκειται ἐν ἰσορροπία μετ' ἰζήματος, θὰ ἐλάμβανε τὴν μορφήν:

$$f_1[A^+] \cdot f_2[B^-] = P$$

ἐνθα τὰ σύμβολα f_1 καὶ f_2 παριστῶσι τὸν ὀρισθέντα συντελεστὴν ἐνεργότητος.

Εἶναι προφανές, ὅτι ὁ συντελεστὴς τῆς ἐνεργότητος ἀπὸ ἀπόψεως ἐννοίας ὁμοιάζει μετὰ τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως, καίτοι διαφέρει τούτου κατὰ πολὺ ὡς πρὸς τὴν ἀριθμητικὴν του τιμήν. Ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος μεταβάλλεται μετὰ τὴν ἀραιώσιν καὶ δὴ αὐξάνει αὐξανομένης τῆς ἀραιώσεως τείνων πρὸς τὴν τιμήν τῆς μονάδος δι' ἄπειρον ἀραιώσιν. Μετὰ ἄλλους λόγους εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν ὅλα τὰ διαλύματα τῶν ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν συμπεριφέρονται ὡς ἰδανικὰ διαλύματα, ἀφοῦ αἱ στοιχειωμετρικαὶ των συγκεντρώσεις συμπίπτουν μετὰ τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἐκ τῶν ὠσμωτικῶν δεδομένων ὑπολογιζομένων. Τὴν ἐξάρτησιν τοῦ συν-

τελεστοῦ τῆς ἐνεργότητος ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν δυνάμεθα ἐπίσης νὰ παρομοιάσωμεν μετὰ τὴν ἐξάρτησιν τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως ἀπὸ τὴν ἀραιώσιν. Καὶ ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως προσλαμβάνει εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν τὴν μεγίστην δυνατὴν τιμήν τῆς μονάδος.

Οἱ Debye καὶ Hückel κατώρθωσαν νὰ ἀναπτύξωσι ποσοτικὴν θεωρίαν, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ὄσων ἐλέχθησαν, περιγράφουσαν τὴν ἐξάρτησιν τοῦ συντελεστοῦ τῆς ἐνεργότητος ἀπὸ τὸ ἠλεκτροστατικὸν πεδίον, ὅπερ περιβάλλει τὰ ἰόντα εἰς ὀρισμένην συγκέντρωσιν. Ἡ ἀπαρχὴ τῆς ὑποθέσεως αὐτῆς εἶναι ἡ εἰκὼν, ὅτι θετικόν τι ἰὸν εἰς οἰανδήποτε χρονικὴν στιγμὴν περιβάλλεται ὑπὸ περισσοτέρων ἀρνητικῶν παρὰ ὑπὸ θετικῶν ἰόντων. Καὶ ἀντιστρόφως ἀρνητικόν τι ἰὸν περιβάλλεται ὑπὸ περισσοτέρων θετικῶν. Φανταζόμεθα λοιπόν, ὅτι ἕκαστον ἰὸν περιβάλλεται ὑπὸ μιᾶς ἀντιθέτως φορτισμένης ἀτμοσφαίρας ἰόντων, ἡ ὁποία προκαλεῖ ὅλα τὰ φαινόμενα τῆς παρεμποδίσεως τῶν ὠσμωτικῶν ἐκδηλώσεων καὶ τῆς εὐκινήσεως τῶν ἰόντων. Παρακολουθοῦντες τὰς σκέψεις ταύτας καταλήγομεν εἰς τὴν κάτωθι ἐξάρτησιν τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν:

$$1 - f = 0,270 \cdot \sigma \cdot \sqrt{n \cdot c} \quad (176)$$

ἣτις εἶναι γνωστὴ ὡς ὁ ὀριακὸς νόμος τοῦ Debye ἐνθα σ σημαίνει συντελεστὴν τινὰ ἐξαρτώμενον ἀπὸ τὸ σθένος τῶν ἰόντων καὶ $n \cdot c$ τὴν ὀλικὴν ἰοντικὴν συγκέντρωσιν, δηλαδὴ τὸ ἄθροισμα τῶν συγκεντρώσεων ὄλων τῶν ἐν τῷ διαλύματι ὑπαρχόντων ἰόντων, θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν. Οὕτω ἐρμηνεύεται καὶ ἡ παρατηρουμένη ἐξάρτησις τοῦ συντελεστοῦ τῆς ἐνεργότητος ἀπὸ τὴν παρουσίαν ξένων ἀλάτων. Τὸ πείραμα ἐπιβεβαιοῖ τὰς ἀπαιτήσεις τῆς θεωρίας εἰς τὴν περιοχὴν μεγάλων ἀραιώσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Ε΄.

Η ΚΟΛΛΟΕΙΔΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΙΣ

§ 1. Γενικὸς χαρακτηρισμὸς τῶν κολλοειδῶν.

Τὸ ἔτος 1861 ὁ ἄγγλος χημικὸς Graham παρατήρησεν, ὅτι διαλύματα κόλλας, ζελατίνης καὶ Agar-Agar παρουσιάζουν ἐξαιρετικῶς μικρὰν ταχύτητα διαχύσεως ἐν συγκρίσει πρὸς ὕδατικά διαλύματα ὀργανικῶν καὶ ἀνοργάνων ἀλάτων ἢ ζαχάρους κλπ. Ἡ παρατήρησις αὕτη ἐγένετο ἀφορμὴ πρὸς περαιτέρω σπουδὴν τῶν ἰδιοτήτων τοιούτων διαλυμάτων, ἅτινα

ὀνομάσθησαν κολλοειδῆ ἢ ψευδοδιαλύματα. Τὸ ἔτος 1861 θεωρεῖται ἔκτοτε ὡς ἔτος ἰδρύσεως τοῦ κλάδου αὐτοῦ τῆς χημείας, καίτοι ἀνευρίσκει τις πολὺ παλαιότερας περιγραφὰς κολλοειδῶν διαλυμάτων, ὡς τὴν τοῦ Maquin, εἰς τὸ λεξικὸν τῆς Χημείας τοῦ ἔτους 1776, ἔνθα περιγράφονται αἱ ιδιότητες τοῦ κολλοειδοῦς χρυσοῦ ὡς ποσίμου τινὸς μορφῆς χρυσοῦ.

Γνωρίζομεν σήμερον, κατόπιν συστηματικῶν ἔρευνῶν 75 περίπου ἔτων, ὅτι τὰ κολλοειδῆ διαλύματα εἶναι λίαν διαδεδομένα εἰς τὴν φύσιν. Κυρίως δὲν δυνάμεθα νὰ ὁμιλήσωμεν περὶ κολλοειδῶν διαλυμάτων, ἀλλὰ μᾶλλον περὶ μιᾶς κολλοειδοῦς καταστάσεως τῆς ὕλης, διότι ὅλαι ἀνεξαιρέτως αἱ οὐσίαι, καταλλήλως ἐπεξεργαζόμεναι, δύνανται νὰ προσλάβωσι τὴν ἰδιάζουσαν μορφήν τῆς κολλοειδοῦς καταστάσεως.

Τὰ κολλοειδῆ διαλύματα παριστῶσι σταθερὰν κατάστασιν τῆς ὕλης εἰς τὴν ὁποίαν δύνανται νὰ περιπέσῃ οἰαδήποτε οὐσία ὑπὸ εὐνοϊκᾶς ἔξωτερικᾶς συνθήκας, ἀνεξαρτήτως τῆς συνθέσεως αὐτῆς. Π. χ. εἴμεθα σήμερον εἰς θέσιν νὰ κατασκευάσωμεν ὄχι μόνον κολλοειδῆ διαλύματα κόλλας, ζελατίνης κλπ. ἀλλὰ καὶ κολλοειδῆ διαλύματα κρυσταλλικῶν σωμάτων, ὅπως εἶναι ὁ χρυσός, τὸ μαγειρικὸν ἄλας καὶ ὅλα ἐν γένει τὰ ἄλατα.

Τὴν κολλοειδῆ κατάστασιν ὀρίζομεν ὡς κατάστασιν λεπτοτάτου διαμερισμοῦ οὐσίας τινὸς εἰς φάσιν ὑγρᾶν, στερεάν, ἢ ἀέριον, ὀνομαζομένην διαμερίζουσαν φάσιν ἢ διαμερίζον μέσον. Τὰ κολλοειδῆ διαλύματα εἶναι διφασικά συστήματα τῶν ὁποίων ἢ ἐν διασπορᾷ ἢ ἐν διαμερισμῷ φάσις ἔχει τάξιν μεγέθους $10^{-5} - 10^{-7}$ τοῦ ἑκατοστοῦ. Ἀποτέλεσμα τῆς διασπορᾶς αὐτῆς εἶναι γενικῶς αἱ ἔξῃς ιδιότητες τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων.

1. Ἡ ταχύτης τῆς διαχύσεως τῶν ἐν διασπορᾷ σωματίων, τῶν ὁποίων αἱ διαστάσεις κυμαίνονται μεταξὺ $10^{-5} - 10^{-7}$ τοῦ cm, εἶναι πολὺ μικρά, ἐν συγκρίσει μὲ τὴν ταχύτητα διαχύσεως τῶν μέχρι τοῦδε πραγματευθέντων πραγματικῶν διαλυμάτων, ἅτινα κατ' ἀντίθεσιν ὀνομάζονται καὶ κρυσταλλοειδῆ διαλύματα.

2. Τὰ κολλοειδῆ διαλύματα δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ διέλθωσι διὰ φυτικῶν ἢ ζωϊκῶν μεμβρανῶν, ὡς εὐχερῶς τοῦτο ποιοῦσι τὰ κρυσταλλοειδῆ. Τὸ φαινόμενον τῆς διαπιδύσεως, ὡς θὰ ὀνομάσωμεν τὴν διόδον τῶν ἐν διαλύσει σωματιδίων διὰ διαφραγμάτων, δεικνύουν μόνον τὰ κρυσταλλοειδῆ καὶ δύνανται κάλλιστα νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς μέσον διαχωρισμοῦ αὐτῶν ἀπὸ τὰ κολλοειδῆ.

3. Τὰ ψευδοδιαλύματα οὐδέποτε εἶναι ὀπτικῶς καθαρὰ. Δηλαδή παράλληλος φωτεινὴ δέσμη, διερχομένη διὰ κολλοειδοῦς διαλύματος, ὑφί-

σταται ἰσχυρὸν σκεδασμὸν πρὸς ὅλας τὰς διευθύνσεις. Τὸ φαινόμενον τοῦτο εἶναι γνωστὸν ὑπὸ τὸ ὄνομα φαινόμενον τοῦ Tyndall.

4. Ἡ ὠσμωτικὴ συμπεριφορὰ τῶν ψευδοδιαλυμάτων εἶναι λίαν ἀνώμαλος. Καίτοι π. χ. εἰς ποσότητά τινα ὕδατος διαλύομεν μεγάλην ποσότητα ζελατίνης, ἐν τούτοις οὔτε τὸ σημεῖον τῆς τήξεως τοῦ ὕδατος ταπεινοῦται, οὔτε ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν αὐτοῦ ἐλαττοῦται, οὔτε δυνάμεθα νὰ παρατηρήσωμεν ἄλλην τινα ἐκδήλωσιν ὠσμωτικῆς πίεσεως προερχομένης ὑπὸ τῆς ἐν διαλύσει ζελατίνης. Ὅλαι αἱ σταθεραὶ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου παραμένουν σχεδὸν ἀναλλοίωτοι διὰ τῆς διαλύσεως τῆς ζελατίνης.

5. Τὰ ψευδοδιαλύματα φέρουσιν ἠλεκτρικὸν φορτίον. Ἐὰν τοποθετήσωμεν κολλοειδῆς τι διάλυμα ἐντὸς ἠλεκτρικοῦ πεδίου θὰ παρατηρήσωμεν μονόπλευρον πορείαν τῶν ἐν διαλύσει σωματιδίων πρὸς ἐν τῶν δύο ἠλεκτροδίων, τὴν ἄνοδον ἢ κάθοδον. Τὸ φαινόμενον τοῦτο εἶναι ὀξικῶς διάφορον τῆς ἠλεκτρολύσεως, καθ' ἣν γίνεται ἀπόθεσις ὕλης ταυτοχρόνως εἰς τὴν ἄνοδον καὶ κάθοδον. Τὰ κολλοειδῆ διαλύματα ἀποθέτουν τὴν ὕλην αὐτῶν εἰς τὸ ἐν τῶν ἠλεκτροδίων θετικὸν ἢ ἀρνητικόν, ἀναλόγως πρὸς τὸ φορτίον τῆς ἐν διασπορᾷ φάσεως. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀνομάσθη ἠλεκτροφόρησις (βλ. σελ. 253).

6. Λίαν χαρακτηριστικὸν διὰ τὰ κολλοειδῆ διαλύματα εἶναι καὶ τὸ χρῶμα αὐτῶν. Παρατηροῦμεν, ὅτι σώματα, ἅτινα εἰς συνήθη συμπαγῆ κατάστασιν στεροῦνται χρώματος, εἰς τὴν κατάστασιν κολλοειδοῦς διασπορᾶς ἐμφανίζουσι χρώματα ἐξαρκτώμενα ἐκ τῆς συγκεντρώσεως αὐτῶν καὶ ἐκ τοῦ μεγέθους τῶν σωματιδίων. Ὁ κολλοειδῆς χρυσός π. χ. δύνανται νὰ εἶναι λίαν ἐρυθρὸς ἢ καὶ φαιὸς κατὰ τὸ μέγεθος τῶν ἐν αἰωρήσει σωματιδίων. Τὸ χρῶμα τῶν κολλοειδῶν εἶναι εἰς τὸ ἀνακλῶμενον διάφορον τοῦ χρώματος τὸ ὁποῖον ταῦτα δεικνύουν εἰς τὸ διερχόμενον φῶς.

Τὴν ἐξήγησιν τοῦ φαινομένου τούτου ἔδωκεν ἢ ὑπὸ τῶν Rayleigh καὶ Mie ἀναπτυχθεῖσα θεωρία τοῦ σκεδασμοῦ τοῦ φωτὸς διὰ σωματίων εὐρισκομένων ἐν αἰωρήσει. Κατὰ τὴν θεωρίαν ταύτην ἕκαστον σωματίον προσβαλλόμενον ὑπὸ τῆς ἀκτίνος γίνεται δευτερογενὴς πηγὴ φωτός, οὕτως ὥστε τὸ σύνολον αὐτῶν νὰ προκαλῆ διάχυσιν τῆς διερχομένης ἀκτίνος. Ὁ σκεδασμὸς E, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μῆκος κύματος τοῦ φωτὸς καὶ ἀπὸ τὸν ὄγκον τῶν σωματίων κατὰ τὸν τύπον:

$$E = \frac{v^2}{\lambda^4} \quad (177)$$

Ἐκ τοῦ τύπου αὐτοῦ βλέπομεν, ὅτι τὰ μικρὰ μῆκη κύματος, αἱ κυανῆ ἀκτίνες, σκεδάζονται περισσότερον τῶν μεγάλων μηκῶν κύματος, τῶν ἐρυθρῶν ἀκτίνων. Παρατηροῦντες λοιπὸν κολλοειδῆς εἰς τὴν διεύθυνσιν ἀκτίνων λευκοῦ φωτός, δεχόμεθα περισσοτέρας ἐρυθρᾶς ἀπὸ κυανᾶς καὶ

κατὰ συνέπειαν τὸ κολλοειδὲς ἐμφανίζει χρῶμα πρὸς τὸ ἐρυθρὸν. Ἀντιθέτως παρατηροῦντες τὸ κολλοειδὲς καθέτως πρὸς τὴν διεύθυνσιν τῆς διερχομένης ἀκτίνος, δεχόμεθα περισσοτέρας κυανᾶς ἀκτίνας ἀπὸ ἐρυθρᾶς καὶ τοῦτο προκαλεῖ τὸ κυανοῦν χρῶμα εἰς κάθετον φῶς.

Ἡ ἐξίσωσις (177) περιγράφει καὶ τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐντάσεως τοῦ σκεδασμοῦ ἀπὸ τὸν ὄγκον τῶν σωματίων. Ὁ σκεδασμὸς αὐξάνει μὲ τὸ τετράγωνον τοῦ ὄγκου αὐτῶν καὶ ἐξαφανίζεται τότε μόνον, ὅταν ὁ ὄγκος γίνῃ ἴσος μὲ τὸ μηδέν. Συνεπῶς καὶ εἰς τὰ μοριακὰ μονοφασικὰ συστήματα ὑπάρχει σκεδασμὸς, ἀλλὰ πολὺ μικρὸς, ἢ δὲ ἀνακάλυψις του ἀπαιτεῖ παρατήρησιν εἰς μεγάλας στοιβάδας (βλέπε παράδειγμα τοῦ κυανοῦ τοῦ οὐρανοῦ σελ. 93).

Παρατηροῦντες τὸ φαινόμενον τοῦ σκεδασμοῦ διὰ τοῦ μικροσκοπίου, δηλαδή παρατηροῦντες τὰ κολλοειδῆ διαλύματα εἰς κάθετον διεύθυνσιν τῆς διερχομένης ἀκτίνος μικροσκοπικῶς, εἶναι δυνατόν νὰ ἴδωμεν ἀπ' εὐθείας τὰς δευτερογενεῖς αὐτὰς πηγὰς, τὰς προκαλούσας τὴν διάχυσιν τοῦ φωτός. Τοῦτο ἐφῆρμοσαν τὸ πρῶτον πειραματικῶς οἱ Siedentopf καὶ Zsigmondy, κατασκευάσαντες μικροσκόπιον ἐπιτρέπον τὴν παρατήρησιν οὐχὶ εἰς τὸ διερχόμενον φῶς, ἀλλ' εἰς διεύθυνσιν κάθετον πρὸς αὐτό. Ἡ διάταξις ὠνομάσθη ὑπερμικροσκόπιον, ἐπειδὴ δι' αὐτῆς εἶναι δυνατόν νὰ παρατηρήσωμεν σωματῖα μικρότερα τῶν σωματιδίων τῶν δι' ἐνὸς κοινοῦ μικροσκοπίου ὄρατῶν.

Αἱ ἐν γενικαῖς γραμμαῖς περιγραφεῖσαι ιδιότητες τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων ἐρμηνεύονται, διὰ τοῦ γεγονότος, ὅτι ἢ ἐν διασπορᾷ φάσις τοῦ ψευδοδιαλύματος ἀντιστοιχεῖ εἰς σωματῖα τῶν ὁποίων ἢ διάμετρος κυμαίνεται μεταξύ 10^{-5} καὶ 10^{-7} τοῦ ἑκατοστοῦ.

Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι τὰ σωματῖα εἶναι 10 ἕως 1000 φορές μεγαλύτερα τῶν ἀτόμων καὶ μορίων, δηλαδή τῶν σωματίων, ἅτινα συναντῶνται εἰς τὰ κρυσταλλοειδῆ ἢ πραγματικὰ διαλύματα καὶ ὡς ἐκ τούτου τὰ ὠσμωτικὰ δεδομένα πρέπει νὰ εἶναι 10—1000 φορές μικρότερα τῶν ὠσμωτικῶν τιμῶν τῶν κρυσταλλοειδῶν. Διότι, ὡς ἀνεπύχθη εἰς τὸ κεφάλαιον περὶ ἰδανικῶν ἀερίων καὶ περὶ ἰδανικῶν διαλυμάτων, ἢ ὠσμωτικῆ πίεσις εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τῶν σωματίων, δηλαδή εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν σωματίων κατὰ κυβικὸν ἑκατοστόν. Ἐπομένως ὅταν διαλύσωμεν ποσότητά τινα π. χ. ἓνα γραμμάριον ζελατίνης εἰς 100 κυβικὰ ἑκατοστὰ ὕδατος καὶ ὁ σκεδασμὸς αὐτῆς φθάσῃ μόνον μέχρι τοῦ ἐνὸς δεκάτου ἢ ἐνὸς χιλιοστοῦ τοῦ σκεδασμοῦ τὸν ὁποῖον φθάνει ἐν γραμμάριον ζαχάρεως διαλυόμενον εἰς τὴν αὐτὴν ποσότητα ὕδατος, τότε καὶ ἢ συγκέντρωσις τῶν ὠσμωτικῶς δρώντων σωματιδίων θὰ εἶναι 10 ἕως 1000 φορές μικρότερα.

Διὰ τοῦ μεγέθους τῶν κολλοειδῶν σωματίων ἐρμηνεύεται καὶ ἢ μικρὰ

ταχύτης διαχύσεως αὐτῶν. Διότι ὅσον μεγαλύτερον τὸ ὄδεῦον σωματίον τόσοσον μικρότερα ἢ ταχύτης διαχύσεως, διὰ τὴν ὁποῖαν ἰσχύει ἢ ἐξίσωσις:

$$D = \frac{\sigma}{\sqrt{m}} \quad (178)$$

ἐνθα τὸ σ σημαίνει σταθεράν τινα ἐξαρτωμένην ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν φύσιν τοῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ m τὴν μᾶζαν τοῦ σωματίου.

Ἀνωτέρω ἀνεφέραμεν, ὅτι τὰ κολλοειδῆ συστήματα παριστῶσι σταθεράν κατάστασιν τῆς ὕλης, ἥτις δὲν δύναται νὰ διαταραχθῇ, εἰ μὴ ὅταν ἀφαιρέσωμεν ἀπὸ αὐτὰ ὀρισμένους εὐνοϊκοὺς ὄρους ἀπαραιτήτους διὰ τὴν ὑπαρξίν των. Εἰς αὐτοὺς πρέπει νὰ συγκαταλέξωμεν καὶ ποσότητά τινα κρυσταλλοειδῶν οὐσιῶν, εὕρισκομένων εἰς κατάστασιν προσροφήσεως ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν κολλοειδῶν σωματίων. Ἐπειδὴ ἢ ἐν διασπορᾷ φάσις, λόγῳ τοῦ μεγάλου βαθμοῦ τοῦ διαμερισμοῦ αὐτῆς παρουσιάζει μεγάλην ἐπιφάνειαν ἐναντι τοῦ διαλύματος, τὰ ἐν διαλύσει εὕρισκόμενα κρυσταλλοειδῆ, καὶ συνηθέστερον τὰ ἄλατα, προσροφῶνται ὑπὸ τῆς ἐπιφανείας τῶν κολλοειδῶν. Ἡ προσρόφησις τῶν ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου δὲν γίνεται εἰς τὸν αὐτὸν βαθμὸν, ἀλλὰ πάντοτε τὸ ἐν τῶν δύο ἰόντων προσροφᾶται περισσότερο τοῦ ἄλλου. Εἰς τοῦτο ὀφείλεται τὸ ὁμώνυμον ἠλεκτρικὸν φορτίον τῶν ἐν διασπορᾷ σωματιδίων. Εἰς τὸ φορτίον αὐτὸ ὀφείλουν τὰ κολλοειδῆ τὴν ὑπαρξίν των, ὡς κάλλιστα ἀποδεικνύεται διὰ τοῦ φαινομένου τῆς καταφορήσεως. Τὰ σωματῖδια ὀδεύοντα πρὸς τὸν ἕτερον τῶν ἀντιθέτως φορτισμένων πόλων ἐξουδετεροῦνται καὶ καταπίπτουν ὑπὸ μορφήν ἰζήματος.

Τὸ φαινόμενον τῆς ἐμφανίσεως τῆς ἐν διασπορᾷ φάσεως ὡς ἴζημα ὀνομάζομεν κροκίδωσιν. Ἡ ἀφαίρεσις τοῦ φορτίου κολλοειδοῦς τινος δύναται νὰ γίνῃ καὶ κατ' ἄλλον τρόπον, ἀποδεικνύοντα ἐξ ἴσου δραστηκῶς τὴν ἀναγκαιότητα αὐτοῦ διὰ τὴν ὑπαρξίν τῆς κολλοειδοῦς καταστάσεως. Ἀναμιγνύοντες δύο κολλοειδῆ φέροντα ἀντίθετον ἠλεκτρικὸν φορτίον, ἐπιτυγχάνομεν ἀμοιβαίαν κατακρήμνισιν αὐτῶν.

Ἐτερον φαινόμενον ἀποδεικνύον, ὅτι τὸ ἠλεκτρικὸν φορτίον τῆς ἐν διασπορᾷ φάσεως ὀφείλεται εἰς τὴν ἐκλεκτικὴν προσρόφησιν ἐνὸς τῶν ἰόντων τοῦ ἐνυπάρχοντος ἠλεκτρολύτου καὶ ὅτι κατ' ἀκολουθίαν ἢ παρουσία μικρῶν ποσοτήτων ἠλεκτρολύτου εἶναι ἀναγκαία διὰ τὴν σταθερότητα τοῦ κολλοειδοῦς διαλύματος, ἀποτελεῖ καὶ ἢ κροκίδωσις κολλοειδοῦς διὰ καθαρισμοῦ, γενομένου δι' ἐντατικῆς διαπιδύσεως. Ἡ διάχυσις διὰ μέσου μεμβρανῶν χαρακτηρίζεται μόνον τὰ κρυσταλλοειδῆ, τὰ ὁποῖα διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ἀποχωρίζονται τῶν κολλοειδῶν. Ἐὰν ὅμως διὰ συνεχοῦς διαπιδύσεως ἐπιμείνωμεν νὰ ἀφαιρέσωμεν καὶ τὰ τελευταῖα ἴχνη τῶν κρυσταλλοειδῶν ἀπὸ τὰ κολλοειδῆ, τὸ κολλοειδὲς κροκιδουταί.

Ἡ ἀναγκαιότης τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου διὰ τὴν αἰώρησιν τῶν σωματιδίων προκύπτει ἐκ τοῦ ὅτι τὰ ὁμωνύμως φορτισμένα σωματῖα διὰ τῶν ἀπώσεών των ἀντιδρῶσιν εἰς τὴν δύναμιν συσσωματώσεως, τὴν ὁποίαν προκαλεῖ ἡ ἐπιφανειακὴ των τάσις. Ἀφαιρουμένης τῆς δυνάμεως ταύτης τὰ σωματῖα ὑποκύπτουσιν εἰς τὴν ἐκ τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως δύναμιν καί, σχηματίζοντα ὀγκωδέστερα συσσωρεύματα, καταπίπτουν. Κροκίδωσιν δυνάμεθα ἐπίσης νὰ προκαλέσωμεν δι' ἀπλῆς θερμάνσεως κολλοειδοῦς διαλύματος, ἰδίως τοιούτων κολλοειδῶν, τῶν ὁποίων ὁ βαθμὸς τῆς ἐφυδατώσεως εἶναι μικρὸς δηλ. τῶν λυοφόβων κολλοειδῶν. Ἡ διὰ θερμάνσεως κροκίδωσις ὀφείλεται εἰς τὴν ἐλάττωσιν τοῦ βαθμοῦ τῆς προσροφήσεως τῶν ἰόντων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν σωματιδίων καὶ συνεπῶς εἰς τὴν ἐλάττωσιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ των φορτίου. Δι' αὐξήσεως δὲ τῆς θερμικῆς των κινήσεως, λόγῳ τῆς αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας, ἡ πιθανότης αὐτῶν νὰ συναντηθῶσι γίνεται μεγαλειτέρα καὶ οὕτω ἐπέρχεται ἡ κροκίδωσις.

Ἄλλος τρόπος κροκιδώσεως κολλοειδοῦς διαλύματος συνίσταται καὶ εἰς τὴν ἀφαίρεσιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ αὐτῶν φορτίου διὰ προσθήκης ἄλατος. Δι' ἐκλεκτικῆς προσροφήσεως τοῦ ἑνὸς τῶν ἰόντων τοῦ ἄλατος, τὸ κολλοειδὲς ἐξουδετεροῦται καὶ καταπίπτει. Ἡ ἰκανότης τῶν ἄλατων πρὸς κατακρήμνισιν κολλοειδῶν εἶναι τὸσον μεγαλειτέρα, ὅσον μεγαλιέτερον τὸ σθένος τοῦ προσροφουμένου ἰόντος. Ὁ κάτωθι πίναξ ἀναφέρεται εἰς τὰς ἐλαχίστας συγκεντρώσεις τῶν διαλυμάτων τῶν ἠλεκτρολυτῶν, ἅτινα εἶναι εἰς θέσιν νὰ κατακρημνίσωσιν τὴν αὐτὴν ποσότητα στερεᾶς φάσεως ἐκ κολλοειδῶν διαλυμάτων.

Πίναξ 27.

Κροκίδωσις κολλοειδοῦς As_2O_3 διὰ προσθήκης ἠλεκτρολυτῶν.

ἠλεκτρολύτης	Ἐλαχίστη συγκέντρωσις προκαλοῦσα κροκίδωσιν.
LiCl	0,058 π/λίτρον
NaCl	0,051 »
MgCl ₂	0,00072 »
CaCl ₂	0,00062 »
BaCl ₂	0,00069 »
AlCl ₃	0,000093 »
Ce(NO ₃) ₃	0,000080 »

Τὸ As_2O_3 εἶναι ἀρνητικῶς φορτισμένον. Ἐκ τῶν ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου προσροφᾶται συνεπῶς εἰς μεγαλιέτερον βαθμὸν τὸ κατιόν. Ὁ

πίναξ 27 δεικνύει, ὅτι πράγματι ὅσον μεγαλιέτερον τὸ σθένος τοῦ κατιόντος τὸσον μικροτέρα ἢ πρὸς κροκίδωσιν τοῦ As_2O_3 ἀπαιτουμένη συγκέντρωσις.

Ἀντιθέτως ἐπὶ τοῦ θετικῶς φορτισμένου κολλοειδοῦς $Fe(OH)_3$ ἔχουσι, ὡς δεικνύει ὁ πίναξ 28, μεγαλιέτερον δρᾶσιν τὰ ἀνιόντα.

Πίναξ 28.

Κροκίδωσις $Fe(OH)_3$ διὰ προσθήκης ἠλεκτρολυτῶν.

ἠλεκτρολύτης	Συγκέντρωσις
NaCl	0,0092 π/λίτρον
KCl	0,0090 »
K ₂ SO ₄	0,00020 »
MgSO ₄	0,00022 »
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,000195 »

§ 2. Μέθοδοι παρασκευῆς κολλοειδῶν διαλυμάτων.

Μία τῶν κυριωτέρων ἀπαιτήσεων πρὸς παρασκευὴν τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων εἶναι, ὅπως ἡ ἐν διασπορᾷ φάσις εἶναι δυσδιάλυτος εἰς τὸ σκεδάζον μέσον. Δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ παρασκευάσωμεν π.χ. κολλοειδὲς NaCl εἰς ὕδωρ ὡς σκεδάζουσαν φάσιν, διότι ὁ διαμερισμὸς αὐτοῦ φθάνει μέχρι μοριακῶν διαστάσεων.

Πρὸς παρασκευὴν ψευδοδιαλυμάτων ἢ κολλοειδῶν διαλυμάτων ὑπάρχουσιν αἱ ἐξῆς μέθοδοι, καταχωρούμεναι εἰς δύο διαφόρους κατηγορίας. Ἡ μὲν μία κατηγορία ἐπιφέρει διαμερισμὸν τῆς ὕλης μέχρι διαστάσεων κόκκου $10^{-5} - 10^{-7}$ cm, ἡ δὲ ἄλλη κατηγορία συσσωρεύει τὰ κρυσταλλοειδῆ ἀπὸ τῆς τάξεως μεγέθους μικροτέρας τοῦ 10^{-7} cm εἰς τὴν τάξιν $10^{-5} - 10^{-7}$ cm.

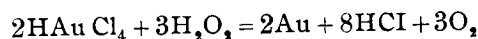
1) Εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν ὑπάγεται ἡ μέθοδος τοῦ κολλοειδοῦς μύλου τοῦ Plausen. Ὁ διαμερισμὸς τῆς φάσεως ἐπέχεται διὰ τριβῆς αὐτῆς μεταξὺ δύο τροχῶν περιστρεφόμενων μετὰ μεγάλης ταχύτητος εἰς ἀντίθετον φορᾶν. Ὁ διαμερισμὸς λαμβάνει χώραν παρουσίᾳ τῆς σκεδαζούσης φάσεως.

2) Διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Bredig, ἐφαρμοζομένης εἰς τὴν περίπτωσιν μετάλλων, ὁ σκεδασμὸς προκαλεῖται διὰ βολταϊκοῦ τόξου μεταξὺ δύο

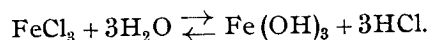
§ 3. Λυόφοβα και λυοφιλή κολλοειδή.

ήλεκτροδίων εκ του μετάλλου, τὸ ὁποῖον πρόκειται νὰ διασπείρωμεν. Εἰς μικρὰν περιοχὴν περὶ τὸ βολταϊκὸν τόξον, τὸ ὁποῖον καίει ἐντὸς τῆς σκεδαζούσης φάσεως, ἀναπτύσσεται ὑψηλὴ θερμοκρασία, ὥστε τὸ μέταλλον ἐξατμίζεται. Ἐπειδὴ ὅμως ἡ θερμοκρασία τοῦ περιβάλλοντος εἶναι θερμοκρασία συνήθης, τὸ ἀέριον μέταλλον διαχεόμενον πρὸς τὰ ἔξω ψύχεται καὶ συμπυκνοῦται καὶ πάλιν. Ὁ βαθμὸς τῆς συσσωματώσεως παραμένει ὅμως ὁ τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων, ἦτοι ἡ διάμετρος τῶν σωματιῶν κυμαίνεται περίπου μεταξὺ 10^{-5} καὶ 10^{-7} τοῦ ἑκατοστοῦ. Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης παρασκευάζονται εὐκόλως κολλοειδῆ διαλύματα λευκοχρῦσου, ἀργύρου κλπ.

3) Ἡ χημικὴ μέθοδος παρασκευῆς κολλοειδοῦς τινος φάσεως βασιζέται ἐπὶ τῆς ἀπελευθερώσεως τοῦ πρὸς διασπορὰν στοιχείου δι' ἀναγωγῆς. Αἱ συνθήκαι τῆς ἀναγωγῆς πρέπει νὰ εἶναι τοιαῦται (χαμηλὴ θερμοκρασία, μικρὰ συγκέντρωσις ἠλεκτρολυτῶν, σχετικῶς μεγάλη ἀραιώσις τῆς πρὸς σκεδασμὸν οὐσίας), ὥστε τὸ ἀπελευθερούμενον στοιχεῖον νὰ παραμείνῃ ἐν κολλοειδεῖ αἰωρήσει. Παραδείγματα τοιαύτης χημικῆς παρασκευῆς κολλοειδοῦς εἶναι καὶ ἡ κατασκευὴ κολλοειδοῦς χρυσοῦ δι' ἀναγωγῆς τοῦ AuCl_3 κατὰ τὸν τύπον:



Ἐτερον παράδειγμα τῆς κατηγορίας αὐτῆς ἀποτελεῖ ἡ ὑδρολύσις τοῦ τριχλωριούχου σιδήρου, ἥτις εἶναι ἀντίδρασις ἀμφίδρομος:



Φροντίζοντες ν' ἀπομακρύνωμεν τὸ σχηματισθὲν ὑδροχλώριον, μετατοπίζομεν τὴν ἰσορροπίαν ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ, σχηματιζομένης ὀλοῦν μεγαλειτέρας ποσότητος ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου. Ἐὰν ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ κρυσταλλοειδοῦς ὑδροχλωρίου γίνῃ διὰ διαπιδύσεως, τότε τὸ ὑδροξείδιον τοῦ σιδήρου παραμένει ἐν κολλοειδεῖ καταστάσει. Ἡ μέθοδος αὕτη ἀνήκει εἰς τὴν κατηγορίαν τῆς παρασκευῆς κολλοειδῶν δι' ἀναχωρήσεως ἐκ συστήματος μοριακῆς διασπορᾶς καὶ συσσωματώσεως τῶν σωματιδίων μέχρι κολλοειδῶν διαστάσεων.

4) Μία ἄλλη μέθοδος παρασκευῆς κολλοειδῶν διαλυμάτων καὶ εἰδικῶς κολλοειδῶν μετάλλων συνίσταται εἰς τὴν θερμικὴν διάσπασιν ἐνώσεως τινος, ὡς π. χ. τῆς ἐνώσεως $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Ἐφ' ὅσον ἡ ἀποσύνθεσις γίνεται εἰς ἀέριον φάσιν ἀποτίθεται νικέλιον εἰς τὰ τοιχώματα τοῦ περιλαμβανοντος αὐτὴν δοχείου. Ἐὰν ὅμως ἡ ἀντίδρασις διεξαχθῆ εἰς ὑγρὰν φάσιν, τότε σχηματίζονται σταθερὰ κολλοειδῆ διαλύματα νικελίου.

Τὰ κολλοειδῆ χωρίζονται εἰς δύο ῥιζικῶς διαφόρους κατηγορίας, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς εὐκολίας μεθ' ἧς ταῦτα περιπίπτουν εἰς τὴν κολλοειδῆ κατάστασιν, ἢ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς δυσκολίας μεθ' ἧς ταῦτα ἐγκαταλείπουν αὐτήν. Καὶ τὰ μὲν εὐκόλως μεταπίπτοντα εἰς τὴν κολλοειδῆ κατάστασιν θὰ ὀνομάσωμεν λυοφιλή, τὰ δὲ δυσκόλως σκεδαζόμενα λυόφοβα κολλοειδῆ. Εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν ἀνήκουσι τὰ ἀρχικῶς ἀνακαλυφθέντα κολλοειδῆ διαλύματα, ὡς εἶναι ἡ ζελατίνη, ἡ κόλλα κ. τ. λ., εἰς δὲ τὴν δευτέραν κατηγορίαν τὰ μέταλλα, τὰ ἄλατα καὶ ἐν γένει σώματα, ἅτινα λίαν εὐχαρίστως προσλαμβάνουν κρυσταλλικὴν ὑφήν. Αἱ διαφοραὶ αὗται προκαλοῦνται ἐκ τοῦ διαφόρου βαθμοῦ ἐφρυδατώσεως, ἢ ἐν γένει προσκολλήσεως τῶν μορίων τῆς σκεδαζούσης φάσεως ἐπὶ τῶν μορίων τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων.

Μία τῶν κυριωτέρων ἰδιοτήτων τῶν λυοφίλων κολλοειδῶν εἶναι καὶ ἡ παρασκευὴ διαλυμάτων μέχρις ἀρκετὰ μεγάλης συγκεντρώσεως. Τὰ λυόφιλα κολλοειδῆ ὄχι μόνον παραμένουσιν ὑπὸ τοιαύτας συνθήκας σταθερὰ, ἀλλ' εἶναι εἰς θέσιν νὰ προστατεύσωσι καὶ ἄλλα λυόφοβα κολλοειδῆ ἀπὸ τὴν κατακρήμνισιν. Διὰ τοῦτο καὶ τὰ κολλοειδῆ ταῦτα ὀνομάζονται προστατευτικὰ κολλοειδῆ. Π. χ. δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ὑψώσωμεν τὴν συγκέντρωσιν κολλοειδοῦς διαλύματος ἀργύρου ἄνω τοῦ 1%. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ με ἀιωρήσεις βρωμιούχου ἀργύρου ἢ χλωριούχου ἀργύρου, αἵτινες μόλις ὑπερβῶσι τὸ 1% κροκιδοῦνται. Διὰ προσθήκης ὅμως προστατευτικοῦ τινος κολλοειδοῦς, ὅπως εἶναι ἡ ζελατίνη, ἡ κόλλα κτλ. ἐπιτυγχάνομεν συγκεντρώσεις τοῦ βρωμιούχου ἀργύρου ἕως 20% καὶ 30%. Ἡ προστατευτικὴ ἰκανότης τῶν λυοφίλων κολλοειδῶν ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν βιομηχανίαν τῶν φωτογραφικῶν πλακῶν. Ἡ φωτογραφικὴ πλάξ δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ἀπεξηραμένον κολλοειδὲς διάλυμα βρωμιούχου ἀργύρου εἰς ζελατίνην.

Διὰ βαθμιαίας ἀφαιρέσεως τοῦ ὕδατος λυοφίλου κολλοειδοῦς, αὐξάνομεν τὴν συγκέντρωσιν αὐτοῦ εἰς τοιοῦτον βαθμὸν, ὥστε νὰ φθάσωμεν εἰς συστήματα μεγάλης ἐσωτερικῆς τριβῆς. Τὸ ψευδοδιάλυμα δύναται κατὰ τὸν τρόπον τοῦτον νὰ στερεοποιηθῆ τελείως, λαμβάνον τὴν μορφήν μιᾶς πηκτῆς. Αἱ πηκταὶ εἶναι λυοφιλή κολλοειδῆ μεγάλου ἰξώδους. Αἱ πηκταὶ ἔχουσιν ἰδιότητος λίαν χρησίμους διὰ βιομηχανικὰς ἐφαρμογὰς. Ἡ ταχύτης διαχύσεως π. χ. κρυσταλλοειδῶν διὰ μέσου πηκτῶν εἶναι ἡ αὐτὴ μετὰ τὴν ταχύτητα τῆς διαχύσεως αὐτῶν εἰς καθαρὰ ὕδατικά διαλύματα.

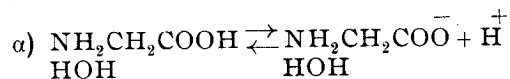
Εἰς τὴν ἰδιότητα αὐτήν, δηλαδή τῆς ἐλευθέρως διόδου ἠλεκτρολυτῶν διὰ μέσου τῶν πηκτῶν, βασιζέται ἡ κατασκευὴ ξηρῶν ἠλεκτρικῶν στοι-

χειών τῶν ὁποίων ἡ παροχὴ ρεύματος ἔχει ὡς βᾶσιν χημικὰς ἀντιδράσεις λαμβανούσας χώραν ἐντὸς πηκτῶν κατὰ μᾶλλον ἢ ἥττον ἀπεξηραμένων. Τοῦναντίον αἱ πηκταὶ παρεμποδίζουν τελείως τὴν δίοδον ἄλλων κολλοειδῶν, μηδενιζομένης τῆς ταχύτητος διαχύσεως διὰ μέσου αὐτῶν.

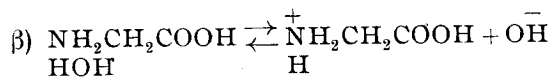
Ἡ ἰδιότης τῶν πηκτῶν, ὅπως μὴ ἐπιτρέπωσι τὴν δίοδον ἄλλων κολλοειδῶν διὰ μέσου αὐτῶν, ἐξημεύει τὸν ἀποχωρισμὸν τῶν κρυσταλλοειδῶν ἀπὸ τὰ κολλοειδῆ διὰ διαπιδύσεως, διότι αἱ φυτικά καὶ ζωϊκά μεμβράναι, αἵτινες χρησιμοποιοῦνται ὡς διαφράγματα εἰς τοὺς διαπιδυτήρας, παριστώσι ἀπεξηραμένα συστήματα πηκτῶν, ἅτινα παρεμποδίζουν τὴν διάχυσιν τῶν κολλοειδῶν, ἐνῶ ἀντιθέτως ἐπιτρέπουν τὴν δίοδον εἰς τὰ κρυσταλλοειδῆ. Κατὰ πᾶσαν πιθανότητα εἰς τὴν ἐπιφάνειαν ἐπαφῆς πηκτῆς καὶ κολλοειδοῦς διαλύματος λαμβάνει χώραν κροκιδωσῖς, τοῦτέστιν στερεοποίησις τῆς μιᾶς τῶν φάσεων, ἣτις εἶναι ἡ αἰτία τῆς τελείως παρεμποδίσεως τῆς διαχύσεως τοῦ κολλοειδοῦς διὰ τῆς πηκτῆς.

Ἡ μεγάλη διαφορὰ μεταξὺ λυοφίλων καὶ λυοφόβων κολλοειδῶν ἐκδηλοῦται καὶ εἰς τὴν κροκιδωσιν δι' ἀλάτων. Ἐνῶ μία σχετικῶς μικρὰ ποσότης ἠλεκτρολύτου εἶναι ἱκανὴ νὰ ἀναιρέσῃ τὴν κολλοειδῆ κατάστασιν λυοφόβων ψευδοδιαλυμάτων, πρὸς κατακρήμνισιν λυοφίλων κολλοειδῶν ἀπαιτεῖται μεγάλη ποσότης ἄλατος.

Τὰ λυοφιλῆ κολλοειδῆ εἶναι συνήθως ἀμφοτερίζοντες ἠλεκτρολύται. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἔχουσι ταῦτοχρόνως ἰδιότητος ἀσθενῶν βάσεων καὶ ἀσθενῶν ὀξέων, ὅπως εἶναι τὰ ἀμινοξέα. Ἡ γλυκοκόλη π. χ. ὑφίσταται διττὴν ἠλεκτρολυτικὴν διάσπασιν:



καὶ



Ἡ ἀντίδρασις τοιοῦτου κολλοειδοῦς ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν λόγον τῶν σταθερῶν τῆς διαστάσεως τῶν βασικῶν καὶ τῶν ὀξίνων ὁμάδων αὐτοῦ. Ἐὰν αἱ βασικαὶ ὁμάδες ἔχωσι μεγαλύτεραν σταθερὰν τῶν ὀξίνων, τὸ διάλυμα θὰ ἔχη ἀντίδρασιν ἄνω τοῦ 7, ἐὰν δὲ ἀντιθέτως, κάτω τοῦ 7. Δυνάμεθα ὅμως διὰ καταλλήλου προσθήκης ἰόντων ὑδρογόνου ἢ ὑδροξυλιόντων νὰ φέρωμεν τὸ κολλοειδὲς εἰς τοιαύτην ἀντίδρασιν, ὥστε ὁ βαθμὸς τῆς διασπάσεως τῶν ὀξίνων ὁμάδων νὰ εἶναι ὁ αὐτὸς μὲ τὸν βαθμὸν τῆς διασπάσεως τῶν βασικῶν ὁμάδων. Τὸ σημεῖον τοῦτο θὰ χαρακτηρίζεται ὑπὸ μικρᾶς σχετικῶς φορτίσεως τοῦ κολλοειδοῦς ἔναντι τοῦ διαλύματος καὶ ὀνομάζεται ἰσοηλεκτρικὸν σημεῖον. Εἶναι προφανές, ὅτι εἰς τὸ ἰσοηλεκτρικὸν σημεῖον, ἐπειδὴ ἡ φόρτισις τοῦ κολλοειδοῦς εἶναι

μικρὰ, ἡ σταθερότης αὐτοῦ θὰ εἶναι ἐλαχίστη, ὥστε μικρὰ ποσότης ἠλεκτρολύτου προστιθεμένη νὰ ἐπιφέρῃ κατακρήμνισιν αὐτοῦ. Τὸ ἰσοηλεκτρικὸν σημεῖον εἶναι συνεπῶς σημεῖον εὐνοϊκῆς κατακρήμνίσεως τοῦ κολλοειδοῦς. Τοῦτο δὲ εἶναι καὶ τρόπος εὐρέσεως τοῦ p_H τοῦ διαλύματος τοῦ ἀνταποκρινομένου εἰς τὸ ἰσοηλεκτρικὸν σημεῖον.

Κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Michaelis προσθέτομεν εἰς σειρὰν δοκιμαστικῶν σωλῆνων ποσότητά τινα κολλοειδοῦς διαλύματος μὲ ἀξάνουσαν ποσότητα ἰόντων ὑδρογόνου. Μεθ' ἧ κατακρήμνιζομεν τὸ κολλοειδὲς διὰ προσθήκης τῆς αὐτῆς ποσότητος διαλύματος ἠλεκτρολύτου. Ὁ δοκιμαστικὸς σωλῆν, ὅστις παρουσιάζει τὴν μεγαλύτεραν ποσότητα ἰζήματος περιέχει τὸ κολλοειδὲς εἰς τὸ p_H τοῦ ἰσοηλεκτρικοῦ σημείου, καθοριζόμενον κατὰ τὸν τρόπον αὐτόν.

§ 4. Ἡ ἰσορροπία τοῦ Donnan καὶ ἡ βιολογικὴ αὐτῆς σημασία.

Μέχρι τοῦδε ἐθεωρήσαμεν τὴν διάχυσιν καθαρῶν κρυσταλλοειδῶν ἢ καθαρῶν κολλοειδῶν. Νῦν θὰ θεωρήσωμεν τὴν διάχυσιν ἠλεκτρολύτου τινός, τοῦ ὁποίου μόνον τὸ ἕτερον τῶν ἰόντων εἶναι κολλοειδές.

Τὰ ἰδιάζοντα φαινόμενα, ἅτινα ἐμφανίζονται διὰ τοῦ συνδυασμοῦ αὐτοῦ ἐπανευρίσκονται πάντοτε, ὅταν τὸ ἕτερον τῶν ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου δι' ἓνα οἰονδήποτε λόγον παρεμποδίζεται νὰ διαχυθῇ κανονικῶς εἰς τὸν περιβάλλοντα αὐτὸν χῶρον. Εἰς τὴν περίπτωσιν τὴν ὁποίαν νῦν θεωροῦμεν ἡ παρεμπόδισις τῆς διαχύσεως τοῦ ἑνὸς τῶν ἰόντων ὀφείλεται εἰς τὴν κολλοειδῆ αὐτοῦ κατασκευὴν, ἀπαγορεύουσαν εἰς αὐτὸ νὰ διέλθῃ διὰ μιᾶς μεμβράνης.

Ἐξετάσωμεν δύο διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν χωριζομένων διὰ μιᾶς ἡμιπερατῆς μεμβράνης. Ἐστω, ὅτι τὸ ἓν τῶν δύο διαλυμάτων εἶναι NaCl, τὸ δὲ ἕτερον ἠλεκτρολύτης τοῦ ὁποίου τὸ κατιὸν εἶναι τὸ ἰὸν τοῦ νατρίου, τὸ δὲ ἀνιὸν κολλοειδές τι ἀνιόν, τὸ ὁποῖον θὰ παραστήσωμεν διὰ τοῦ συμβόλου G^- . Ἐὰν αἱ συγκεντρώσεις τῶν δύο διαλυμάτων εἶναι διάφοροι, καὶ θὰ εἶναι πάντοτε διάφοροι ὡς πρὸς τὸ ἰὸν τοῦ χλωρίου, μετὰ πάροδον χρονικῆς τινοσ στιγμῆς ἐπέρχεται διὰ διαχύσεως ἰσορροπία μεταξὺ αὐτῶν, τῆς ὁποίας τὴν θέσιν ὑπολογίζομεν ὡς ἑξῆς:

Ἡ ταχύτης μετὰ τῆς ὁποίας τὰ ἰόντα τοῦ νατρίου καὶ χλωρίου διαχέονται ἀπὸ τῆς πλευρᾶς I εἰς τὴν πλευρὰν II εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν αὐτῶν, ἥτοι:

$$C_I = k \cdot [Na^+]_I \cdot [Cl^-]_I$$

Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὴν ταχύτητα τῆς διαχύσεως ἀπὸ τὸν χῶρον II εἰς τὸν χῶρον I, δηλαδὴ

$$C_{II} = k [Na^+]_2 \cdot [Cl^-]_2$$

Ἐπελθούσης τῆς ἰσορροπίας, αἱ δύο ταχύτητες ἐξισοῦνται. Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι καὶ τὰ γινόμενα τῶν συγκεντρώσεων τῆς μιᾶς καὶ τῆς ἄλλης πλευρᾶς εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας θὰ εἶναι τὰ αὐτά. Ἡ σταθερὰ τῆς ἀναλογίας k , ἡ παριστῶσα τὴν ταχύτητα τῆς διαχύσεως ὅταν αἱ συγκεντρώσεις εἶναι ἴσαι πρὸς τὴν μονάδα, πρέπει νὰ εἶναι καὶ διὰ τὰς δύο διαχύσεις ἀπὸ τῆς μιᾶς καὶ τῆς ἄλλης πλευρᾶς ἡ αὐτή. Ὡς ἐκ τούτου προκύπτει ἡ ἰσότης:

$$[Na^+]_I \cdot [Cl^-]_I = [Na^+]_2 \cdot [Cl^-]_2$$

Ἐπειδὴ τὸ κολλοειδὲς ἀνιὸν δὲν διαχέεται, ἡ συγκέντρωσις του δὲν ἐμφανίζεται ἀμέσως εἰς τὴν ἐξίσωσιν τῆς ἰσορροπίας.

Αἱ δύο ὁμως πλευραὶ πρέπει νὰ περιέχωσιν ἀνιόντα καὶ κατιόντα εἰς ἴσας ποσότητας, ἵνα οἱ χώροι I καὶ II εἶναι ἠλεκτρικῶς οὐδέτεροι. Δηλαδή εἰς μὲν τὸν χώρον I πρέπει ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰόντων τοῦ νατρίου, νὰ εἶναι ἴσος μὲ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἰόντων τοῦ χλωρίου, εἰς δὲ τὸν χώρον II ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰόντων τοῦ νατρίου πρέπει νὰ εἶναι ἴσος πρὸς τὸ ἄθροισμα τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων τοῦ χλωρίου καὶ τῶν κολλοειδῶν ἀνιόντων, ἦτοι:

$$I \quad [Na^+]_2 = [Cl^-]_2$$

$$II \quad [Na^+]_1 = [Cl^-]_1 + [G^-]_1.$$

Ἐξ αὐτῶν προκύπτει, ὅτι

$$[Na^+]_1 > [Cl^-]_1$$

καὶ ἐπειδὴ

$$[Na^+]_1 [Cl^-]_1 = [Cl^-]_2^2$$

πρέπει

$$[Cl^-]_1 < [Cl^-]_2$$

δηλ. ἡ συγκέντρωσις τοῦ χλωριούχου νατρίου πρέπει νὰ εἶναι εἰς τὸν χώρον II, ἐπελθούσης τῆς καταστάσεως τῆς ἰσορροπίας, μεγαλειτέρα τῆς συγκεντρώσεως τοῦ χλωριούχου νατρίου εἰς τὸν χώρον I, ἐνθα ὑπάρχει τὸ κολλοειδές.

Νῦν θὰ ὑπολογίσωμεν τὸν συντελεστὴν τῆς κατανομῆς τοῦ χλωριούχου νατρίου εἰς τοὺς χώρους I καὶ II δηλ. τὸν λόγον τῶν συγκεντρώσεων αὐτοῦ εἰς τοὺς δύο χώρους. Εἶναι προφανές, ὅτι ὁ συντελεστὴς αὐτὸς θὰ ἦτο ἴσος πρὸς τὴν μονάδα ἐὰν εἰς τὸν χώρον I δὲν ὑπῆρχε τὸ κολλοειδὲς ἀνιόν. Ἡ ὑπαρξις ὁμως αὐτοῦ προκαλεῖ ἄνισον κατανομήν

τοῦ ἠλεκτρολύτου τὴν ὁποίαν πρόκειται νῦν νὰ ὑπολογίσωμεν. Παραστήσωμεν πρὸς τοῦτο τὰς συγκεντρώσεις εἰς μὲν τὸν χώρον I διὰ τοῦ συμβόλου c_1 , εἰς δὲ τὸν χώρον II διὰ τοῦ c_2 . Ὑποτιθεμένου, ὅτι μετὰ τὴν διάχυσιν διὰ μέσου τῆς μεμβράνης μετετοπίσθη ἡ ποσότης x ἀπὸ τοῦ χώρου II εἰς τὸν χώρον I, θὰ ἔχωμεν τὰς ἐξῆς συγκεντρώσεις εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας. Ἡ μὲν συγκέντρωσις τοῦ ἰόντος τοῦ νατρίου εἰς τὸν χώρον I θὰ εἶναι $c_1 + x$, τοῦ ἰόντος τοῦ χλωρίου x , τοῦ κολλοειδοῦς ἀνιόντος $[G]$, ἐνῶ εἰς τὸν χώρον II αἱ συγκεντρώσεις θὰ ἀνέρχονται εἰς $c_2 - x$ δι' ἕκαστον τῶν ἰόντων.

Ἐφαρμόζοντες τὴν ἀνωτέρω παραχθῆσαν ἰσότητα τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων, ἔχομεν:

$$(c_1 + x) \cdot x = (c_2 - x)^2$$

Ἐξ οὗ εὐρίσκομεν τὴν τιμὴν τοῦ x ,

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \quad (179)$$

Βλέπομεν λοιπόν, ὅτι τὸ ποσὸν τῶν διὰ τῆς μεμβράνης διερχομένων ἰόντων ἐξαρτᾶται ὄχι μόνον ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ καθαροῦ ἠλεκτρολύτου εἰς τὸν χώρον II, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ κολλοειδοῦς c_1 τὸ ὁποῖον δὲν λαμβάνει μέρος εἰς τὴν διάχυσιν. Νῦν σχηματίζομεν τὸν συντελεστὴν τῆς κατανομῆς τῶν συγκεντρώσεων τοῦ NaCl δηλαδή:

$$\Sigma = \frac{c_2 - x}{x}$$

Ἡ τιμὴ αὐτοῦ εὐρίσκεται διὰ μετασχηματισμοῦ τῆς ἐξισώσεως (179) ὡς ἀκολούθως:

$$\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{c_1 + 2c_2}$$

Ἐξ ἧς δι' ἀναστροφῆς καὶ ἀφαιρέσεως τῆς μονάδος προκύπτει:

$$\frac{c_2}{x} - 1 = \frac{c_1 + 2c_2}{c_2} - 1.$$

Ἀπλοποιούντες, ἔχομεν:

$$\frac{\text{Συγκέντρωσις (NaCl)}_{II}}{\text{Συγκέντρωσις (NaCl)}_{I}} = \frac{c_2 - x}{x} = \frac{c_1 + 2c_2 - c_2}{c_2} = \frac{c_1 + c_2}{c_2} \quad (180)$$

Ἡ διερεύνησις τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς λέγει ὅτι, ἡ κατανομή τοῦ χλωριούχου νατρίου μεταξὺ τῶν χώρων I καὶ II ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ κολλοειδοῦς ἀνιόντος G^- καὶ δὴ διέρχεται διὰ τῆς μεμ-

βράνης τόσον μικροτέρα ποσότης NaCl, ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ συγκέντρωσις τοῦ κολλοειδοῦς. Μὲ ἄλλους λόγους ἢ διαπερατότητος τῆς μεμβράνης διὰ κρυσταλλοειδῆ ἑξααρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ κολλοειδοῦς G^- .

Ἡ μεγάλη βιολογικὴ σημασία τῆς ἑξακριβώσεως αὐτῆς ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι ὁ ὄργανισμός, διὰ ὀυθμίσεως τῆς συγκεντρώσεως κολλοειδοῦς τινος ἀνιόντος ἢ κατιόντος εἰς τὴν μίαν πλευρὰν τῆς μεμβράνης, εἶναι εἰς θέσιν νὰ μεταβάλλῃ κατὰ βούλησιν τὴν διαπερατότητα αὐτῆς δι' ἄλλατα. Ἐὰν π. χ. εἰς τὸ ἐσωτερικὸν ἑνὸς κυττάρου ὑφίσταται ἀνάγκη ἄλατος τινος καὶ δὴ εἰς ὄρισμένην συγκέντρωσιν, τότε τὸ κύτταρον ἐλαττώνων ἐντὸς αὐτοῦ τὴν συγκέντρωσιν κολλοειδοῦς τινος ἰόντος, ὡς εἶναι σχεδὸν ὅλαι αἱ λευκωματώδεις οὐσίαι, ὑποκινεῖ τὴν διάχυσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου αὐτοῦ διὰ τῆς μεμβράνης τῆς ὁποίας ἢ διαπερατότητος ἠξήθη. Τοῦναντίον ἐὰν τὸ κύτταρον θελήσῃ νὰ παρεμποδίσῃ τὴν διάχυσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου ἢ καὶ νὰ ἐλαττώσῃ τὴν περιεκτικότητα τοῦ ἐνδοκυτταρικοῦ ὑγροῦ εἰς ἄλας, αὐξάνει πρὸς τοῦτο τὴν συγκέντρωσιν τοῦ κολλοειδοῦς ἀνιόντος ἐντὸς αὐτοῦ, ὅπερ συνεπάγεται ἐλάττωσιν τῆς διαπερατότητος τῆς μεμβράνης.

Ἐπειδὴ εἰς τοὺς χώρους ἑκατέρωθεν τῆς μεμβράνης, εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας, ὑφίστανται ἠλεκτρολύται εἰς διαφόρους συγκεντρώσεις, δημιουργεῖται μεταξὺ αὐτῶν διαφορὰ ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ, ὅπερ ὠνομάσθη δυναμικὸν μεμβρανῶν. Ὁ ὑπολογισμὸς αὐτοῦ γίνεται καθ' ὅμοιον τρόπον ὡς τὰ δυναμικὰ ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεως.

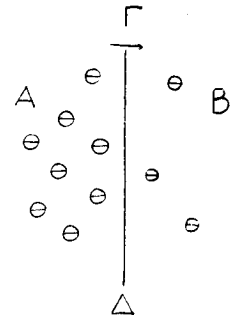
§ 5. Περὶ δυναμικῶν ὀριακῶν ἐπιφανειῶν.

Ἡ εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς ἠλεκτροχημείας περιγραφεῖσα διαφορὰ δυναμικοῦ μεταξὺ μετάλλου καὶ ἠλεκτρολύτου ἀποτελεῖ μερικὴν μόνον περίπτωση ἐνὸς γενικοῦ φαινομένου ἐμφανίσεως δυναμικῶν εἰς τὰς διαχωριστικὰς ἐπιφανείας ἑτερογενῶν φάσεων. Τὰ δυναμικὰ αὐτὰ προέρχονται ἐκ τῆς διαφορᾶς συγγενείας τῶν φάσεων πρὸς τὴν ἠλεκτρικὴν. Θεωρήσωμεν δύο φάσεις A καὶ B (σχ. 64), εὐρισκομένας εἰς ἐπαφὴν διὰ τῆς διαχωριστικῆς ἐπιφανείας ΓΔ καὶ φαντασθῶμεν, ὅτι ἐλευθέρα ἠλεκτρικὴ εὐρίσκεται εἰς τὰς δύο φάσεις κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον σταθερῶς μετ' αὐτῶν συνδεδεμένη. Ἐὰν ὁ δεσμὸς αὐτὸς εἶναι διάφορος εἰς τὰς δύο φάσεις, αὐταὶ τιθέμεναι εἰς ἰσορροπίαν, ἀνταλλάσσουν ἠλεκτρικὴν. Ἡ ὁρὴ ὁμοῦ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀπὸ τῆς μιᾶς φάσεως εἰς τὴν ἄλλην δὲν λαμβάνει χώραν μέχρις ἐξισώσεως τῶν συγκεντρώσεων αὐτῶν, διότι τὸ εἰς τὴν διαχωριστικὴν ἐπιφάνειαν σχηματιζόμενον δυναμικὸν παρεμποδίζει τὴν περαιτέρω διάβασιν τῶν ἠλεκτρονίων. Δυνάμεθα μὲ ἄλλους λόγους νὰ ἀντιληφθῶμεν τὴν ἐλευθέραν ἠλεκτρικὴν ὡς ἀερίον τι, τὸ ὅποιον κα-

τανέμεται μεταξὺ τῶν δύο φάσεων συμφώνως μὲ τὴν διαλυτότητα του εἰς αὐτάς. Ὁ συντελεστὴς κατανομῆς θ' ἀποτελῆ σταθερὰν τινα χαρακτηριστικὴν διὰ τὰς δύο φάσεις, ἀκριβῶς ὅπως ὁ συντελεστὴς κατανομῆς μιᾶς οὐσίας μεταξὺ δύο φάσεων, π.χ. μεταξὺ δύο μὴ ἀναμιγνυομένων ὑγρῶν, ἑξααρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν αὐτῶν.

Ἡ διαχωριστικὴ ἐπιφάνεια τῶν δύο φάσεων γίνεται ἔδρα διπλῆς στοιβάδος ἠλεκτρικῶν φορτίων, ὡς αὕτη ὠνομάσθη ὑπὸ τοῦ Helmholtz, κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἡ φάσις, ἣτις ἔχει μεγαλυτέραν συγγένειαν πρὸς τὰ ἠλεκτρόνια, νὰ φορτίζεται ἀρνητικῶς, ἢ δὲ ἄλλη θετικῶς. Συνέπειαι τῆς δημιουργίας τῆς διπλῆς στοιβάδος εἶναι τὰ ἀκόλουθα φαινόμενα :

1) Ἡλεκτροκινητικὰ φαινόμενα. Ἐὰν αἱ δύο φάσεις ἀποτελοῦνται ἐκ μιᾶς στερεᾶς φάσεως ἐν διασπορᾷ καὶ μιᾶς ὑγρᾶς φάσεως τότε τὰ ἐν αἰωρήσει σωματῖα τιθέμενα ἐντὸς ἠλεκτρικοῦ πεδίου, κινοῦνται πρὸς τὸ ἠλεκτροδίδιον, συμφώνως πρὸς τὸ σημεῖον τοῦ ἠλεκτρικοῦ αὐτῶν φορτίου. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀνομάζεται ἠλεκτροφόρησις. Εἰς περιπτώσιν καθ' ἣν τὰ σωματῖα, ὑποβοηθούμενα ὑπὸ τῆς ἐκλεκτικῆς προσροφήσεως ἠλεκτρολυτῶν κινοῦνται πρὸς τὴν κάθοδον ὀμιλοῦμεν περὶ καταφορῆσεως, ὅταν δὲ ταῦτα κινοῦνται πρὸς τὴν ἀνοδον ὀμιλοῦμεν περὶ ἀναφορῆσεως.



Σχ. 64.

Ἡ ἠλεκτροφόρησις δὲν περιορίζεται μόνον εἰς διαφασικά συστήματα ἐκ στερεῶν καὶ ὑγρῶν, ἀλλὰ παρατηρεῖται ἐπίσης καὶ εἰς διαφασικά συστήματα τῶν ὁποίων ἢ διασπείρουσα φάσις εἶναι ἀέριον. Εἰς τὴν βιομηχανίαν κατακρημνίζονται διὰ ἠλεκτρικοῦ πεδίου ὑψηλῆς τάσεως λεπτότατα αἰωρήματα στερεῶν οὐσιῶν, ἅτινα συμπαρασύρονται μετὰ τῶν ἀερίων. Οὕτω π.χ. κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ θειικοῦ ὀξέος, τὰ ἐν αἰωρήσει σωματῖα δηλητηριάζουσι τὸν καταλύτην τὸν ἐπιταχύνοντα τὴν ὀξειδωσιν τοῦ διοξειδίου εἰς τριοξειδίου ὥστε ὁ καθαρισμὸς τῶν ἀερίων πρὸ τῆς ἐπαφῆς αὐτῶν μετὰ τοῦ καταλύτου νὰ εἶναι ἀναγκαῖος.

Ἄλλὰ καὶ ὅταν ἡ στερεὰ φάσις δὲν εἶναι φάσις ἐνὸς κολλοειδοῦς, ἀλλ' ἀποτελεῖ ἀπλῶς μόνον τὸ τοίχωμα ἐνὸς δοχείου, τοῦ περιβάλλοντος τὸ ὑγρὸν, ἐμφανίζεται φόρτισις μεταξὺ τῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ καὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὕδατος. Τὸ δυναμικὸν μεταξὺ ὕδατος καὶ ὕδατος π. χ. μετρηθὲν κατὰ τὸν ἀκολουθῶν ἀναπτυσσόμενον τρόπον ἀνέρχεται εἰς 0,05 Volt καὶ δὴ ἡ ὕαλος εἶναι ἀρνητικῶς φορτισμένη ἔναντι τοῦ ὕδατος. Τιθεμένης καὶ ἐδῶ διαφορᾶς τινος δυναμικοῦ, παρατηροῦμεν πορείαν τῆς εὐκινήτου ὑγρᾶς στοιβάδος πρὸς τὸ ἕτερον τῶν ἠλεκτροδίων, συμφώνως πρὸς

Ἡλεκτροσωματική ἀνύψωσις τοῦ ὕδατος εἰς ὑάλινον τριχοειδές.

Ὑψος h εἰς cm	Τάσις εἰς Volt	ἀκτίς εἰς cm	ζ-δυναμικόν
0,00118	76	$4,49 \cdot 10^{-2}$	0,054
0,0139	154	$1,88 \cdot 10^{-2}$	0,055
0,097	5120	$3,69 \cdot 10^{-2}$	0,041
0,244	11500	$3,69 \cdot 10^{-2}$	0,046

Ἐκ τῆς θεωρίας τοῦ Helmholtz παράγεται ἡ σχέσις (182) μεταξύ τῆς ποσότητος τοῦ κινουμένου ὕδατος σ , τῆς διατομῆς τοῦ τριχοειδοῦς η , τῆς ἠλεκτρικῆς σταθερᾶς ϵ , τῆς ἐντάσεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου $\frac{E}{l}$ τοῦ ἰξώδους τοῦ ὑγροῦ η καὶ τοῦ ἠλεκτροκινητικοῦ δυναμικοῦ ζ :

$$\sigma = \frac{q\zeta E \cdot \epsilon}{4\pi\eta l} \quad (182)$$

Ἐξ αὐτῆς βλέπομεν, ὅτι ἡ μετατοπιζομένη ποσότης ὕδατος σ εἶναι τόσοσιν μεγαλειτέρα, ὅσον μεγαλιτέρον τὸ ἠλεκτροκινητικὸν δυναμικὸν ζ , ἢ ἐντασις τοῦ πεδίου, ἢ διελεκτρικὴ σταθερὰ καὶ ὅσον μεγαλιτέρα ἢ διατομὴ τοῦ τριχοειδοῦς. Ἡ δρᾶσις τῆς ἐσωτερικῆς τριβῆς τοῦ ὑγροῦ η εἶναι φυσικῶ τῶ λόγῳ ἀντίθετος.

Τοῦ φαινομένου τῆς ἠλεκτροσωμῶσεως γίνεται χρῆσις διὰ τὴν βιομηχανικὴν ξήρανσιν τοῦ λιγνίτου. Δεδομένου, ὅτι ἡ ὑγρασία μειώνει τὴν θερμαντικὴν δύναμιν τοῦ λιγνίτου, ἢ βιομηχανία πρέπει νὰ χρησιμοποιῇ ξηρὸν λιγνίτην. Ἡ ξήρανσις τελεῖται διὰ τῆς ἠλεκτροσωμῶσεως, τοῦ λιγνίτου τιθεμένου εἰς λεπτάς στοιβάδας μεταξύ ἠλεκτροδίων μεγάλης ἐπιφανείας καὶ ὑψηλοῦ δυναμικοῦ. Ἡ ξήρανσις γίνεται σχετικῶς ταχέως, ὅταν λαμβάνεται φροντίς νὰ μὴ δημιουργῆται ὑδροστατικὴ πίεσις, ἀπομακρυνόμενου τοῦ μετακινουμένου ὕδατος. Ὡς διατομὴ τοῦ τριχοειδοῦς δρᾶ τὸ ἄθροισμα τῶν διατομῶν τῶν τριχοειδῶν τοῦ λιγνίτου. Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἔχομεν πρὸ ἡμῶν σύστημα μεγάλης διατομῆς καὶ εἰς τοῦτο ἀκριβῶς ὀφείλεται ἡ μεγάλη ποσότης τοῦ κατὰ τὴν ξήρανσιν μετακινουμένου ὕδατος.

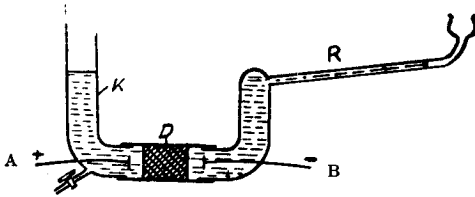
Τὸ ἠλεκτροκινητικὸν δυναμικὸν ζ ἐξαρτᾶται ὡς εἶδομεν ἀπὸ τὴν διηλεκτρικὴν σταθερὰν τοῦ ὑγροῦ, τὸ ὁποῖον εὑρίσκειται ἐν ἐπαφῇ μετὰ τῆς στερεᾶς ἐπιφανείας. Ἄλατα διαλυόμενα εἰς ὕδωρ προκαλοῦσι μετα-

τὸ δυναμικὸν αὐτῆς. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀνομασθὲν ἠλεκτροσωμῶσις τυγχάνει, ὡς θέλομεν κατωτέρω ἶδει, πολλῶν πρακτικῶν ἐφαρμογῶν.

2) Ἡλεκτροδυναμικὰ φαινόμενα. Τὰ περιγραφέντα φαινόμενα εἶναι ἀντιστρεπτά ὡς πρὸς τὴν φορὰν τῆς δρᾶσεως τῶν. Ὄταν κινήσωμεν τὴν μίαν φάσιν ἐναντι τῆς ἄλλης, παρατηροῦμεν εἰς τὰ ἄκρα τῆς κινουμένης στήλης ἐμφάνισιν δυναμικοῦ, τὸ ὁποῖον ὀνομάζομεν δυναμικὸν ῥοῆς. Ὄπως δηλαδὴ δι' ἐπιθέσεως δυναμικοῦ τινος θέτομεν εἰς κίνησιν τὰς δύο φάσεις, οὕτω καὶ κινῶντες τὴν μίαν φάσιν ἐναντι τῆς ἄλλης δημιουργοῦμεν διαφορὰν δυναμικοῦ ζ . Τὰ φαινόμενα ταῦτα θὰ ὀνομάσωμεν ἠλεκτροδυναμικὰ.

Ἡ μέτροσις τοῦ δυναμικοῦ ἐπαφῆς ἢ τοῦ δυναμικοῦ τῆς διπλῆς στοιβάδος, γίνεται διὰ τοῦ φαινομένου τῆς ἠλεκτροσωμῶσεως κατὰ τὸν ἑξῆς τρόπον: Μετροῦμεν εἰς τὴν συσκευὴν τοῦ σχήματος 65 τὸ ὕψος τῆς ὑδροστατικῆς στήλης, τὸ ὁποῖον ἐμφανίζεται, ὅταν εἰς τὰ ἠλεκτρόδια A

καὶ B, ἅτινα διαχωρίζονται διὰ τοῦ τριχοειδοῦς σωλῆνος D, δημιουργηθῆ ἠλεκτρικὸν πεδίον. Ἡ ἀνύψωσις τοῦ ὕδατος εἰς τὸ στέλεχος R προέρχεται ἐκ μετακινήσεως τοῦ ὕδατος ἐναντι τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου λόγῳ τῆς φορτίσεως αὐτοῦ. Τὸ δυναμικὸν τῆς



Σχ. 65.

φορτίσεως ὀνομάζεται γενικῶς ἠλεκτροκινητικὸν δυναμικὸν ζ . Ὑπάρχει δὲ ἡ ἑξῆς σχέσις μεταξύ τοῦ δυναμικοῦ ζ , τῆς πίεσεως τῆς ὑδροστατικῆς στήλης P, τῆς διαμέτρου τοῦ τριχοειδοῦς r, τῆς ἠλεκτρικῆς σταθερᾶς τοῦ κινουμένου ὑγροῦ ϵ καὶ τοῦ εἰς τὰ ἠλεκτρόδια ἐπιτιθεμένου δυναμικοῦ E:

$$P = \frac{2\zeta E \epsilon}{\pi r^2} \quad (181)$$

Ἡ σχέσις αὕτη παρήχθη ὑπὸ τοῦ Helmholtz καὶ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ πρὸς ὑπολογισμὸν τοῦ ἠλεκτροκινητικοῦ δυναμικοῦ ζ .

Τὸ ὕψος εἰς τὸ ὁποῖον φθάνει τὸ ὕδωρ κατὰ τὴν ἠλεκτροκίνησιν αὐτοῦ, εἶναι σχετικῶς πολὺ μικρὸν, ὅπως δεικνύει ὁ πίναξ 29. Διὰ διαφορὰν δυναμικοῦ 10000 Volt ἡ στήλη τοῦ ὕδατος ἀνέρχεται μόλις κατὰ 2 χιλιοστὰ τοῦ μέτρου. Εἶναι ὁμως δυνατόν νὰ μετακινήσωμεν μεγάλα ποσὰ ὕδατος κατὰ τὸν τρόπον αὐτόν, ὅταν φροντίσωμεν, ὅπως τὸ μετατοπιζόμενον ὕδωρ ἀπομακρύνεται καταλλήλως, ὥστε νὰ μὴ ἀνέρχεται εἰς ὕψος τ , τὸ ὁποῖον διὰ τῆς πίεσεως του θὰ ἀντιστάθμιζε τὴν ἐκ τοῦ ἠλεκτροκινητικοῦ δυναμικοῦ μετατόπισιν.

βολήν τοῦ δυναμικοῦ καὶ δὴ τὰ κατιόντα ἐλαττώνουσι τὸ δυναμικὸν τῆς ἀρνητικῶς φορτισμένης ἐπιφανείας τοῦ τοιχώματος τόσον περισσότερον, ὅσον μεγαλείτερον τὸ ἠλεκτροχημικὸν αὐτῶν σθένος.

Συναφῆς πρὸς τὰ φαινόμενα ταῦτα εἶναι καὶ ἡ ἀλλοίωσις τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως τῶν διαχωριστικῶν ἐπιφανειῶν διὰ τῆς δημιουργίας τῆς διπλῆς ἠλεκτρικῆς στοιβάδος. Ἐπειδὴ διπλῆ στοιβάς σημαίνει φόρτισιν τῶν ἐπιφανειῶν αὐτῶν μεθ' ὁμωνύμου ἠλεκτρικῆς, πρέπει ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις νὰ μεταβάλλεται συμφώνως μὲ τὸ δυναμικὸν ἐπαφῆς. Καὶ δὴ ὅσον μεγαλείτερον τὸ δυναμικὸν ἐπαφῆς, δηλαδὴ ὅσον μεγαλιέτερα ἡ φόρτισις τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ, τόσον μικροτέρα πρέπει νὰ εἶναι ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις αὐτοῦ. Τὸ φαινόμενον τοῦτο συνηγήσαμεν ἤδη εἰς τὴν περίπτωσιν ἐπαφῆς ὑγροῦ ὑδραργύρου μετὰ διαλύματος ἁλατός τινοῦ αὐτοῦ καὶ ἐχρησιμοποίησαμεν αὐτὸ πρὸς εὗρεσιν τῆς χαρακτηριστικῆς συγκεντρώσεως C_0 καὶ ἐξ αὐτῆς τοῦ ἀπολύτου δυναμικοῦ ἠλεκτροδίων πρῶτου εἴδους.

§ 6. Περὶ προσροφῆσεως.

Ὅπως ἀνεφέραμεν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς ἑτερογενοῦς καταλύσεως σχεδὸν ὅλαι αἱ στερεαὶ ἐπιφάνειαι εἶναι πηγαὶ ἐλκτικῶν δυνάμεων, διότι τὰ ἄτομα τῶν ἐπιφανειῶν συνορεύονται μόνον μονοπλεύρως ὑπὸ τῶν ὁμοιόμορφων ἀτόμων τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος καὶ συνεπῶς εἶναι μόνον μονοπλεύρως κεκορεσμένα. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὰς ὑγρὰς ἐπιφανείας εἰς τὰς ὁποίας ὡς ἄμεσον συνέπειαν ἔχομεν τὴν γένεσιν ἐπιφανειακῆς τάσεως. Αἱ ἐλεύθεραι μονάδες συγγενείας δύνανται νὰ συγκρατήσωσι ξένα ἄτομα ἀερίου, ἢ ἄτομα ἐν ὑγρᾷ καταστάσει εὐρισκόμενα, τόσον ἰσχυρῶς, ὥστε νὰ μὴ δύνανται νὰ ἀποχωρισθῶσι καὶ διὰ πολλαπλῶν πλύσεων. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὠνομάσθη προσρόφησης καὶ ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν χημείαν τῶν ὀριακῶν ἐπιφανειῶν.

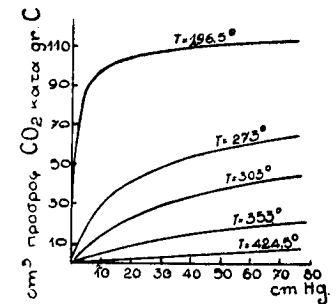
Προκειμένου περὶ τῆς ποσότητος τὴν ὁποίαν προσροφητικὸν τι μέσον δύνανται νὰ συγκρατήσῃ ὑπὸ ὠρισμένης ἐξωτερικῆς συνθήκας εὐρέθη ὑπὸ τοῦ Freundlich ὁ ἀκόλουθος νόμος. Τὸ ποσὸν τῆς προσροφουμένης οὐσίας δι' ὠρισμένην ποσότητα προσροφητικοῦ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν εἰς τὴν ὁποίαν εὐρίσκεται ἡ πρὸς προσρόφησιν οὐσία. Ἡ ἐξάρτησις ἐκ τῆς συγκεντρώσεως εἶναι ἐκθετικὴ, ὅπου ὁ ἐκθέτης ἔχει συνήθως τιμὰς μικροτέρας τῆς μονάδος, ἦτοι :

$$n = a \cdot c^{\frac{1}{b}} \quad (183)$$

ἔνθα $\frac{1}{b}$ κυμαίνεται μεταξὺ 0,2 καὶ 1. Ἡ ἐξίσωσις τοῦ Freundlich ἰσχύει

διὰ προσροφῆσεως ἀερίων καὶ οὐσιῶν ἐν διαλύσει ἐπὶ πορωδῶν ἐπιφανειῶν μόνον εἰς περιοχὰς μέσων πιέσεων καὶ συγκεντρώσεων.

Αἱ διαφοραὶ μεταξὺ τῆς προσροφητικῆς ἱκανότητος διαφόρων προσροφητικῶν ἐξαρτῶνται ἐκτὸς ἀπὸ τὴν πραγματικὴν ἐπιφάνειαν τοῦ προσροφητικοῦ καὶ ἀπὸ τὴν φύσιν αὐτοῦ. Αἱ καμπύλαι τοῦ σχήματος (66) παριστᾶσι τὴν ἐξάρτησιν τῆς προσροφῆσεως ἀνθρακικοῦ ὀξέος εἰς ζωϊκὸν ἀνθρακα, συναρτῆσει τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως. Δι' ἐκάστην πίεσιν ἔχομεν ὠρισμένην ποσότητα προσροφηθέντος διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ἀντιστοιχοῦντος εἰς τὴν ἀποκατασταθεῖσαν ἰσορροπίαν ἐκ προσροφῆσεως. Τὴν ἰσορροπίαν ταύτην πρέπει νὰ φαντασθῶμεν ὡς ἐπερχομένην διὰ τῆς ἰσορροπήσεως ἀφ' ἑνὸς μὲν τῆς ἐπικαθίσεως τῶν ἀερίων μορίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς στερεᾶς φάσεως, ἀφ' ἑτέρου δὲ τῆς ἐπανεξατμίσεως αὐτῶν. Αὐξανομένης τῆς πιέσεως ἢ τῆς συγκεντρώσεως τῆς προσροφωμένης οὐσίας, αὐξάνει ἡ κατάληψις τῆς ἐπιφανείας καὶ τείνει, ὡς δεικνύουσιν ὅλαι αἱ καμπύλαι, πρὸς ὠρισμένην τιμὰν, ἣτις δὲν δύναται πλέον νὰ ὑπερβληθῇ ὅσονδήποτε μεγάλην πίεσιν ἢ συγκέντρωσιν καὶ ἂν ἐφαρμόσωμεν. Ἡ τιμὴ αὕτη ὀνομασθεῖσα τιμὴ κορεσμοῦ, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῆς διαβαθμίσεως τῶν ἰσοθέρμων. Ὅσον μεγαλιέτερα εἶναι ἡ θερμοκρασία τόσον μικροτέρα ἡ τιμὴ τῆς προσροφῆσεως εἰς τὴν κατάστασιν κορεσμοῦ.



Σχ. 66.

Ἡ ἐξίσωσις τοῦ Langmuir περιγράφει ἀκριβέστερον τὴν πορείαν τῶν ἰσοθέρμων τῆς προσροφῆσεως καὶ ἔχει τὴν μορφήν :

$$n = \frac{c_{\infty} p}{p + b} \quad (184)$$

Ἡ προσρόφησης ἀερίων φθάνει πράγματι εἰς σταθεράν τιμὰν c_{∞} ὅταν $p \gg b$, ὅποτε τὸ n ἐξισοῦται μὲ τὸ c_{∞} τοῦτέστιν μὲ τὴν συγκέντρωσιν τῆς προσροφωμένης οὐσίας εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ κορεσμοῦ.

Προκειμένου περὶ τῆς ἐξαρτήσεως τῆς προσροφῆσεως ἀπὸ τὴν φύσιν τῆς προσροφωμένης οὐσίας, εὐρίσκομεν, ὅτι ἡ προσρόφησης εἶναι τόσον μεγαλιέτερα, ὅσον μεγαλιέτερον τὸ πολώσιμον ¹⁾ τῆς οὐσίας.

Ἡ ἐκδηλουμένη ἐκλεκτικότης τῆς προσροφητικῆς ἱκανότητος μέ-

¹⁾ Βλ. Κεφάλαιον ἀτομικῆς θεωρίας § 14.

σου τινός διὰ διαφόρους οὐσίας καθίσταται ἐμφανεστέρα διὰ τῆς ὑπὸ τοῦ Tswett ἀνακαλυφθείσης μεθόδου προσροφήσεως.

Ἐὰν ἀφήσωμεν διάλυμά τι, περιέχον σειρὰν προσροφωμένων οὐσιῶν νὰ διέλθῃ διὰ μιᾶς κατακορύφου στήλης ἐκ τοῦ προσροφητικοῦ μέσου, θὰ παρατηρήσωμεν, ὅτι αἱ οὐσίαι προσροφῶμεναι καταλαμβάνουσι διάφορα ὕψη ἐπὶ τῆς στήλης. Τὰ ὕψη ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν ἰκανότητα τοῦ ὕλικου τῆς στήλης νὰ συγκρατῇ τὰς διαφόρους δι' αὐτῆς διερχομένας οὐσίας. Ἀρχικῶς προσροφῶνται αἱ εὐκολώτερον προσροφῶμεναι οὐσίαι, διαδεχόμεναι κανονικῶς ὑπὸ τῶν δυσκόλως προσροφωμένων. Ἐὰν π. χ. τὸ διάλυμα περιέχῃ μίγμα χρωμάτων, ἡ στήλη τοῦ Tswett διὰ τῆς προσροφητικῆς τῆς ἐκλεκτικότητος διαχωρίζει καὶ συγκρατεῖ αὐτὰ εἰς διάφορα ὕψη. Ὁ ἀποχωρισμὸς οὗτος δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ διὰ παρασκευαστικοῦ σκοποῦς. Διότι διαχωριζομένης τῆς στήλης εἰς τὰς διαχωριστικὰς ἐπιφανείας τῶν ἐμφανιζομένων ζωνῶν, ἐπιτυγχάνεται ἡ παρασκευὴ τῶν προσροφηθεισῶν οὐσιῶν εἰς καθαρὰν κατάστασιν δι' ἐκλούσεως αὐτῶν μὲ διαλυτικόν τι μέσον.

Ἡ μέθοδος ἐφηρμοσθῆ τὸ πρῶτον εἰς διαλύματα χλωροφύλλης, ἀποδείξασα, ὅτι ἡ χρωστικὴ αὕτη οὐσία συνίσταται ἐκ δύο συστατικῶν. Τελευταίως ἡ ἐκλεκτικὴ προσρόφησης διὰ τῆς στήλης τοῦ Tswett ἐφηर्मόσθη ὑπὸ τοῦ Schwab πρὸς ἀποχωρισμὸν τῶν κατιόντων τῶν βαρέων μετάλλων. Ὄταν ἀφήσωμεν νὰ διέλθῃ διὰ μιᾶς στήλης ἐξ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου ὕδατικὸν διάλυμα περιέχον τὰ κάτωθι ἰόντα τῶν βαρέων μετάλλων:

Sb⁺⁺⁺, Bi⁺⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, UO₂⁺⁺, Pb⁺⁺⁺⁺, Hg⁺⁺, Cu⁺⁺, Ag⁺,

Zn⁺⁺, Co⁺⁺, Ni⁺⁺, Mn⁺⁺.

παρατηροῦμεν, ὅτι ταῦτα συγκρατῶνται εἰς διάφορα ὕψη τῆς στήλης κατὰ τὴν ἀναγραφείσαν σειρὰν. Ὁ ἀποχωρισμὸς αὐτὸς δὲν εἶναι βεβαίως ἀπ' εὐθείας ὁρατός, διότι τὰ ἰόντα εἶναι ἄχροα. Ἐὰν ὅμως ἀφήσωμεν νὰ διέλθῃ διὰ τῆς στήλης διάλυμα ἐκ (NH₄)₂S, γενομένης τῆς ἀντιδράσεως μεταξὺ τῶν ἰόντων τοῦ θείου καὶ τῶν βαρέων κατιόντων, ταῦτα προδίδουσι τὴν εἰς διάφορα ὕψη θέσιν των διὰ τοῦ χρώματος τῶν σουλφιδίων των.

Ὁ διαχωρισμὸς τῶν οὐσιῶν διὰ τῆς ἐκλεκτικῆς προσροφήσεως τῆς στήλης τοῦ Tswett καθίσταται ἐμφανεστερος διὰ τῆς λεγομένης ἐμφανίσεως, ἧτις συνίσταται εἰς τὴν δίοδον διαλυτικοῦ τινος μέσου δι' αὐτῆς. Διὰ διαδοχικῆς ἐκλούσεως καὶ προσροφήσεως ἡ συγκράτησις τῶν οὐσιῶν εἰς διάφορα ὕψη γίνεται τελειότερα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Γ'.

Ἡ ΑΤΟΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΙ Ἡ ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΚΟΥΑΝΤΩΝ

§ 1. Ἡ ἱστορικὴ ἐξέλιξις τῆς ἀτομικῆς θεωρίας καὶ τὸ περιοδικὸν σύστημα τῶν στοιχείων.

Ἡ ἰδέα ὅτι ἡ ὕλη δὲν δύναται νὰ διαιρεθῇ ἐπ' ἄπειρον, ἀλλὰ μόνον μέχρι ὠρισμένων συγκεκριμένων σωματίων, μὴ περαιτέρω τμητῶν καὶ διὰ τοῦτο ὀνομασθέντων ἀτόμων, ἐξεφράσθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τῶν Ἑλλήνων φιλοσόφων Δημοκρίτου καὶ Λευκίππου περὶ τὰ 580 π. Χ. ἐπὶ τῇ βάσει καθαρῶς φιλοσοφικῶν συλλογισμῶν. Πειραματικὰς ἀποδείξεις ἀπέφευγον οἱ ἀρχαῖοι Ἕλληνες, θεωροῦντες αὐτὰς οὐχὶ οὐσιώδεις διὰ τὴν γνῶσιν τῶν φυσικῶν φαινομένων, ἦτις, κατὰ τὴν γνώμην των, ἀποκτᾶται τὸ καλλίτερον διὰ συλλογισμοῦ.

Ὡς ἀπαρχὴν τῆς σημερινῆς ἀτομικῆς θεωρίας θεωροῦμεν τὴν ὑπὸ τοῦ ἄγγλου χημικοῦ Dalton τὸ ἔτος 1808 γενομένην ἀνακάλυψιν τοῦ νόμου τῶν σταθερῶν καὶ πολλαπλῶν ἀναλογιῶν τῶν χημικῶν ἐνώσεων. Ἡ χημικὴ ἀνάλυσις δεικνύει, ὅτι αἱ ἀναλογίαι καθ' ὅσας τὰ διάφορα στοιχεία εἰσέρχονται εἰς τὰς ἐνώσεις των, εἶναι πάντοτε αἱ αὐταί, εἴτε ἀπλαῖ, εἴτε πολλαπλαῖ. Εὐρίσκομεν π. χ. ὅτι πάντοτε ἐν γραμμαρίον ὕδρογόνου ἐνοῦται μετὰ 35,5 γραμμαρίων χλωρίου, ἢ ὅτι 16 γραμμάρια ὀξυγόνου ἐνοῦνται μετὰ 2 γραμμαρίων ὕδρογόνου κ. ο. κ.

Ἡ ἀπλουστερα ἐρμηνεία ἡ ὁποία θὰ ἠδύνατο νὰ δοθῇ εἰς τὸν νόμον τοῦτον, ὅστις ἀποτελεῖ τὴν βάσιν τῆς χημείας, εἶναι ὅτι ἐν γραμμαρίον ὕδρογόνου ἀντιπροσωπεύει ὠρισμένον ἀριθμὸν ἀτόμων, ἅτινα ἐνοῦνται πάντοτε μετὰ τοῦ αὐτοῦ ἀριθμοῦ ἀτόμων χλωρίου ὅστις περιέχεται εἰς τὰ 35,5 γραμμάρια αὐτοῦ.

Ἀργότερον, διὰ τῆς ἐρεῦνης τῆς συμπεριφορᾶς τῶν στοιχείων εἰς τὴν ἀέριον κατάστασιν, ἐδείχθη, ὅτι ἡ φυσικωτέρα ἐρμηνεία τῆς σταθερότητος καὶ πολλαπλότητος τῶν ἀναλογιῶν εἶναι ἡ παραδοχὴ, ὅτι ἐν ἄτομον ὕδρογόνου ἐνοῦται μεθ' ἑνὸς ἀτόμου χλωρίου, δύο δὲ ἄτομα αὐτοῦ μεθ' ἑνὸς ἀτόμου ὀξυγόνου. Ἡ ὑπόθεσις αὕτη εὗρε τὴν ἰσχυροτέραν αὐτῆς βάσιν εἰς τὴν θεωρίαν τοῦ Avogadro, καθ' ἣν ποσότης τις ἀερίων ὑπὸ τὰς αὐτὰς ἐξωτερικὰς συνθήκας πίεσεως καὶ θερμοκρασίας, περιέχει τὸν αὐτὸν

ἀριθμὸν ἀτόμων. Ἡ ὑπόθεσις τοῦ Avogadro ἠρμηνεύθη ἀργότερον διὰ τῆς κινητικῆς θεωρίας, ὡς εἶδομεν εἰς τὴν σελίδα 77, τῆς ὁποίας προϋπόθεσις εἶναι τὸ ἀδιαίρετον τῶν ἀτόμων, δηλαδή ἡ ἀτομιστικὴ κατασκευὴ τῆς ὕλης.

Μεγίστην ὠθησιν ἔλαβε ἡ ἀτομικὴ θεωρία ἀφ' ὅτου κατορθώθη νὰ ὑπολογισθῇ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων, ἅτινα περιέχει ἓν γραμμομόριον οἰουδήποτε στοιχείου, δηλαδή ὁ ὀνομαζόμενος ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt. Ὡς ἀνεπτύχθη εἰς τὴν σελίδα 88, ἐντελῶς διάφοροι μέθοδοι προσδιορισμοῦ τοῦ ἀριθμοῦ αὐτοῦ ἤγαγον εἰς τὴν αὐτὴν πάντοτε ἀριθμητικὴν τιμὴν, ἧτοι $6,06 \times 10^{23}$.

Ἐκ παραλλήλου πρὸς τὴν ἔρευναν τῶν φυσικῶν ἐπὶ τῆς συστάσεως τῆς ὕλης, οἱ χημικοί, διὰ τῆς συστηματικῆς παρατηρήσεως τῶν ιδιοτήτων τῶν στοιχείων ἀνεῦρον τὰς ἐξῆς κανονικότητας.

Κατατάσσοντες τὰ στοιχεῖα κατ' αὔξον ἀτομικὸν βάρους παρατηροῦμεν, ὅτι αἱ ιδιότητες αὐτῶν μετὰ παρέλευσιν ὀρισμένου ἀριθμοῦ στοιχείων ἐπανερχονται. Ἡ σειρά τῶν στοιχείων, ἧτις περιλαμβάνεται μεταξὺ δύο στοιχείων ὁμοίων ιδιοτήτων, ὀνομάσθη περίοδος, τὸ δὲ ἐκ τοιούτων περιόδων ἀποτελούμενον σύστημα περιοδικὸν σύστημα αὐτῶν.

Ὡς ἀπαρχὴν τοῦ περιοδικοῦ συστήματος πρέπει νὰ θεωρήσωμεν τὰς ὑπὸ τοῦ Döbereiner τὸ ἔτος 1828 ἀνακαλυφθείσας τριάδας, δηλαδή ὁμάδας ἀποτελουμένης ἐκ τριῶν στοιχείων, ὁμοιοζόντων εἰς τὰς φυσικὰς καὶ χημικὰς αὐτῶν ιδιότητας. Π. χ. ἐγένετο ἐνωρὶς ἀντιληπτόν, ὅτι αἱ ὁμάδες Li, Na, K, — Ca, Sr, Ba, — Cl, Br, J σχηματίζουν ἐνώσεις λίαν ὁμοιοζούσας μεταξὺ αὐτῶν. Τὰ ἄλατα τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν π. χ. εἶναι ἄλατα ἀποτελούμενα ἐξ ἑνὸς δισθενοῦς μετάλλου, ὁμοιάζοντα εἰς τὴν διαλυτότητα των, ἡ δὲ ὁμὰς ἀλογόνων εἶναι σύστημα μονοσθενῶν ἠλεκτροαρνητικῶν στοιχείων.

Κυρίως ὅμως, ὡς ἐπινοήσαντες τὸ περιοδικὸν σύστημα θεωροῦνται οἱ χημικοὶ L. Mayer καὶ Mendelejeff (1869), οἵτινες κατέταξαν τὰ στοιχεῖα κατ' αὔξοντα ἀτομικὸν ἀριθμὸν κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ συμπεριλαμβάνωνται εἰς κατακορύφους ὁμάδας στοιχεῖα ὁμοίων χημικῶν καὶ φυσικῶν ιδιοτήτων. Ὁ οὕτω σχηματιζόμενος πίναξ τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, (σελ. 264) ἀποτελεῖται ἐξ ἑννέα στηλῶν, ἀρχομένων ἀπὸ μιᾶς μηδενικῆς, αἵτινες περιλαμβάνουσιν ἐν ὄλῳ ἐπιτὰς περιόδους τῶν στοιχείων. Τὸ μῆκος τῶν περιόδων αὐτῶν, δηλαδή ὁ ἀριθμὸς τῶν στοιχείων, ὅστις περιλαμβάνεται εἰς ἑκάστην περίοδον, δὲν εἶναι σταθερός, ἀλλ' αὐξάνει, αὐξανόμενου τοῦ ἀτομικοῦ βάρους, κατὰ τρόπον κανονικόν. Ἐνῶ ἡ πρώτη περίοδος ἀποτελεῖται ἐκ δύο μόνον στοιχείων, τοῦ ὑδρογόνου καὶ τοῦ ἡλίου, ἡ δευτέρα καὶ τρίτη περίοδος ἀποτελοῦνται ἀπὸ ὀκτῶ στοιχείων, ἡ τετάρτη καὶ ἡ πέμπτη ἀπὸ 18 στοιχείων, ἡ δὲ ἕκτη καὶ

ἕβδομη ἀπὸ 32. Τὴν κανονικότητα αὐτὴν δυνάμεθα νὰ ἐκφράσωμεν διὰ τῆς ἐξῆς σειρᾶς ἀριθμῶν:

$$2 \cdot 1^2 = 2 \quad 2 \cdot 3^2 = 18$$

$$2 \cdot 2^2 = 8 \quad 2 \cdot 4^2 = 32$$

Ὅταν ὀμιλῶμεν περὶ μιᾶς περιόδου, ἐννοοῦμεν, ὅτι αἱ χημικαὶ καὶ φυσικαὶ ιδιότητες ἐνὸς στοιχείου ἐπανερχονται μετὰ πάροδον ὀρισμένου ἀριθμοῦ στοιχείων. Π. χ. τὸ λίθιον εἶναι μέταλλον λίαν δραστικόν, ἐνούμενον ἀπ' εὐθείας μετὰ τοῦ ὕδατος, ὀξυγόνου, χλωρίου κ.τ.λ. Αἱ μεταλλικαὶ αὐταὶ ιδιότητες ἐξαφανίζονται, ἐφ' ὅσον βαίνομεν ἐπὶ τῆς πρώτης περιόδου ἀπ' αὐτοῦ διὰ τῶν στοιχείων Be, B, C, κτλ. πρὸς τὸ F καὶ Ne, ἵνα ἐμφανισθῶσιν ἐκ νέου εἰς τὸ ἀμέσως μετὰ τὸ Ne ἀκολουθοῦν στοιχεῖον δηλ. τὸ Na, τὸ ὁποῖον ὁμοιάζει εἰς ὅλας τὰς μεταλλικὰς ιδιότητας μετὰ τοῦ λιθίου.

Ἡ κατανομὴ τῶν στοιχείων εἰς τὰς ὀκτῶ στήλας εἶναι ἡ ἐξῆς:

Ἡ μηδενικὴ στήλη περιέχει τὰ ἀέρια He, Ne, Ar, Kr, X, Rn, τῶν ὁποίων τὸ χημικὸν σθένος εἶναι 0. Ταῦτα δὲν δεικνύουσι οὐδεμίαν τάσιν νὰ σχηματίζωσι χημικὰς ἐνώσεις, δι' ὅ καὶ ὀνομάσθησαν εὐγενῆ ἀέρια. Ἡ μετ' αὐτὴν ἀκολουθοῦσα πρώτη στήλη περιέχει τὸ ὕδρογόνον καὶ τὰ ἀλκαλικά μέταλλα Li, Na, K, Rb, Cs, ἅτινα εἶναι λίαν ἠλεκτροθετικά καὶ μονοσθενῆ. Εἰς τὴν αὐτὴν ὅμως στήλην πρέπει νὰ συμπεριληφθῶσι καὶ τὰ μέταλλα Cu, Ag, Au, ἅτινα δὲν ὁμοιάζουσι μὲν ἀπολύτως μετὰ τῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων, ἀλλ' εἶναι καὶ αὐτά, εἰς μίαν τῶν βαθμίδων τοῦ σθένους των, μονοσθενῆ καὶ ἀποτελοῦν ἰδιαίτερον μικρὰν ὁμάδα μεταξὺ αὐτῶν. Ἡ παρεμβολὴ τῶν τριῶν στοιχείων ἀρχεται ἀπὸ τῆς τετάρτης περιόδου καὶ ὀφείλεται εἰς τὸ μεγαλιέτερον μῆκος αὐτῆς. Εἰς ἑκάστην συνεπῶς τῶν στηλῶν ἔχομεν νὰ διακρίνωμεν τὰς ὁμάδας α καὶ β.

Ἡ δευτέρα στήλη περιλαμβάνει εἰς τὴν ὁμάδα α τὰ δισθενῆ μέταλλα Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, εἰς δὲ τὴν ὁμάδα β τὰ μέταλλα Zn, Cd, Hg, ἅτινα εἶναι ἐξ ἴσου δισθενῆ. Αἱ ὁμοιότητες μεταξὺ τῶν μετάλλων τῆς αὐτῆς ὁμάδος εἶναι μεγάλαι, ὀλιγώτερον δὲ μεταξὺ τῶν στοιχείων δύο διαφόρων ὁμάδων. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον, προχωροῦντες εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ, συναντῶμεν στοιχεῖα τῶν ὁποίων τὸ σθένος αὐξάνει, μέχρις ὅτου φθάσωμεν εἰς τὴν τετάρτην στήλην τὴν περιέχουσαν τὰ στοιχεῖα C, Si, Ge, Sn, Pb κτλ. Ἀπὸ τῆς στήλης αὐτῆς ἀποχωρίζονται τὰ σθένη τῶν στοιχείων ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον καὶ ὕδρογόνον, δηλαδή τὰ ἀκολουθοῦντα στοιχεῖα διαφέρουσιν ὡς πρὸς τὴν ἱκανότητα νὰ συγκρατῶσιν ἀρνητικὰ καὶ θετικὰ στοιχεῖα. Καὶ τὸ μὲν σθένος ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον, ὀνομαζόμενον καὶ ἀρνητικὸν σθένος, βαίνει περαιτέρω αὐξανόμενον, τὸ δὲ σθένος ὡς πρὸς τὸ ὕδρογόνον, ἀποκα-

λούμενον θεικόν σθένος, ελαττούται. Ούτω τὰ στοιχεῖα τῆς πέμπτης στήλης τοῦ περιοδικοῦ συστήματος N, As, Sb, κ.τ.λ. εἶναι τρισθενῆ μὲν ὡς πρὸς τὸ ὑδρογόνον, ὡς δεικνύουν αἱ ἐνώσεις NH_3 , AsH_3 , SbH_3 κτλ. πεντασθενῆ ὅμως ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον, ὡς δεικνύουν αἱ ἐνώσεις N_2O_5 , As_2O_5 κτλ. Ἡ κανονικότης αὕτη ἐξακολουθεῖ μέχρι τῆς ὁμάδος α τῆς ἐβδόμης στήλης τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, δηλαδὴ τῆς ὁμάδος τῶν ἀλογόνων, ἅτινα εἶναι μονοσθενῆ μὲν ὡς πρὸς τὸ ὑδρογόνον (HCl), ἑπτασθενῆ δὲ ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον, ὡς δεικνύουν τὰ ὀξειδία Cl_2O_7 κτλ.

Ὁ Abegg συνώψισεν τὰς κανονικότητας ταύτας εἰς τὸν κατ' αὐτὸν ὀνομασθέντα κανόνα, καθ' ὃν τὸ ἄθροισμα τῶν δύο σθενῶν (τοῦ σθένους ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον καὶ τοῦ σθένους ὡς πρὸς τὸ ὑδρογόνον, δηλαδὴ τοῦ ἠλεκτροθετικοῦ καὶ τοῦ ἠλεκτροαρνητικοῦ σθένους) τῶν στοιχείων ἀπὸ τῆς 4^{ης} στήλης ἰσοῦται πάντοτε μὲ 8. Αὐξανόμενον λοιπὸν τοῦ σθένους ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον ἐλαττούται τὸ σθένος ὡς πρὸς τὸ ὑδρογόνον καὶ τὰνάπαλιν. Τῆς κανονικότητος ταύτης δὲν διαφεύγει οὔτε καὶ ἡ ὀγδὴ στήλη, τῆς ὁποίας τὸ σθένος ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον δύναται νὰ φθάσῃ μέχρις ὀκτώ (OsO_4), ἐνῶ τὸ σθένος ὡς πρὸς τὸ ὑδρογόνον, ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὸν κανόνα, εἶναι μηδέν. Ἡ μηδενικὴ ὁμάς δὲν συμπεριλαμβάνεται εἰς τὸν κανόνα, ἀφ' οὗ τὰ στοιχεῖα αὐτῆς στεροῦνται πάσης χημικῆς συγγενείας. Ἡ περιοδικότης ὅμως τοῦ σθένους τῶν στοιχείων ἐκδηλοῦται, εἰς τὸ ὅτι μετὰ τὰ ὀκτασθενῆ στοιχεῖα τῆς ὀγδῆς στήλης δὲν ἀκολουθεῖ στοιχεῖον ἐνεασθενές, ἀλλ' εὐγενές ἀέριον μὲ τὸ σθένος μηδέν, ἀπὸ τοῦ ὁποίου ἀρχεται νέα σειρά στοιχείων μὲ αὐξάνον σθένος ἀπὸ μηδέν μέχρις ὀκτώ.

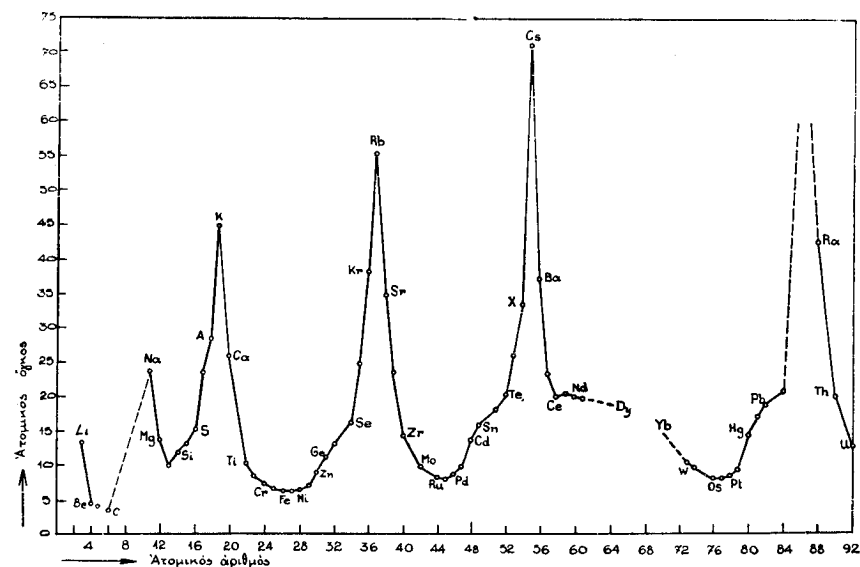
Ἐκτὸς τῆς περιοδικότητος τοῦ σθένους, τὰ στοιχεῖα ἐμφανίζουσι περιοδικότητα καὶ εἰς τὰς ἀκολουθούς φυσικὰς σταθεράς. Κατατάσσοντες τοὺς ἀτομικοὺς ὄγκους τῶν στοιχείων ἐν στερεᾷ καταστάσει, ὡς ἐξάρτησιν τοῦ ἀτομικοῦ αὐτῶν ἀριθμοῦ (βλέπε κατωτέρω), παρατηροῦμεν, ὅτι ἐμφανίζονται ὅπως δεικνύει ἡ εἰκὼν 67, μέγιστα καὶ ἐλάχιστα. Οἱ ἀτομικοὶ ὄγκοι δὲν αὐξάνουν κανονικῶς αὐξανόμενον τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ, ἀλλ' ἐμφανίζουσι περιόδους κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε μετὰ πάροδον ὀρισμένου ἀριθμοῦ στοιχείων νὰ συναντῶμεν στοιχεῖον τοῦ ὁποίου ὁ ἀτομικὸς ὄγκος νὰ εἶναι περίπου ὁ αὐτὸς μὲ τὸν ἀτομικὸν ὄγκον τοῦ στοιχείου τῆς ἀφετηρίας μας.

Εἰς τὴν καμπύλην τῶν ἀτομικῶν ὄγκων διακρίνομεν ἐν ὄλῳ ἕξ μέγιστα, κατεχόμενα, ἄνευ ἐξαίρεσεως, ὑπὸ τῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων. Τὸ στοιχεῖον, ὅπερ κατέχει τὸ ἕκτον μέγιστον δὲν ἔχει εἰσέτι ἀνακαλυφθῆ, ἀλλὰ θὰ ἀνήκῃ ἀσφαλῶς εἰς τὴν σειρὰν τῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων.

Τὸ ὕψος τῶν μεγίστων δὲν εἶναι τὸ αὐτό, ἀλλὰ βαίνει αὐξανόμενον ἀπὸ τοῦ λιθίου πρὸς τὸ καίσιον. Τὰ ἐλάχιστα τῶν καμπυλῶν καταλαμ-

βάνονται ὑπὸ στοιχείων τῶν βαρέων μετάλλων τῆς ὀγδῆς στήλης τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, ὡς εἶναι τὸ Fe, Co, Ni κ.τ.λ. ἐὰν ἀποβλέψῃ τις ἀπὸ τὰ δύο πρῶτα ἐλάχιστα, ἅτινα περιέχουσι τὰ στοιχεῖα τῆς τετάρτης στήλης. Εἶναι προφανές, ὅτι τὰ στοιχεῖα τὰ ὁποῖα εἰς συνήθη κατάστασιν εἶναι ἀέρια δὲν δύναται νὰ συμπεριληφθῶσιν εἰς τὰς καμπύλας αὐτάς, διότι ὁ ἀτομικὸς ὄγκος ὄλων τῶν ἀερίων εἶναι ὁ αὐτὸς, ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ κανόνος τοῦ Avogadro (βλ. σελ. 79).

Τὸ γεγονός, ὅτι τὰ ἀλκαλικά μέταλλα ἔχουσι τὸν μέγιστον ὄγκον, ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ ἄλλα μέταλλα, ἐρμηνεύεται ὑπὸ τῆς διατάξεως τῶν



Σχ. 67.

ἠλεκτρονίων ἐντὸς τῶν ἀτόμων, ὡς θὰ ἴδωμεν εἰς τὴν παράγραφον τῆς ἀτομικῆς θεωρίας τοῦ Bohr.

Ἐτέρα περιοδικότης ἐμφανίζεται καὶ εἰς τὰ γραμμικὰ φάσματα τῶν στοιχείων. Ἡ πολλαπλότης τῶν γραμμῶν τὰς ὁποίας ἐκπέμπουν τὰ στοιχεῖα εἰς κατάστασιν διεγέρσεως (βλ. θεωρίαν Sommerfeld), ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θέσιν τοῦ στοιχείου εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα. Καὶ τὰ μὲν στοιχεῖα τῆς πρώτης στήλης ἐμφανίζουσι ὡς μέγιστην πολλαπλότητα διπλᾶς γραμμᾶς, τὰ στοιχεῖα τῆς δευτέρας στήλης τριπλᾶς, τῆς τετάρτης πενταπλᾶς καὶ οὔτω καθ' ἑξῆς μέχρι τῆς ἐβδόμης στήλης, ἥτις δεικνύει τὸ μέγιστον τῆς πολλαπλότητος, τοῦτέστιν ὀκταπλᾶς γραμμᾶς. Μετ' αὐτὴν ἡ πολλαπλότης ἐλαττούται καὶ πάλιν ἀπὸ τῆς ὀγδῆς στήλης μέχρι τῆς πρώτης.

Τὸ περιοδικὸν σύστημα τῶν χημικῶν στοιχείων (1937)

$$\ominus = 5,5 \cdot 10^{-4} \quad (+) = 1,0072$$

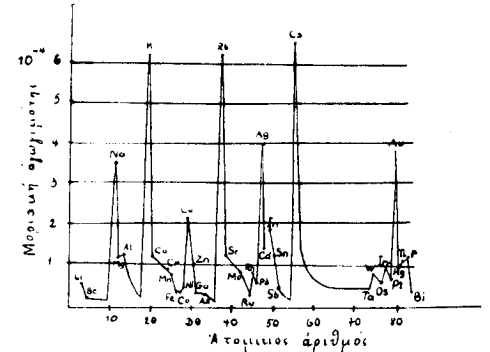
Περίοδος	Στῆλη I a	Στῆλη I b	Στῆλη II a	Στῆλη II b	Στῆλη III a	Στῆλη III b	Στῆλη IV a	Στῆλη IV b	Στῆλη V a	Στῆλη V b	Στῆλη VI a	Στῆλη VI b	Στῆλη VII a	Στῆλη VII b	Στῆλη VIII	Στῆλη O	
I	1 H 1,0078															2 He 4,002	
II	3 Li 6,940		4 Be 9,02		5 B 10,82		6 C 12,01		7 N 14,008		8 O 16,0000		9 F 19,000			10 Ne 20,183	
III	11 Na 22,997		12 Mg 24,32		13 Al 26,97		14 Si 28,06		15 P 31,02		16 S 32,06		17 Cl 35,457			18 Ar 39,944	
IV	19 K 39,096	29 Cu 63,57	20 Ca 40,08	30 Zn 65,38	21 Sc 45,10	31 Ga 69,72	22 Ti 47,90	32 Ge 72,60	23 V 50,95	33 As 74,91	24 Cr 52,01	34 Se 78,95	25 Mn 54,93	35 Br 79,916	26 Fe 55,84	28 Ni 58,69	
V	37 Rb 85,48	47 Ag 107,880	38 Sr 87,63	48 Cd 112,41	39 Y 88,92	49 In 114,76	40 Zr 91,22	50 Sn 118,70	41 Nb 92,91	51 Sb 121,76	42 Mo 96,0	52 Te 127,61	43 Ma	53 J 126,92	44 Ru 101,7	45 Rh 106,7	46 Pd
VI	55 Cs 132,91	79 Au 197,2	56 Ba 137,36	80 Hg 200,61	57 ως 71 Σπάνια γαϊά*	81 Tl 204,39	72 Hf 178,6	82 Pb 207,21	73 Ta 180,88	83 Bi 209,00	74 W 184,0	84 Po	75 Re 186,31	85 —	76 Os 191,5	77 Ir 193,1	78 Pt 195,23
VII	87 —		88 Ra 226,05		89 Ac		90 Th 232,12		91 Pa 231		92 U 238,07						86 Rn 222
VI	57 La 138,92	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 —	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,26	69 Tm 168,9	70 Yb 173,04	71 Lu 175,0		

* Σπάνια γαϊά

Ἡ ηλεκτρικὴ ἀγωγιμότης τῶν ἀλάτων ἐμφανίζει ἐπίσης περιοδικότητα, ὅπως ἐμφαίνεται ἐκ τῶν καμπυλῶν τοῦ σχήμ. 68. Τὰ μέγιστα τῆς ἀγωγιμότητος κατέχουσι καὶ πάλιν τὰ ἀλκαλικά μέταλλα, τὰ δὲ ἐλάχιστα τὰ βαρῆα μέταλλα.

Τὸ σημεῖον τῆς τήξεως καὶ τὸ σημεῖον ζέσεως τῶν στοιχείων ἐμφανίζουν ἐπίσης περιοδικότητά τινα.

Ἐν τούτοις ἡ κατάταξις τῶν στοιχείων κατ' αὔξον ἀτομικὸν βάρους ἐμφανίζει ἀνωμαλίας τινὰς καὶ δὴ εἰς τρεῖς θέσεις τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Τὸ ἀργὸν ἔχει ἀτομικὸν βάρους 39,944, τὸ δὲ ἀκολουθοῦν Κ τὸ ἀτομικὸν βάρους 39,096. Συνεπῶς, ἀκολουθοῦντες τὴν ἀρχὴν τῆς κατατάξεως τῶν στοιχείων κατ' αὔξον ἀτομικὸν βάρους, θὰ ἔπρεπε νὰ καταχωρήσωμεν τὸ κάλιον εἰς τὴν μηδενικὴν στήλην τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, δηλαδὴ εἰς τὴν στήλην τῶν εὐγενῶν ἀερίων, τὸ δὲ ἀργὸν εἰς τὴν πρώτην στήλην τῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων. Τοῦτο ὅμως θὰ εὐρίσκετο ἐν προφανεί ἀντιθέσει πρὸς τὰς χημικὰς ιδιότητας τῶν στοιχείων αὐτῶν, διότι τὸ κάλιον ἀνήκει ἀσφαλῶς εἰς τὴν ὁμάδα τῶν ἀλκαλίων καὶ τὸ ἀργὸν εἰς τὴν ὁμάδα τῶν εὐγενῶν ἀερίων. Τὸ αὐτὸ παρουσιάζεται εἰς τὰς θέσεις τῶν στοιχείων Te-J καὶ Co-Ni.



Σχ. 68.

Ἀρχικῶς ἐνομίζετο, ὅτι αἱ ἀνωμαλίες αὗται προήρχοντο ἐκ πειραματικῶν λαθῶν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀτομικοῦ βάρους τῶν στοιχείων. Ἐν τούτοις ὅμως ἀκριβεῖς προσδιορισμοὶ ἐπεβεβαίωσαν τὴν ὀρθότητα τῆς τιμῆς τῶν ἀτομικῶν βαρῶν, ὥστε ἡ ἀσυμφωνία παρέμεινεν ἐπὶ πολλὰ ἔτη, μέχρι τῆς ὑπὸ τοῦ Moseley (1913) γενομένης ἀνακαλύψεως τῶν φασμάτων τῶν στοιχείων δι' ἀκτίνων Röntgen.

Ὁ Moseley παρατήρησεν, ὅτι ἐὰν χρησιμοποιήσωμεν τὰ στοιχεῖα ὡς ἀντικαθόδον εἰς τοὺς σωληνας ἀκτίνων Röntgen, τότε τὰ στοιχεῖα γίνονται δευτερογενῆς πηγὴ ἐκπομπῆς σκληρῶν ἀκτίνων, τῶν ὁποίων τὸ μήκος κύματος εἶναι λιαν χαρακτηριστικὸν δι' αὐτά. Ἡ συχνότης τοῦ μήκους κύματος εὐρέθῃ νὰ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸ τετράγωνον τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ τοῦ στοιχείου κατὰ τὸν τύπον:

$$\nu = 2,47 \cdot 10^{15} (Z-1)^2 \quad (185)$$

Ἄτομικὸν δὲ ἀριθμὸν Z θὰ ὀνομάσωμεν τὸν ἀριθμὸν τὸν ὁποῖον καταλαμβάνει ἕκαστον στοιχεῖον εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα, ὅταν ἡ κατάταξις γίνῃ οὐχὶ συμφώνως πρὸς τὸ ἀτομικὸν βάρους, ἀλλὰ συμφώνως πρὸς τὰς χημικὰς του ιδιότητας.

Ὁ Moseley εὗρεν οὕτω εἰς τὴν συχνότητα μίαν ιδιότητα τῶν στοιχείων, ἣτις δὲν ὑπόκειται εἰς περιοδικότητά τινα, ἀλλὰ μεταβάλλεται κανονικῶς καὶ δὴ ἀξάνει ἀξανομένου τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ.

Οὕτω ἐδόθη τὸ πρῶτον ἡ ὄψις πρὸς κατάταξιν τῶν στοιχείων συμφώνως πρὸς μίαν νέαν ἀρχήν, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἐξηφάνισε τὰς προαναφερθείσας ἀνωμαλίας εἰς τὰς τρεῖς θέσεις τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Διότι ἡ συχνότης ν τῶν ἀκτίνων Röntgen τοῦ T_e εἶναι μικροτέρα τῆς συχνότητος τοῦ J_2 , πρᾶγμα τὸ ὁποῖον τοποθετεῖ τὸ T_e , κατὰ τὸν τύπον (185), πρὸ τοῦ J_2 ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὰς χημικὰς αὐτοῦ ιδιότητας καὶ ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν σειρὰν τῶν ἀτομικῶν βαρῶν. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ μετὰ τὰ ζεύγη $Co-Ni$, $K-Ar$.

Ἡ ἐξήγησις τῆς καλλιτέρας προσαρμογῆς τῶν ιδιοτήτων τῶν στοιχείων πρὸς τὸν ἀτομικὸν ἀριθμὸν ἐδόθη διὰ τῆς ἀνακάλυψως τῶν ἰσοτόπων, δι' ἧς ἀπεδείχθη, ὅτι τὸ ὑπὸ τῶν χημικῶν προσδιοριζόμενον ἀτομικὸν βάρους τῶν στοιχείων ἀποτελεῖ τυχαίαν σταθεράν, ἣτις δὲν ἔχει ἄμεσον συνάφειαν μὲ τὴν ἐσωτερικὴν κατασκευὴν τοῦ ἀτόμου, διότι τὰ στοιχεῖα εἶναι μίγματα στοιχείων τῶν αὐτῶν μὲν χημικῶν ιδιοτήτων, διαφόρου ὅμως ἀτομικοῦ βάρους.

§ 2. Περὶ ραδιενεργίας καὶ ἰσοτόπων.

Τὸ ἔτος 1898 ὁ γάλλος Becquerel παρατήρησε φαινόμενόν τι τὸ ὁποῖον ἐπέπρωτο, ὄχι μόνον νὰ ἐρμηνεύσῃ τὰς παρατηρουμένας ἀνωμαλίας τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, ἀλλὰ καὶ νὰ δώσῃ νέαν ἀπροσδόκητον ὄψιν εἰς τὴν ἀτομικὴν θεωρίαν τῆς ὕλης. Ὁ Becquerel ἐξηκρίβωσε, ὅτι οὐσίαι τινές, προερχόμεναι ἐκ τοῦ ὄρυκτοῦ πηλοπυριτίου, ἔχουσι τὴν ιδιότητα νὰ ἐκπέμπωσιν ἀκτινοβολίαν τινά, ἣτις διεγείρει τὰ σώματα πρὸς φθορισμόν, ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς φωτογραφικῆς πλακῶς καὶ ἐξιονίζει τὴν ἀτμόσφαιραν δηλ. μετατρέπει αὐτὴν εἰς καλὸν ἀγωγὸν τῆς ἠλεκτρικῆς. Περιελκιδόντες ποσότητά τινα τοῦ ὄρυκτοῦ αὐτοῦ ἐντὸς μολυβδίνης σφαιρας, ὁπότε ἡ ἐκπεμπομένη ἀκτινοβολία ἀπορροφᾶται ὑπὸ τῶν τοιχωμάτων αὐτῆς, παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ σφαῖρα θερμαίνεται ἐκλυομένου σημαντικοῦ ποσοῦ θερμότητος.

Τὸ φαινόμενον ἀκριβῶς τοῦτο ἐπροκάλεσε ἀναστάτῳσιν εἰς τὸν ἐπιστημονικὸν κόσμον τῆς ἐποχῆς ἐκείνης, διότι ἐφαίνετο ὡς ἐὰν εἶχεν εὑρεθῆ ἀστείρευτός τις πηγὴ ἐνεργείας, ἡ ὁποία ἀπέδιδε θερμότητα ἄνευ

ἄλλης φαινομενικῆς μεταβολῆς τῆς ὕλης. Τὰ περιγραφέντα φαινόμενα ὀνομάσθησαν φαινόμενα ῥαδιενεργείας αἱ δὲ οὐσίαι ἢ μᾶλλον τὰ στοιχεῖα, ἅτινα ἔχουν τὴν ιδιότητα αὐτὴν ῥαδιενεργὰ στοιχεῖα.

Μετὰ τὸν Becquerel οἱ γάλλοι χημικοὶ M' καὶ M^{m} Curie κατώρθωσαν ν' ἀποχωρίσωσιν ἀπὸ τὸν πηλοπυριτίου δύο ῥαδιενεργὰ στοιχεῖα τὰ ὁποῖα ὀνόμασαν πολώνιον καὶ ῥάδιον καὶ τῶν ὁποίων ἡ ἐνέργεια ὑπερέβαινε κατὰ πολὺ τὴν τοῦ οὐρανίου. Καὶ τὸ μὲν ῥάδιον ἀνήκει, συμφώνως πρὸς τὰς χημικὰς του ιδιότητας, εἰς τὴν ὁμάδα τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν, τὸ δὲ πολώνιον εἰς τὴν VI στήλην τοῦ περιοδικοῦ συστήματος.

Ἡ περαιτέρω ἔρευνα τῆς φύσεως τῆς ἐκ τῶν ῥαδιενεργῶν στοιχείων ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας ἔδειξεν, ὅτι αὕτη εἶναι σύνθετος καὶ ὅτι συνίσταται ἐκ τριῶν εἰδῶν ἀκτίνων, αἵτινες ὀνομάσθησαν ἀκτίνες α , β , γ . Καὶ αἱ μὲν ἀκτίνες α ἀπεδείχθησαν, ὅτι εἶναι διπλῶς πεφορτισμένα ἄτομα ἡλίου, δηλαδὴ ἰόντα ἡλίου He^{++} , αἱ ἀκτίνες β ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια, δηλαδὴ καθοδικαὶ ἀκτίνες, αἱ δὲ ἀκτίνες γ ἠλεκτρομαγνητικαὶ κυμάνσεις, ὁμοιάζουσαι τελείως πρὸς τὰς ἀκτίνες Röntgen ἀπὸ τὰς ὁποίας διαφέρουσι μόνον κατὰ τὸ μῆκος κύματος αὐτῶν. Αἱ ἀκτίνες γ ἔχουν πολὺ μικρὸν μῆκος κύματος καὶ διὰ τοῦτο εἶναι πολὺ διαπεραστικά.

Ἡ ἀνίχνευσις τῆς φύσεως τῶν ἀκτίνων α καὶ β ἐγένετο διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ εἰδικοῦ φορτίου, δηλαδὴ τοῦ λόγου τοῦ φορτίου πρὸς τὴν μάζαν αὐτῶν, $\frac{e}{m}$. Αἱ ἀκτίνες α ἀποδεικνύονται, ὅτι ἔχουσι μάζαν 4 καὶ

φορτίον 2, αἱ δὲ ἀκτίνες β ὅτι ἔχουσι τὸ αὐτὸ φορτίον τὸ ὁποῖον φέρουσιν αἱ καθοδικαὶ ἀκτίνες. Τέλος αἱ ἀκτίνες γ δὲν ὑφίστανται οὐδεμίαν ἀπόκλισιν εἰς τὸ ἠλεκτρομαγνητικὸν πεδίου, καὶ ἀποδεικνύονται οὕτω ὡς ἠλεκτρομαγνητικὴ κύμανσις καὶ οὐχὶ ὡς ὕλικὰ σωμάτια.

Δεύτερον χαρακτηριστικὸν φαινόμενον τῆς ῥαδιενεργείας εἶναι ἡ ἰκανότης τῶν ῥαδιενεργῶν στοιχείων νὰ ἐξιονίζουν τὴν ἀτμόσφαιραν. Ἡ ἰκανότης αὕτη βαίνει συνεχῶς ἐλαττωμένη κατὰ τὸν νόμον τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων, ὡς ἀνεπτύχθη εἰς τὸ κεφάλαιον τῶν ταχυτήτων τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων. Ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς ἐλαττοῦται ἡ ῥαδιενέργεια στοιχείου τινός, χρησιμεύει πρὸς χαρακτηρισμὸν καὶ ἀνίχνευσιν αὐτοῦ. Συνηθέστερον χρησιμοποιεῖται ὁ χρόνος τοῦ ὑποδιπλασιασμοῦ τῆς ἐνεργότητος τοῦ στοιχείου, δηλαδὴ ὁ χρόνος, ὅστις πρέπει νὰ παρέλθῃ ἵνα ἡ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας κατέλθῃ εἰς τὸ ἡμισυ τῆς ἀρχικῆς τιμῆς. Ὁ χρόνος οὗτος, ὀνομαζόμενος καὶ χρόνος ἡμιπεριόδου, κυμαίνεται μετὰξὺ εὐρυτάτων ὁρίων διὰ τὰ διάφορα ῥαδιενεργὰ στοιχεῖα. Π.χ. διὰ μὲν τὸ οὐράνιον ἀνέρχεται εἰς $4,5 \cdot 10^9$ ἔτη, διὰ δὲ τὸ RaC' $1,5 \cdot 10^{-8}$ δευτερόλεπτα. Ἀκόμη μικροτέραν ἡμιπερίοδον συναντῶ-

μεν εἰς τὸ ῥαδιενεργὸν στοιχεῖον ThC' τοῦ ὁποίου ἡ διάρκεια ζωῆς ἀνέρχεται μόλις εἰς 10^{-11} τοῦ δευτερολέπτου.

Παρατηρεῖται, ὅτι τὸ βραχύβιον ἢ μακρόβιον στοιχείου τινὸς εὐρίσκειται εἰς ἀντίστροφον σχέσιν πρὸς τὴν ἔντασιν τῆς ῥαδιενεργείας του, δηλαδή ὅσον ἐντονωτέρα εἶναι ἡ ὑπὸ τοῦ στοιχείου ἐκπεμπομένη ἀκτινοβολία τόσο βραχυβιώτερον εἶναι τὸ στοιχεῖον.

Διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἡμιπεριόδου ἀνεκαλύφθησαν μέχρι σήμερον περὶ τὰ 40 στοιχεῖα, ἔχοντα τὴν ιδιότητα νὰ ἀκτινοβολοῦν, μεταξὺ τῶν ὁποίων κατέχουσι ἐνδιαφέρουσαν θέσιν τὸ κάλιον καὶ ῥουβίδιον.

Ἐτέρα χαρακτηριστικὴ σταθερὰ τῶν ῥαδιενεργῶν στοιχείων εἶναι καὶ ἡ σκληρότης ἢ διαπερατότης τῶν ἐκπεμπομένων ἀκτίνων β. Ταύτην μετρώμεν διὰ τοῦ πάχους μεταλλικῶν φύλλων ἢ καὶ ἄλλης ὕλης, ἥτις εἶναι ἱκανὴ νὰ ἐλαττώσῃ τὴν ἔντασιν της μέχρις ὀρισμένης τιμῆς. Συνήθως ἀναφέρονται τὰ πάχη, ἅτινα εἶναι ἱκανὰ νὰ ἐλαττώσουν τὴν ἔντασιν τῆς ἀκτινοβολίας μέχρι τοῦ ἡμίσεος τῆς ἀρχικῆς της τιμῆς.

Τέλος ὁ τρόπος τῆς μεταστοιχειώσεως, δηλαδή ἡ φύσις τῶν ἐκπεμπομένων ἀκτίνων (ἐὰν πρόκειται περὶ ἀκτίνων α ἢ περὶ ἀκτίνων β) εἶναι ἕξ ἴσου χαρακτηριστικὸς δι' ἕκαστον στοιχεῖον καὶ οὐδέποτε ἀλλάζει κατεύθυνσιν.

Ὡς ἀνωτέρω ἀνεφέρθη, χαρακτηριστικὸν τῆς ἐκπομπῆς τῶν ἰόντων τοῦ ἡλίου εἶναι ὄχι μόνον ἡ ἔντασις των, ἀλλὰ καὶ τὸ μέγιστον μῆκος μέχρι τοῦ ὁποίου ταῦτα δύνανται νὰ φθάσωσι, διασχίζοντα τὴν ἀτμόσφαιραν ὑπὸ ὀρισμένην πίεσιν καὶ ταυτόχρονον ἔξιοντισμὸν αὐτῆς. Ἡ ἱκανότης αὐτῶν πρὸς ἔξιοντισμὸν τῆς ἀτμοσφαιρας δὲν ἐλαττοῦται καθ' ἓνα οἰονδήποτε νόμον ἀποστάσεως, ἐφ' ὅσον ἀπομακρυνόμεθα τοῦ παρασκευάσματος, ἀλλὰ σταματᾷ λίαν ἀποτόμως εἰς ἀπόστασιν τινα ἀπὸ τῆς ῥαδιενεργοῦ πηγῆς. Ἡ ἀπόστασις αὕτη εἶναι ἕξ ἴσου χαρακτηριστικὴ διὰ τὴν φύσιν τοῦ ῥαδιενεργοῦ στοιχείου, ὡς καὶ ὁ ἀναφερόμενος χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τῆς ῥαδιενεργείας αὐτοῦ. Τὸ μῆκος τοῦτο, ὀνομαζόμενον ἐμβέλεια, κυμαίνεται ἀπὸ στοιχείου εἰς στοιχεῖον μεταξὺ ὀλίγων χιλιοστῶν καὶ μερικῶν ἑκατοστῶν τοῦ μέτρου. Τὸ ῥάδιον π. χ. μεταστοιχειούμενον ἐκπέμπει ἀκτῖνας α με ἐμβέλειαν 4,75 ἑκατοστῶν, ἐνῶ τὸ οὐράνιον παρουσιάζει τὴν ἐμβέλειαν 2,5 ἑκατοστῶν. Ἡ ἐμβέλεια εἶναι ἀκριβῶς ἀνάλογος πρὸς τὴν ταχύτητα, μεθ' ἧς τὰ ἰόντα τοῦ ἡλίου ἐκτοξεύονται ἀπὸ τοὺς ῥαδιενεργοὺς πυρῆνας. Ὅσον μεγαλειότερα ἡ ταχύτης αὐτῶν, δηλαδή ἡ κινητικὴ των ἐνέργεια, τόσο μεγαλειότερον τὸ μέγιστον μῆκος μέχρι τοῦ ὁποίου δύνανται νὰ φθάσωσιν ἔξιοντίζοντα τὴν ἀτμόσφαιραν.

Ἡ ἐμβέλεια ἀνιχνεύεται, προκείμενου περὶ μιᾶς καθαρᾶς α ἀκτινοβολίας, διὰ προσδιορισμοῦ τῆς ἀποστάσεως μέχρι τῆς ὁποίας ἐκφορτίζεται ἡλεκτρομέτρὸν τι ἀπὸ τοῦ στοιχείου. Ἐτερος τρόπος προσδιορισμοῦ τοῦ

μῆκους τῶν ἀκτίνων α εἶναι καὶ ὁ διὰ τοῦ θαλάμου τοῦ Wilson. Ὁτός συνίσταται ἕξ ἑνὸς θαλάμου περιέχοντος ὕδρατμοὺς εἰς ὑπέροχρον κατὰστασιν. Μόλις διὰ τοῦ χώρου τούτου διέλθωσιν ἀκτῖνες α, ἔξιοντίζουσαι τὴν ἀτμόσφαιραν καὶ σχηματίζουσαι διὰ κρούσεων τῶν ταχυτάτων ἰόντων τοῦ ἡλίου (ἡ ταχύτης των ἀνέρχεται εἰς $1,92 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$) μετὰ τῶν

μορίων τοῦ ἀέρος ἐλεύθερα θετικὰ καὶ ἀρνητικὰ φορτία, ἐπέρχεται συμπύκνωσις τῶν ὕδρατμῶν ἐπὶ τῶν ἰόντων (ἐφυδάτωσις ἰόντων). Ἡ φωτογραφία δύναται κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν νὰ συλλάβῃ τὴν τροχίαν ἐνὸς ἑκάστου τῶν διὰ τοῦ χώρου διερχομένων ἰόντων τοῦ ἡλίου, ὑπὸ μορφῆν τῆς ὑδατίνης διαδρομῆς.

Εἰς τὸ ἐρώτημα, πόθεν προέρχεται τὸ κολοσσαῖον ποσὸν τῆς ἐνεργείας, ὅπερ ἐμφανίζεται διὰ τῆς ἀκτινοβολίας τῶν ῥαδιενεργῶν στοιχείων (ἕκαστον γραμμάριον ῥαδίου ἀκτινοβολεῖ ἐνέργειαν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς 132 μεγ. θερ. καθ' ὥραν) ἔδωσαν ἀπάντησιν οἱ Rutherford καὶ Soddy τὸ ἔτος 1902 διὰ τῆς θεωρίας τῆς ἀτομικῆς ἀποσυνθέσεως, συνοψίσαντες καὶ ἐρμηνεύσαντες ὅλα τὰ ἀναφερόμενα φαινόμενα. Ἡ θεωρία αὕτη ἀποτελεῖ μίαν νέαν κατεύθυνσιν εἰς τὴν ἀντίληψιν τῆς συστάσεως τῆς ὕλης, διότι ἰσχυρίζεται, ὅτι τὸ μέχρι τοῦδε θεωρούμενον ἀδιαίρετον ἄτομον δύναται νὰ διαιρεθῇ καὶ ὅτι ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀπλούστερα συστατικά, εἰς τὰ ὁποῖα ὑπὸ ὀρισμένης συνθήκας ἀποσυντίθεται. Ἡ ἀποσύνθεσις αὕτη λαμβάνει χώραν ἀφ' ἑαυτῆς εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ῥαδιενεργῶν στοιχείων. Ἡ ἐμφανιζομένη ἐνέργεια δὲν δημιουργεῖται ἐκ τοῦ μηδενός, ἀλλὰ ἐμπεριέχεται εἰς αὐτὸ τοῦτο τὸ στοιχεῖον ἐμφανιζομένη κατὰ τὴν ἀποσύνθεσίν του. Ἡ ἀποσύνθεσις τοῦ ἀτόμου συνοδεύεται ὑπὸ μεταστοιχειώσεως αὐτοῦ, δηλαδή μετέγενεσιν νέου στοιχείου, ὥστε ἡ ἐμφανιζομένη θερμότης εἶναι θερμότης ἐξωθερμικῆς τινος ἀντιδράσεως. Ἡ διαφορὰ ὅμως πρὸς τὰς συνήθεις ἀντιδράσεις εἶναι, ὅτι ἡ τάξις μεγέθους τοῦ ποσοῦ τῆς θερμότητος, ὅπερ ἐμφανίζεται κατὰ τὴν ῥαδιενεργὸν ἀποσύνθεσιν, εἶναι πολὺ μεγαλειότερα (1000—10000) τῶν συνήθων χημικῶν ἐξωθέσεων ἀντιδράσεων.

Ἐπεὶ τῆς θεωρίας τῆς ἀτομικῆς ἀποσυνθέσεως συνηγορεῖ τὸ γεγονός, ὅτι ἡ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας δὲν ἐξαργατᾶται κἂν ἀπὸ τὸν χημικὸν δεσμὸν τοῦ ῥαδιενεργοῦ στοιχείου. Τὸ στοιχεῖον ἀκτινοβολεῖ μετὰ τῆς αὐτῆς ἐντάσεως, εἴτε εὐρίσκειται ἐλεύθερον ὡς στοιχεῖον, εἴτε εὐρίσκειται συνδεδεμένον μετ' ἄλλων στοιχείων ὑπὸ μορφῆν ἐνώσεως. Ἐπίσης ἀπεδείχθη, ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἀποσυνθέσεως τῶν ῥαδιενεργῶν στοιχείων δὲν ἐπηρεάζεται κἂν ἀπὸ τὴν ἐξωτερικὴν θερμοκρασίαν. Εὐρέθη, ὅτι καὶ εἰς χιλίους βαθμούς, ὡς καὶ εἰς θερμοκρασίας πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενός, ἡ ταχύτης τῆς ἀποσυνθέσεως παραμένει ἡ αὐτή.

Τὰ ῥαδιενεργὰ στοιχεῖα εὐρίσκονται, εἰς τὰς εἰς ἡμᾶς προσιτὰς θερμοκρασίας, εἰς τὴν κατάστασιν ἑνὸς ἰδανικοῦ στερεοῦ σώματος, τοῦ ὁποῦ αἱ φυσικαὶ σταθεραὶ δὲν ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Τὸ ἰδανικὸν στερεὸν σῶμα πραγματοποιεῖται εἰς τὰς περιοχὰς τῶν χαμηλῶν θερμοκρασιῶν καὶ δὴ πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Ἐκεῖ μηδενίζονται καὶ ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τοῦ θερμοῦ των περιεχομένου, δηλαδὴ ἡ εἰδικὴ των θερμότης καὶ ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τοῦ ὄγκου των, δηλαδὴ ἡ διαστολὴ των.

Τὸ γεγονός, ὅτι ἡ μεταστοιχείωσις δὲν ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δὲν εἶναι ἄσχετον πρὸς τὸν μεγάλον ἀριθμὸν θερμίδων, αἵτινες ἐμφανίζονται κατ' αὐτήν. Διότι, ὡς εἶδομεν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς θερμοδυναμικῆς, ἡ μεταβολὴ τῆς θέσεως τῆς χημικῆς ἰσορροπίας μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ ποσὸν τῆς ἐκλυομένης θερμότητος. Ἐπειδὴ τὸ ποσὸν τῶν κατὰ τὴν ἀποσύνθεσιν ἐμφανιζομένων θερμίδων εἶναι πολὺν μεγάλον, ὑπολογίζομεν, ὅτι ἵνα μεταβάλωμεν τὴν θέσιν ῥαδιενεργοῦ τινος ἰσορροπίας θὰ ἔπρεπε νὰ αὐξήσωμεν τὴν θερμοκρασίαν εἰς 10^{11} βαθμοῦς.

Ὁ τρόπος κατὰ τὸν ὁποῖον λαμβάνει χώραν ἡ μεταστοιχείωσις τῶν ῥαδιενεργῶν στοιχείων καθωρίσθη ὑπὸ τῶν Fajans καὶ Soddy διὰ τοῦ ὀνομαζομένου κανόνος τῆς μετατοπίσεως. Ὄταν τὸ ῥαδιενεργὸν στοιχεῖον ἀποσυντίθεται δι' ἀποβολῆς ἑνὸς σωματίου α, δηλαδὴ ἑνὸς ἰόντος ἡλίου, τότε γεννᾶται στοιχεῖον τοῦ ὁποῦ τοῦ ἀτομικὸν βᾶρος εἶναι κατὰ 4 μονάδας μικρότερον τοῦ μητρικοῦ στοιχείου. Ἡ θέσις αὐτοῦ εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα μετατοπίζεται κατὰ δύο στήλας ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά, δηλαδὴ ὁ ἀτομικὸς του ἀριθμὸς ἐλαττοῦται κατὰ δύο μονάδας. Ὄταν ἡ ἀποσύνθεσις γίνεται ὑπὸ ἐκπομπῆν ἀκτίνος β, δηλαδὴ ἑνὸς ἠλεκτρονίου, τότε τὸ νέον στοιχεῖον ἔχει τὸ αὐτὸ ἀτομικὸν βᾶρος μὲ τὸ μητρικόν, ἀλλὰ ἡ θέσις του εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα μετατοπίζεται κατὰ μίαν στήλην πρὸς τὰ ἀριστερά.

Ἡ μεταστοιχείωσις τῶν ῥαδιενεργῶν στοιχείων γίνεται κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἐκ τῶν προϊόντων τῆς ἀρχικῆς μεταστοιχείωσεως νὰ γεννῶνται διὰ νέας ἀποσυνθέσεως ῥαδιενεργὰ στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα ὑπόκεινται καὶ πάλιν εἰς νέαν ἀποσύνθεσιν δημιουργοῦντα νέα ῥαδιενεργὰ στοιχεῖα. Διὰ σειρᾶς τοιούτων διαδοχικῶν ἀποσυνθέσεων, μέσῳ ῥαδιενεργῶν στοιχείων κατὰ τὸ μᾶλλον καὶ ἥττον σταθερῶν, φθάνομεν τελικῶς ἀφ' ἑνὸς μητρικοῦ στοιχείου εἰς στοιχεῖόν τι τὸ ὁποῖον δὲν ἀποσυντίθεται, δηλαδὴ στερεῖται ῥαδιενεργείας. Ὄνομαζομεν μίαν τοιαύτην σειρὰν οἰκογένειαν ῥαδιενεργῶν στοιχείων.

Μέχρι σήμερον διεπιστώθησαν δύο οἰκογένειαι ῥαδιενεργῶν στοιχείων ἀνεξάρτητοι ἀλλήλων. Τῆς μὲν μιᾶς μητρικὸν στοιχεῖον εἶναι τὸ οὐρά-

Στῆλαι τοῦ Περιόδ. Συστήματος	Σειρὰ Οὐρανίου				Σειρὰ Θορίου	
	Στοιχεῖα	Ἡμιπερίοδος	Στοιχεῖα	Ἡμιπερίοδος	Στοιχεῖα	Ἡμιπερίοδος
VI	U _I	4,5.10 ⁹ ε				
	α ↓					
IV	UX ₁	23,8η				
	β ↓					
V	UX ₂	1,17λ				
	β ↓					
VI	U _{II}	α (~10 ⁶ ε)	(Ac-U ;)		(Th-U ;)	
	α ↓		↓ α		↓ α	
IV	Jo	9.10 ⁴ ε	UY	24,6ω	Th	~1,65.10 ¹⁰ ε
	α ↓		β ↓		α ↓	
II	Ra	1630ε			Ms-Th ₁	6,7ε
			β ↓		β ↓	
V			Pa	1,2.10 ⁴ α		
			α ↓			
III			Ac	~20α	Ms-Th ₂	5,96ω
			β ↓		β ↓	
IV			Ra-Ac	18,9η	RdTh	1,9ε
	α ↓		α ↓		α ↓	
II			AcX	11,2η	ThX	3,64η
			α ↓		α ↓	
O	RaEm	3,825η	Ac-Em	3,92δ	ThEm	54,5δ
	α ↓		α ↓		α ↓	
VI	RaA	3,05λ	AcA	~1,5.10 ⁻⁸ δ	ThA	0,14δ
	α ↓		α ↓		α ↓	
IV	RaB	26,8λ	AcB	36λ	ThB	10,6ω
	β ↓		β ↓		β ↓	
V	RaC	19,5λ	AcC	2,16λ	ThC	60,8λ
	β ↓		β ↓		β ↓	
VI	RaC'	~1,5.10 ⁻⁸ δ	AcC'	~5.10 ⁻⁸ δ	ThC'	~10 ⁻¹¹ δ
	α ↓		α ↓		α ↓	
III	RaC''	1,32λ	AcC''	4,76λ	ThC''	3,2λ
	α ↓		α ↓		α ↓	
IV	RaD	16ε	AcD(Pb)	∞	ThD(Pb)	∞
	β ↓		207		208	
V	RaE	4,85η	μόλυβδος ἐξ ἀκτινίου		μόλυβδος ἐκ θορίου	
	β ↓					
VI	RaF(Pb)	136,5η				
	α ↓					
IV	RaG(Pb)	∞				
	206					
	μόλυβδος ἐξ οὐρανίου					

νιον, τῆς δὲ ἑτέρας τὸ θόριον. Ὁ πίναξ 30 δεικνύει τὴν πορείαν τῆς μεταστοιχείωσης τῶν μητρικῶν στοιχείων. Παραπλευρῶς ἀναγράφονται αἱ ἡμιπερίοδοι τῶν στοιχείων εἰς ζῆτα (ε), ἡμέρας (η), λεπτά (λ) καὶ δευτερόλεπτα (δ). Τὸ οὐράνιον μετατρέπομενον διαδοχικῶς εἰς 13 ῥαδιενεργὰ στοιχεῖα, φθάνει μέχρι τοῦ μολύβδου ὅστις δὲν ἀποσυντίθεται. Τὸ ἀτομικὸν βᾶρος τοῦ προκύψαντος μολύβδου ἀνέρχεται εἰς 206, ὡς εὐκόλως ὑπολογίζεται, ἐὰν ἐκ τοῦ ἀτομικοῦ βάρους τοῦ οὐρανίου ἀφαιρηθῶσι, συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τῆς μετατοπίσεως τῶν Fajans καὶ Soddy τὰ ἀτομικὰ βάρη ὀκτῶ ἀτόμων ἡλίου. Διότι τοῦτο, ἐκτὸς τῶν β ἀκτινοβολιῶν, ὑπέστη διαδοχικῶς ὀκτῶ α - μετατροπᾶς.

Ἡ σειρά τοῦ οὐρανίου ὑφίσταται εἰς τὴν θέσιν τοῦ U_{II} διακλάδωσιν, ἣτις δίδει ἀφορμὴν εἰς τὴν γένεσιν νέας ῥαδιενεργοῦ σειρᾶς, ἡ ὁποία, φέρει εἰς στοιχεῖον μὴ ῥαδιενεργὸν τὸ AcD, ὅπερ ἀποδεικνύεται ὅτι εἶναι μόλυβδος, τοῦ ἀτομικοῦ βάρους 207.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον τὸ μητρικὸν στοιχεῖον θόριον διὰ σειρᾶς μεταστοιχείωσης μετατρέπεται εἰς τὸ στοιχεῖον ThD, ὅπερ ἐπίσης εἶναι μόλυβδος τοῦ ἀτομικοῦ ὅμως βάρους 208. Βλέπομεν λοιπόν, ὅτι τὰ τελικὰ προϊόντα τῶν ῥαδιενεργῶν μετατροπῶν εἶναι τὸ σταθερὸν στοιχεῖον τοῦ μολύβδου, ὅπερ ὅμως διαφέρει εἰς τὰς διαφόρους σειρὰς κατὰ τὸ ἀτομικὸν τῶν βάρους.

Ἐξ αὐτῶν προκύπτει, ὅτι τὸ ἀτομικὸν βᾶρος στοιχείου τινὸς δὲν δύναται νὰ ἀποτελέσῃ σαφὲς κριτήριον αὐτοῦ, ὡς ἐγένετο εἰς τὸν παρελθόντα αἰῶνα. Διότι εἶναι δυνατόν νὰ συναντήσωμεν δύο στοιχεῖα τοῦ αὐτοῦ μὲν ἀτομικοῦ βάρους, ἀλλὰ κατέχοντα διάφορον θέσιν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα, δηλ. διαφέροντα εἰς τὰς χημικὰς τῶν ιδιότητες. Καὶ ἀντιθέτως συναντῶμεν στοιχεῖα ἔχοντα διάφορον ἀτομικὸν βᾶρος, ἀλλὰ κατέχοντα τὴν αὐτὴν θέσιν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα. Καὶ τὰ μὲν πρῶτα ὠνομάσθησαν ἰσοβαρῆ τὰ δὲ ἰσότοπα. Ἡ γένεσις τῶν ἰσοτόπων γίνεται ἐκ μητρικοῦ τινος στοιχείου δι' ἀποβολῆς μιᾶς ἀκτίνος α καὶ δύο ἀκτίνων β, δηλαδή ἐνὸς διπλῶς πεφορτισμένου ἀτόμου ἡλίου καὶ δύο ἠλεκτρονίων, ὅποτε ἀρχικῶς τὸ στοιχεῖον μετατοπίζεται εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα κατὰ δύο θέσεις ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά, κατόπιν δὲ (κατὰ τὴν διπλὴν β-μετατροπὴν) κατὰ δύο στήλας ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιά, οὕτως ὥστε τὸ τελικὸν στοιχεῖον νὰ κατέχη τὴν αὐτὴν μὲν θέσιν μὲ τὸ μητρικόν, ἀλλὰ νὰ διαφέρει αὐτοῦ εἰς τὸ ἀτομικὸν του βᾶρος κατὰ τὸ βᾶρος τοῦ ἀποβληθέντος ἰόντος τοῦ ἡλίου, δηλαδή κατὰ 4 μονάδας.

Οὕτω ἐρμηνεύονται αἱ ἀνωμαλῖαι εἰς τὰ ἀτομικὰ βάρη τοῦ μολύβδου διαφόρου προελεύσεως, τὰς ὁποίας παρετήρησεν ὁ χημικὸς Hönigschmidt. Τὸ ἀτομικὸν βᾶρος τοῦ μολύβδου παρασκευαζομένου ἐκ τοῦ ὀρυκτοῦ πισουρανίου διέφερε τοῦ ἀτομικοῦ βάρους τοῦ μολύβδου, ἐξ ὀρυκτῶν

τοῦ θορίου. Ἡ διαφορὰ τῶν ἀτομικῶν αὐτῶν βαρῶν ἦτο πολὺ μεγαλύτερα τῆς διαφορᾶς τὴν ὁποίαν θὰ ἀνέμενε τις ἐπὶ τῇ βάσει τῶν πειραματικῶν λαθῶν. Ἐπίσης καὶ ἡ καθαρότης τοῦ ὑλικοῦ ἀπέκλειε κάθε ὑπόνοιαν ἀκαθαρσίας τινός, ἣτις θὰ προεκάλει διάφορον ἀτομικὸν βᾶρος. Ὁ ἀναπτυχθεὶς τρόπος γενέσεως τοῦ μολύβδου ἐκ τριῶν μητρικῶν στοιχείων ἐξηγεῖ πλήρως τὰς παρατηρηθείσας ἀνωμαλίας.

Προκειμένου ὅμως περὶ τῆς ἐρμηνείας τοῦ φαινομένου, ὅτι αἱ χημικαὶ ιδιότητες τῶν στοιχείων δὲν ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὸ ἀτομικὸν τῶν βάρους, αὕτη ἐδόθη τελικῶς ὑπὸ τῆς ἀτομικῆς θεωρίας τοῦ Bohr, ἣτις ἐντοπίζει τὰς χημικὰς ιδιότητας τοῦ ἀτόμου εἰς τὰ ὀνομαζόμενα περιφερειακὰ ἠλεκτρόνια, δηλαδή εἰς τὴν ἐξωτάτην στοιβάδα τοῦ ἀτόμου, τὸ δὲ βᾶρος αὐτοῦ εἰς τὸν πυρῆνα.

§ 3. Περὶ τῆς ῥαδιενεργοῦ ἰσορροπίας.

Ὅταν διὰ χημικῶν μέσων ἀποχωρήσωμεν τὸ ῥαδιὸν ἀπὸ τῶν ἄλλων συνυπαρχόντων στοιχείων, παρασκευάζοντες αὐτὸ εἰς καθαρὰν κατάστασιν, παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ ῥαδιενέργεια τοῦ παρασκευάσματος εἶναι ἀρχικῶς μικρά, συμφώνως πρὸς τὴν μεγάλην ἡμιπερίοδον τοῦ ῥαδίου τῶν 1630 ἐτῶν. Μετὰ πάροδον ὅμως χρονικοῦ τινος διαστήματος ἐπέρχεται αὔξισις τῆς ἐντάσεως τῆς ἀκτινοβολίας, ἣτις προέρχεται ἐκ τῆς γενέσεως τῶν νέων εἰς τὴν οἰκογένειαν τοῦ ῥαδίου κατὰ σειράν ἀκολουθούντων ῥαδιενεργῶν στοιχείων, τῶν ὁποίων ἡ ἡμιπερίοδος εἶναι μικρὰ καὶ κατὰ συνέπειαν ἡ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας μεγάλη. Θεωροῦντες ἐνδιάμεσόν τι στοιχεῖον ῥαδιενεργοῦ οἰκογενείας ἀπὸ τῆς ἀπόψεως τῆς συγκεντρώσεώς του, διαπιστοῦμεν, ὅτι αὕτη πρέπει μετὰ πάροδον χρονικοῦ τινος διαστήματος νὰ προσλάβῃ σταθερὰν τιμὴν, διότι ἀφ' ἐνὸς μὲν τὸ στοιχεῖον ἀποσυντίθεται πρὸς νέον στοιχεῖον, ἀφ' ἑτέρου δὲ τοῦτο γεννᾶται ἐκ τοῦ προηγούμενου στοιχείου τῆς σειρᾶς. Ἡ κατάσταση αὕτη ὀνομάζεται κατάστασις ῥαδιενεργοῦ ἰσορροπίας καὶ ἀποκαθίσταται εἰς ὅλας ἐν γένει τὰς σειρὰς, ἀρκεῖ νὰ παρέλθῃ τὸ ἀπαιτούμενον χρονικὸν διάστημα.

Ἐφαρμόζοντες τὴν ἔξισωσιν τῆς μονομοριακῆς ἀντιδράσεως ἔχομεν τὰς ἔξῃς σχέσεις μεταξὺ τῶν συγκεντρώσεων καὶ τῶν σταθερῶν τῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ μητρικοῦ στοιχείου καὶ τοῦ παραγώγου αὐτοῦ. Ἡ ταχύτης τῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ μητρικοῦ στοιχείου θὰ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκεντρώσιν του, ἦτοι :

$$\frac{dc_1}{dt} = -k_1 c_1 \quad (186)$$

Ἡ ταχύτης τῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ παραγώγου, ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκεντρώσιν c_2 ἦτοι :

$$\frac{dc_2}{dt} = -kc_2. \quad (187)$$

Εἰς τὴν θέσιν τῆς ῥαδιενεργοῦ ἰσορροπίας ὁ ἀριθμὸς τῶν μετατρεπομένων ἀτόμων τοῦ μητρικοῦ στοιχείου dc_1 θὰ εἶναι ἴσος πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀποσυντιθεμένων ἀτόμων τοῦ παραγώγου στοιχείου dc_2 καὶ συνεπῶς ἔξιουσιν τὸς τύπους (186) καὶ (187) ἔχομεν τὰς σχέσεις :

$$k_1 \cdot c_1 = k_2 \cdot c_2 \quad (188)$$

καὶ

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_2}{c_1}. \quad (189)$$

Ἡ ἔξιωσις 189 λέγει, ὅτι εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ῥαδιενεργοῦ ἰσορροπίας αἱ σταθεραὶ τῶν ταχυτήτων ἀποσυνθέσεως εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογοι πρὸς τὰς συγκεντρώσεις αὐτῶν. Τοῦτο ἐκφράζεται καὶ ὡς ἑξῆς: Οἱ χρόνοι ὑποδιπλασιασμοῦ τῶν στοιχείων εἶναι ἀκριβῶς ἀνάλογοι πρὸς τὰς συγκεντρώσεις αὐτῶν :

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{c_1}{c_2} \quad (190)$$

Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνομεν, ὅτι ἡ πιθανότης νὰ συναντήσωμεν ῥαδιενεργόν τι στοιχεῖον εἰς μεγάλην ποσότητα εἶναι τόσον μεγαλειτέρα, ὅσον μακροβιώτερον τὸ στοιχεῖον.

Ἡ ἔξιωσις 190 ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν τοῦ χρόνου ζωῆς στοιχείου τινός, ὅταν προσδιορίσωμεν τὰς ἀναλογίας μὲ τὰς ὁποίας ἐμφανίζονται τὰ στοιχεῖα εἰς ῥαδιενεργόν τινα οἰκογένειαν, καὶ ὅταν ὁ χρόνος τῆς ἡμιπεριόδου ἑνὸς τῶν στοιχείων εἶναι γνωστός. Προϋπόθεσις διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τοῦ τύπου αὐτοῦ εἶναι ἡ βεβαιότης, ὅτι ἔχει ἀποκατασταθῆ ἡ ῥαδιενεργὸς ἰσορροπία, ὅπως πράγματι συμβαίνει εἰς τὰ ὄρυκτὰ τῶν ὁποίων ἡ ἡλικία χρονολογεῖται ἀπὸ τῆς στερεοποιήσεως τοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς.

§ 4. Ὁ φασματογράφος τῶν μαζῶν τοῦ Aston.

Ἀφοῦ εἶδομεν, ὅτι τὰ χημικὰ στοιχεῖα εἶναι μίγματα ἰσοτόπων, δηλαδή στοιχείων διαφόρου μὲν ἀτομικοῦ βάρους, τῶν αὐτῶν ὅμως χημικῶν ἰδιοτήτων, ἔπεται, ὅτι δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ παρασκευάσωμεν στοιχεῖα ἐνιαίου ἀτομικοῦ βάρους διὰ χημικῶν μεθόδων. Πρὸς τοῦτο πρέπει νὰ ἐφαρμοσθῶσι φυσικαὶ μέθοδοι ἀποχωρισμοῦ, αἵτινες βασιζονται ἀκριβῶς ἐπὶ τῆς διαφορᾶς τῆς μάζης τῶν.

Μία τῶν μεθόδων τούτων, ἣτις εἶναι ταυτοχρόνως καὶ ἡ τὸ πρῶτον ἐφαρμοσθεῖσα, εἶναι καὶ ἡ ὑπὸ τοῦ J. J. Thomson ἀνακαλυφθεῖσα ἀνάλυσις τῶν διαυλικῶν ἀκτίνων, ἣτις ἀργότερον ἐπεξετάθη ὑπὸ τοῦ Goldstein. Αἱ διαυλικαὶ ἀκτίνες εἶναι ἀκτίνες θετικῶς πεφορτισμένων ἰόντων, αἵτινες ἐμφανίζονται εἰς τοὺς σωλῆνας ἐκκενώσεως τῶν ἀερίων καὶ ὀδεύουσιν ἀπὸ τῆς ἀνόδου πρὸς τὴν κάθοδον, ὅταν διὰ καταλλήλων διωρῶν ἐπὶ τῆς καθόδου φροντίσωμεν ὅπως τὰ βλήματα διέρχονται ἄνευ παρεμποδίσεως δι' αὐτῆς.

Ὑποθετήσθω, ὅτι μία τοιαύτη δέσμη βλημάτων συνίσταται ἐξ ἠλεκτρικῶς πεφορτισμένων ἀτόμων διαφόρων μαζῶν. Κατ' ἀκολουθίαν ἡ δέσμη περιέχει σωμάτια

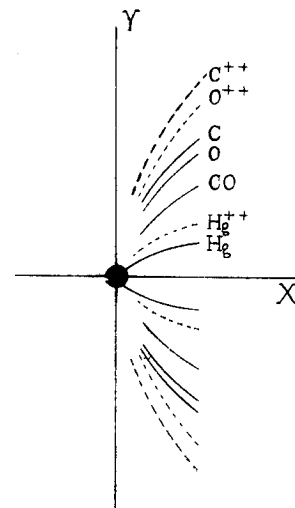
διαφόρου εἰδικοῦ φορτίου $\frac{e}{m}$, ἅτινα διωρίζουσι

τὸν χώρον μετὰ διαφόρων ταχυτήτων. Ὁ Thomson ἄφησε τὴν δέσμη νὰ διέλθῃ δι' ἠλεκτρικοῦ πεδίου, τὸ ὁποῖον διαχωρίζει τὰ σωμάτια συμφώνως πρὸς τὰς ταχύτητάς των. Κατόπιν ὑπέβαλε τὴν σκεδασθεῖσαν δέσμη εἰς τὴν ἐπίδρασιν μαγνητικοῦ πεδίου, ὅπερ ἐκτρέπει ἕκαστον τῶν σωματιδίων κατὰ τρόπον ἀνταποκρινόμενον εἰς τὸ εἰδικὸν αὐτῶν φορτίον $\frac{e}{m}$.

Ἀφοῦ ἡ δέσμη ὑποστῆ τὰς ἐπιδράσεις τοῦ ἠλεκτρικοῦ καὶ μαγνητικοῦ πεδίου, προσπίπτει ἐπὶ φωτογραφικῆς πλακῶς ἔνθα καὶ ἀπεικονίζεται ὡς κανονικὴ ὑπερβολὴ τῆς ὁποίας

ἡ θέσις ἐξαορτᾶται ἀπὸ τὸ εἰδικὸν φορτίον $\frac{e}{m}$ τῶν σωμάτων, δηλαδή

ἀπὸ τὴν ἀπόκλισιν εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν καὶ μαγνητικὸν πεδίου. Ἡ εἰκὼν 69 παριστᾷ τὴν μορφήν μιᾶς τοιαύτης φωτογραφικῆς πλακῶς. Ἐκάστη τῶν καμπυλῶν ἀντιπροσωπεύει ἓν σωμάτιον, ὠρισμένου εἰδικοῦ φορτίου, ἀλλὰ διαφόρων ταχυτήτων. Τὰ τμήματα τῆς ὑπερβολῆς, ἅτινα κείνται πλησίον τοῦ ἄξονος Y τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου, εἶναι ἐκεῖνα ἅτινα ἔτυχον μικρᾶς ἀποκλίσεως εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίου, καθότι ἦσαν μεγάλης ταχύτητος. Ἀντιθέτως τὰ σημεῖα τῆς αὐτῆς ὑπερβολῆς, ἅτινα κείνται μακρὰν τοῦ ἄξονος τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου ἀνταποκρίνονται εἰς σωμάτια μικρᾶς ταχύτητος, δηλαδή εἰς σωμάτια, ἅτινα ὑπέστησαν μεγάλην ἀπόκλισιν. Ἐὰν ἡ δέσμη ἀποτελεῖται ἐκ μίγματος ἰσοτόπων, π. χ. ἐξ ἰσοτόπων τοῦ ὕδραργου, τότε λαμβάνομεν τόσας ὑπερβολάς, ὅσα καὶ ἰσότοπα. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς κατορθώθη τὸ πρῶτον νὰ ἀποδειχθῆ, ὅτι πράγματι τὰ

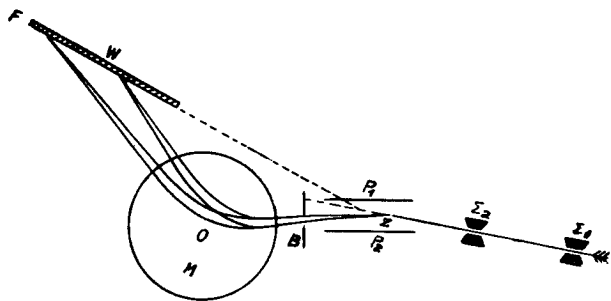


Σχ. 69.

περισσότερα τῶν χημικῶν στοιχείων εἶναι μίγματα στοιχείων διαφόρου ἀτομικοῦ βάρους.

Ἡ μέθοδος τῆς ἀναλύσεως τῶν διαλυτικῶν ἀκτίνων ἐτελειοποιήθη ὑπὸ τοῦ Aston διὰ τοῦ φασματογράφου τῶν μαζῶν, ὅστις βασίζεται ἐπὶ τῆς αὐτῆς μὲν ἀρχῆς τῆς ἀναλύσεως τῶν μαζῶν διὰ διαδοχικῆς ἐπιδράσεως ἠλεκτρικοῦ καὶ μαγνητικοῦ πεδίου, διαφέρει ὅμως εἰς τὰς τεχνικὰς λεπτομερείας τῆς ἀρχικῆς μεθόδου τοῦ J. J. Thomson.

Τὸ σχῆμα 70 παριστᾷ τὴν διάταξιν τοῦ φασματογράφου τῶν μαζῶν κατὰ τὸν Aston. Αἱ διαλυτικαὶ ἀκτίνες διερχόμεναι διὰ τῶν σχισμῶν Σ_1 καὶ Σ_2 σχηματίζουναι λεπτοτάτην παράλληλον δέσμη, ἥτις διέρχεται διὰ τῶν πλακῶν P_1 καὶ P_2 πυκνωτοῦ τινος φορτισμένου μέχρις ὀρισμένου δυναμικοῦ. Εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν αὐτὸ πεδίου λαμβάνει χώραν ἀνάλυσις τῶν ἀκτίνων, ἐκτρεπομένων τῆς ἀρχικῆς τροχιάς, συμφώνως πρὸς τὰς ταχυτήτας αὐτῶν. Ἐκ τοῦ φάσματος αὐτοῦ τῶν ταχυτήτων ἀποχωρίζομεν διὰ μιᾶς νέας σχισμῆς B σωματῖα τῶν αὐτῶν περίπου ταχυτήτων καὶ ἀφίνομεν τὴν δέσμη νὰ διέλθῃ διὰ μαγνητικοῦ πεδίου M, τοῦ ὁποίου



Σχ. 70.

αἱ γραμμαὶ εἶναι κάθετοι πρὸς τὰς γραμμάς τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου. Τὸ μαγνητικὸν πεδίου ἀναλύει τὴν νέαν δέσμη εἰς περισσοτέρας, συμφώνως πρὸς τὸ $\frac{e}{m}$ τῶν ἐν αὐτῇ περιεχομένων σωματίων, καὶ συγκεντρώνει αὐ-

τὰς εἰς ὀρισμένας θέσεις ἐπὶ τῆς φωτογραφικῆς πλακῶς W καὶ F. Ὅσον μεγαλειότερα εἶναι ἡ μᾶζα τοῦ σωματίου ὑπὸ ὀρισμένον φορτίον, τόσον μικροτέρα εἶναι ἡ ἀπόκλισις καὶ συνεπῶς τόσον ἀπομακρυσμένη εἶναι καὶ ἡ θέσις τοῦ σωματίου ἐπὶ τῆς φωτογραφικῆς πλακῶς.

Ἡ μέθοδος τοῦ Aston ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀτομικῶν βαρῶν μετὰ μεγάλης ἀκριβείας, ἥτις δὲν δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ διὰ χημικῶν μεθόδων. Ἐπὶ πλέον διὰ τοῦ φασματογράφου τῶν μαζῶν προσδιορίζομεν οὐχὶ τὸ ἀτομικὸν βᾶρος ἑνὸς μίγματος ἕξ ἰσοτόπων, ἀλλὰ προφανῶς, ἀφοῦ γίνεται ἀνάλυσις αὐτοῦ εἰς τὰ συστατικά του, τὸ ἀτομικὸν βᾶρος ἑνὸς ἑκάστου τῶν ἰσοτόπων συστατικῶν.

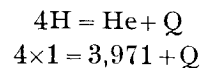
Τὸ ἀποτέλεσμα τοιούτων συστηματικῶν μετρήσεων εἶναι λίαν ἐνδιαφέρον ἀπὸ θεωρητικῆς ἀπόψεως καὶ ἐπανέφερον ἐπὶ τάπητος μίαν πα-

λαιὰν θεωρίαν τοῦ Prout περὶ τῆς συστάσεως τῶν ἀτόμων, καθ' ἣν ὅλα τὰ στοιχεῖα πρέπει νὰ εἶναι συγκροτήματα ἀτόμων ὑδρογόνου, δηλαδὴ κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον πολὺπλοκοὶ ἐνώσεις τοῦ ἐλαφροτέρου τῶν στοιχείων. Ἡ θεωρία ὅμως αὕτη περιέπεσεν εἰς ἀφάνειαν, διότι τὰ ἀτομικὰ βάρη τῶν στοιχείων δὲν ἦσαν ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ ἀτομικοῦ βάρους τοῦ ὑδρογόνου.

Ἡ μέτρησις ὅμως τοῦ βάρους τῶν διὰ τοῦ φασματογράφου τῶν μαζῶν ἐμφανίζει τὰ καθαρὰ ἰσότοπα ὡς ἀκέραιους ἀριθμοὺς καὶ συνεπῶς ταῦτα δύναται νὰ ἀπαρτίζωνται ἕξ ἀκέραιου ἀριθμοῦ ἀτόμων ὑδρογόνου. Ὁ πίναξ 31 περιέχει σειρὰν στοιχείων μὲ τὸ «χημικόν» αὐτῶν ἀτομικὸν βᾶρος καὶ τὸ ἀτομικὸν βᾶρος τῶν ἰσοτόπων ἐκ τῶν ὁποίων ἕκαστον συνίσταται. Παρατηροῦμεν, ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰσοτόπων δύναται νὰ εἶναι πολὺ μέγας, ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ Sn, ἐνθα παρετηρήθησαν 11 ἐν ὅλῳ ἰσότοπα.

Τὸ χημικὸν ἀτομικὸν βᾶρος τοῦ χλωρίου π. χ. 35,5 προκύπτει ἐκ τοῦ μίγματος τῶν δύο ἰσοτόπων 35 καὶ 36. Χλώριον μὲ ἀτομικὸν βᾶρος 35,5 δὲν ὑφίσταται.

Ἀργότερον ὁ Aston αὐξήσας τὴν ἀκρίβειαν τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς μᾶζης τῶν ἰσοτόπων μέχρις 1 : 10000 διεπίστωσεν, ὅτι τὰ ἀτομικὰ βάρη τῶν στοιχείων δὲν εἶναι ἀκριβῶς ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ ὑδρογόνου, ἀλλ' ἀποκλίνουν τοῦ ἀριθμοῦ αὐτοῦ κατὰ τινὰς μονάδας εἰς τὸ τρίτον δεκαδικὸν ψηφίον. Αἱ ἀποκλίσεις αὗται δὲν ὀφείλονται πλέον εἰς τὸ φαινόμενον τῆς ἰσοτοπίας, διότι ἀναφέρονται εἰς αὐτὰ ταῦτα τὰ καθαρὰ ἰσότοπα. Ἐπὶ πλέον δὲ εἶναι μικροτέρας τάξεως μεγέθους, καὶ ἠρμηνεύθησαν ἐπὶ τῇ βάσει τῆς συσχέτισεως τῆς μᾶζης μετὰ τῆς ἐνεργείας διὰ τῆς θεωρίας τῆς σχετικότητος τοῦ Einstein. Τὰ ἀτομικὸν βᾶρος τοῦ ἡλίου π. χ. ἐμφανίζεται κατὰ 0,029 μικρότερον τοῦ 4,000 δηλαδὴ κατὰ τι μικρότερον τοῦ ἀτομικοῦ βάρους τεσσάρων ἀτόμων ὑδρογόνου. Ἐὰν λοιπὸν παραδεχθῶμεν, ὅτι τὸ ἡλίου ἐσηματίσθη διὰ συσσωματώσεως τεσσάρων ἀτόμων ὑδρογόνου, πρέπει νὰ καταλογίσωμεν τὴν ἀπώλειαν τοῦ βάρους, ὡς γενομένην δι' ἀπώλειας ἐνεργείας, δηλαδὴ νὰ θεωρήσωμεν τὴν ἀντίδρασιν τῆς συσσωματώσεως τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου ὡς μίαν ἐξωθερμικὴν ἀντίδρασιν :



τῆς ὁποίας τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος Q ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν ἀπώλειαν τῆς μᾶζης κατὰ τὸν τύπον τοῦ Einstein :

$$Q = m \cdot c^2 = 0,029 \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 0,268 \cdot 10^{20} \text{ ἔργ.} = 6,2 \cdot 10^8 \text{ Kcal.} \quad (191)$$

Πίναξ 31.
Τὰ βάρη τῶν ἰσοτόπων.

Ἀτομικὸς ἀριθμὸς	Στοιχεῖον	«Χημικόν» ἀτομικὸν βάρος	Ἀτομικὸν βάρος ἰσοτόπων ¹⁾
1	H	1,0078	1α, 2β
2	He	4,002	4
3	Li	6,940	6β, 7α
4	Be	9,02	8β, 9α
5	B	10,82	10β, 11α
6	C	12,000	12α, 13β
7	N	14,008	14α, 15β
8	O	16,0000	16α, 17γ, 18β
9	F	19,00	19
10	Ne	20,183	20α, 21γ, 22β
11	Na	22,997	23
12	Mg	24,32	24α, 25β, 26γ
13	Al	26,97	27
14	Si	28,06	28α, 29β, 30γ
15	P	31,02	31
16	S	32,06	32α, 33γ, 34β
17	Cl	35,457	35α, 37β
18	Ar	39,944	36β, 38γ, 40α
19	K	39,096	39β, 41α
20	Ca	40,08	40α, 42γ, 43δ, 44β
21	Sc	45,10	45
22	Ti	47,90	46β, 47γ, 48α, 49ε, 50δ
23	V	50,95	51
24	Cr	52,01	50γ, 52α, 53β, 54δ
25	Mn	54,93	55
26	Fe	55,84	54β, 56α, 57γ
27	Co	58,94	59
28	Ni	58,69	58α, 60β, 61δ, 62γ
29	Cu	63,57	63α, 65β
30	Zn	65,38	64α, 66β, 67δ, 68γ, 70ε
31	Ga	69,72	69α, 71β
32	Ge	72,60	70γ, 72β, 73δ, 74α, 76ε
33	As	74,91	75

¹⁾ Τὰ γράμματα α, β, γ δηλοῦσι τὴν κατὰ σειρὰν σπανιότητα τῶν ἰσοτόπων εἰς τὸ μίγμα.

Ἀτομικὸς ἀριθμὸς	Στοιχεῖον	«Χημικόν» ἀτομικὸν βάρος	Ἀτομικὸν βάρος ἰσοτόπων
34	Se	78,96	74ζ, 76γ, 77ε, 78β, 80α, 82δ
35	Br	79,916	79α, 81β
36	Kr	83,7	78ζ, 80ε, 82δ, 83γ, 84α, 86β
37	Rb	85,48	85α, 87β
38	Sr	87,63	86β, 87γ, 88α
39	Y	88,92	89
40	Zr	91,22	90α, 91δ, 92β, 94γ, 96ε
41	Nb	92,91	93
42	Mo	96,0	92ζ, 94δ, 95γ, 96β, 97ε, 98α
43	Ma	—	
44	Ru	101,7	96ζ, 98, 99ε, 100δ, 101β, 102α, 104γ
45	Rh	102,91	103
46	Rd	106,7	107α, 109β
47	Ag	107,880	
48	Cd	112,41	106η, 108θ, 110δ, 111γ, 112β, 113ε, 114α, 115ι, 116ζ
49	In	114,76	113β, 115α
50	Sn	118,70	112ι, 114κ, 115λ, 116γ, 117ε, 118β, 119δ, 120α, 121θ, 122η, 124ζ
51	Sb	121,76	121α, 123β
52	Te	127,61	122ζ, 123η, 124ε, 125δ, 126γ, 127, 128β, 130α
53	J	126,92	127
54	X	131,3	124ι, 126θ, 128η, 129α, 130ζ, 131γ, 132β, 134δ, 136ε
55	Cs	132,81	133
56	Ba	137,36	135δ, 136γ, 137β, 138α
57	La	138,92	139
58	Ce	140,13	140α, 142β
59	Pr	140,92	141
60	Nd	144,27	142α, 143δ, 144β, 145ε, 146γ
61	—		
62	Sm	150,43	144η, 147γ, 148ε, 149δ, 150ζ, 152α, 154β
63	Eu	152,0	151α, 153β

Ατομικὸς ἀριθμὸς	Στοιχείον	«Χημικὸν» ἀτομικὸν βάρους	Ἀτομικὸν βάρους ἰσοτόπων
64	Gd	157,3	155γ, 156α, 157δ, 158β, 160ε
65	Tb	159,2	159
66	Dy	162,46	161δ, 162γ, 163β, 164α
67	Ho	163,5	165
68	Er	167,64	166α, 167γ, 168β, 170δ
69	Tu	169,4	169
70	Yb	173,04	171ε, 172β, 173γ, 174α, 176δ
71	Cp	175,0	175
72	Hf	178,6	176ε, 177γ, 178β, 179δ, 180α
73	Ta	180,88	181
74	W	184,0	182γ, 183δ, 184α, 186β
75	Re	186,31	185β, 187α
76	Os	191,5	186ε, 187ζ, 188δ, 189γ, 190β, 192α
77	Ir	193,1	
78	Pt	195,23	
79	Au	197,2	
80	Hg	200,61	196η, 197θ, 198ε, 199γ, 200β, 201δ, 202α, 203ι, 204ζ
81	Tl-Πλειάς	204,39	201, 203β, 205α, 207, 209, 211, 213, 215
82	Pb- »	207,21	201, 202, 203η, 204δ, 205θ, 206β, 207γ, 208α, 209ε, 210ζ, 211, 212, 213, 214, 215, 216
83	Bi- »	209,00	205, 206, 207, 208, 209α, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217
84	Po- »	—	
85	—		
86	Rn- »	222	
87	—		
88	Ra- »	226,05	226, 228, 230, 232
89	Ac- »	(227)	
90	Th- »	232,12	229, 230, 231, 232α, 233, 234, 235, 236
91	Pa- »	231	
92	U- »	238,07	233, 234, 235, 237, 238α, 239, 240

Ὁ Aston κατεχώρησε τὰς παρατηρούμενας ἀποκλίσεις τῆς μάζης τῶν καθαρῶν ἰσοτόπων ἀπὸ τοὺς ἀκεραίους ἀριθμοὺς ὡς ἐξάρτησιν τοῦ ἀτομικοῦ τῶν ἀριθμοῦ, καὶ παρατήρησεν, ὅτι ἡ καμπύλη διέρχεται εἰς τὴν θέσιν τοῦ βρωμίου δι' ἐνὸς ἐλαχίστου. Δυναμέθα νὰ θεωρήσωμεν τὰς ἀποκλίσεις αὐτάς, αἰτινες ὀνομάσθησαν φαινόμενον συμπτύξεως μαζῶν (Packungseffekt) ὡς μέτρον τῆς σταθερότητος τῶν πυρήνων, διότι ὅσον μεγαλειτέρα εἶναι ἡ ἐνέργεια, ἥτις ἀπεβλήθη κατὰ τὴν συσσωμάτωσιν τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου πρὸς σχηματισμὸν τοῦ ἐν λόγῳ στοιχείου, τόσον χαμηλοτέρα θὰ εἶναι καὶ ἡ ἐνεργητικὴ αὐτοῦ στάθμη καὶ τόσον σταθερώτερον τὸ στοιχεῖον.

Ἐνδεικτικὸν τῆς μεγάλης ἀκριβείας τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν μαζῶν διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Aston εἶναι καὶ ἡ ἀνακάλυψις τοῦ ἰσοτόπου τοῦ ὑδρογόνου μὲ τὸ ἀτομικὸν βάρους 2, τοῦ ὀνομαζομένου βαρέος ὑδρογόνου ἢ δευτερονίου.

Διὰ χημικῆς ἀναλύσεως εὐρίσκεται τὸ ἀτομικὸν βάρους τοῦ ὑδρογόνου ἴσον πρὸς 1,0078, ὅταν τὸ ἀτομικὸν βάρους τοῦ δευτερονίου τεθῆ ἴσον πρὸς 16,000, ἐνῶ διὰ τῆς μεθόδου τοῦ φασματογράφου τῶν μαζῶν τὸ ἀτομικὸν βάρους τοῦ ὑδρογόνου εὐρίσκεται ἴσον πρὸς 1,00778. Ἡ ἀσυμφωνία αὕτη ἔδωσεν ἀφορμὴν πρὸς ἀναζητήσιν ἐνὸς συστατικοῦ βαρυτέρου τῆς μονάδος καὶ ἔχοντος τὰς αὐτάς ιδιότητας μὲ τὸ ὑδρογόνον, τὸ ὅποιον θὰ ἔπρεπε νὰ συνυπάρχη μετὰ τοῦ ἀερίου ὑδρογόνου εἰς μικρὰν ποσότητα.

Πράγματι οἱ ἐρευνηταὶ Murphy καὶ Urey (1932) ὑποβαλόντες μεγάλας ποσότητας ὑγροποιημένου ὑδρογόνου εἰς συστηματικὰς διαχύσεις ἐπέτυχον ἐμπλουτισμὸν αὐτοῦ ὡς πρὸς τὸ βαρύτερον καὶ μετατόπισιν τῶν φυσικῶν αὐτοῦ σταθερῶν, ὡς τῆς πυκνότητος, σημείου ζέσεως κτλ. Ἐπὶ πλέον τὸ μοριακὸν φάσμα τοῦ ὑδρογόνου διὰ τοῦ ἐμπλουτισμοῦ αὐτοῦ ἐνεφάνιζε νέας γραμμὰς προδιδούσας τὴν ὑπαρξιν ἐνὸς ἰσοτόπου τοῦ ὑδρογόνου μὲ τὸ ἀτομικὸν βάρους 2.

Ἐπειδὴ ἡ μᾶζα τοῦ ὑδρογόνου, ἐν τῷ ἰσοτόπῳ αὐτῷ διπλασιάζεται, αἱ διαφοραὶ τῶν σταθερῶν εἰς τὰς ὑδρογονοῦχους ἐνώσεις γίνονται πολλὰ μεγάλα. Τὸ δευτερόνιον συμπεριφέρεται ἀπὸ τῆς ἀπόψεως αὐτῆς ὡς ἐὰν ἦτο ἓνα νέον στοιχεῖον. Τὰς διαφορὰς αὐτάς συναντῶμεν λίαν ἐκπεφρασμένας εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ βαρέος ὕδατος, τοῦ ὁποίου τὸ σημεῖον ζέσεως καὶ σημεῖον τήξεως διαφέρει κατὰ πολὺ τοῦ συνήθους ὕδατος. Ὁ κάτωθι πίναξ ἀναφέρεται εἰς τὰς χημικὰς καὶ φυσικὰς σταθερὰς τοῦ βαρέος καὶ τοῦ συνήθους ὕδατος.

Πίναξ 32.

	H ₂ O	D ₂ O
n_D^{25}	1,332502	1,328112
d_4^4	1,00000	1,1053
Σ. Τ.	0,0°	3,82°
Σ. Ζ.	100,0°	101,42°
Θερμότης τήξεως	80,0	75,86
Μοριακή ταπείνωσις τοῦ Σ. Τ.	1,8	2,05
Διηλεκτρικὴ σταθερὰ	79,2	78,4

Ἐνδιαφέρον εἶναι τὸ γεγονός, ὅτι ἤδη κατὰ τὸ ἔτος 1920 ὁ χημικός Harkins προεῖπε τὴν ὑπαρξίν τοιοῦτου ἰσοτόπου τοῦ ὑδρογόνου ἐπὶ τῇ βάσει κανονικότητος εἰς τὴν ἐξάρτησιν μεταξὺ ἀτομικῶν βαρῶν τῶν ἰσοτόπων καὶ τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ τοῦ στοιχείου. Διὰ τῆς κανονικότητος ταύτης, ἤχθησαν οἱ χημικοὶ εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι ὀφείλει νὰ ὑπάρχη καὶ τρίτον ἰσότοπον τοῦ ὑδρογόνου τοῦ ἀτομικοῦ βάρους 3, τὸ ὁποῖον ὀνομάζομεν τριτόνιον. Ἡ συστηματικὴ ἀναζήτησις αὐτοῦ ᾗδη ἔγινε πράγματι εἰς τὴν ἀνακάλυψίν του. Ἡ ποσότης ὅμως τοῦ τριτονίου εἰς τὸ σύννηθες ὑδρογόνον εἶναι πολὺ μικρὰ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν ἀναλογίαν 1 : 10⁹.

Μετὰ τὰς ἐξακριβώσεις αὐτὰς τοῦ Aston, οἱ φυσικοχημικοὶ ἐτράπησαν πρὸς ἀνεύρεσιν μεθόδων ἀποχωρισμοῦ τῶν ἰσοτόπων εἰς ποσότητες ἀνταποκρινομένας εἰς τὰς ἀνάγκας τῶν χημικῶν ἐργαστηρίων. Πρῶτος ὁ Hevesy ἐφήρμοσε τὴν μέθοδον τῆς ἰδανικῆς ἀποστάξεως πρὸς ἀποχωρισμὸν τῶν ἰσοτόπων τοῦ ὑδραργύρου, τοποθετήσας ὑπεράνω ὑδραργυρικῆς ἐπιφανείας ἐν τῷ κενῷ κυλινδρικῇ ἐπιφάνειαν ἐσωτερικῶς ψυχρομένην ὑπὸ ὑγροῦ ἀέρος. Τὰ ἄτομα τοῦ ὑδραργύρου ἐξατμιζόμενα φθάνουσιν τὴν ψυχρὰν ἐπιφάνειαν μὲ διάφορον συχνότητα ἀνταποκρινομένην εἰς διάφορον ταχύτητα ἐξατμίσεως τῶν ἐν αὐτῷ περιεχομένων ἰσοτόπων. Ἐπαναλαμβάνοντες τὴν ἀπόσταξιν μὲ τὸ ἀποσταχθὲν ποσὸν τοῦ ὑδραργύρου φθάνομεν μετὰ 10—12 ἀποστάξεις εἰς ὑδραργυρον τοῦ ὁποίου ἡ πυκνότης διαφέρει τοῦ ἀρχικοῦ καὶ δὴ εἶναι μικροτέρα αὐτῆς. Ἡ διαφορὰ ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι τὰ ἐλαφρότερα ἰσότοπα τοῦ ὑδραργύρου διὰ τῆς ταχυτέρας αὐτῶν ἀποστάξεως συνεσωρεύθησαν εἰς τὸ ἀποσταχθὲν μίγμα.

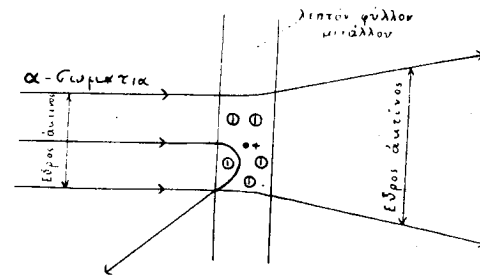
Ἐτέρα μέθοδος ἀποχωρισμοῦ τῶν ἰσοτόπων συνίσταται εἰς τὴν ἐκμετάλλευσιν τῶν διαφορῶν εἰς τὰς ταχύτητας τῆς διαχύσεως τῶν διαφορῶν ἰσοτόπων. Ἡ μέθοδος αὕτη, ἐφαρμοσθεῖσα ὑπὸ τοῦ Hertz εἰς συσκευὴν

ἐργαζομένην εἰς διαδοχικὰς βαθμίδας διαχύσεως, τῆς ὁποίας ἡ ἀρχὴ εἶναι ὁμοία μὲ τὴν ἀρχὴν τῆς ἀντλίας διαχύσεως τοῦ Langmuir, ἐπιφέρει σχεδὸν τέλειον ἀποχωρισμὸν τῶν ἰσοτόπων τοῦ ὑδρογόνου.

Ἐτέρα μέθοδος ἀποχωρισμοῦ ἰσοτόπων ὑπεδείχθη ὑπὸ τοῦ W. Kuhn καὶ δύναται νὰ χαρακτηρισθῇ ὡς φωτοχημικὴ μέθοδος. Ἐπειδὴ τὰ μοριακὰ φάσματα ἀπορροφήσεως μορίων συνισταμένων ἐκ δύο ἰσοτόπων, ὡς π. χ. HCl₈₅ καὶ HCl₈₆ διαφέρουσι κατὰ τι εἰς τὴν θέσιν αὐτῶν, (βλπ. κεφάλαιον φωτοχημείας) εἶναι δυνατὸν διὰ προσβολῆς τοῦ μίγματος τῶν ἰσοτόπων μὲ ἀκτῖνας ἀκριβῶς ἐκείνου τοῦ μήκους κύματος, τὸ ὁποῖον ἀπορροφᾶται μόνον ἀπὸ τὸ ἕτερον τῶν ἰσοτόπων, νὰ προκαλέσωμεν φωτοχημικὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ ἐνὸς μόνον ἰσοτόπου. Καίτοι αἱ διαφοραὶ εἰς τὰ φάσματα τῆς ἀπορροφήσεως εἶναι πάρα πολὺ μικραὶ ἀνερχόμεναι μόνον εἰς δέκατα τοῦ Å, ἐν τούτοις κατορθώθη ὑπὸ τοῦ Kuhn ὁ φωτοχημικὸς ἀποχωρισμὸς τῶν ἰσοτόπων τοῦ χλωρίου.

§ 5. Τὸ ἀτομικὸν πρότυπον τοῦ Rutherford.

Τὸ κλασσικὸν πείραμα τοῦ Rutherford διὰ τοῦ ὁποίου ἐτέθη ἡ βᾶσις τῆς νεωτέρας ἀτομικῆς θεωρίας εἶναι τὸ πείραμα τοῦ σκεδασμοῦ, τὸν ὁποῖον ὑφίσταται δέσμη ἀκτίνων α κατὰ τὴν δίοδόν της διὰ λεπτοτάτων μεταλλικῶν φύλλων. Ὁ Rutherford, ἐπεκτείνων τὰ πειράματα τοῦ Lenard ἐπὶ τῆς διαπερατότητος τῆς ὕλης δι' ἀκτῖνας α, παρετήρησεν, ὅτι τὸ εὖρος τῆς δέσμης ὑφίσταται μετὰ τὴν δίοδόν της διὰ τῶν μεταλλικῶν φύλλων ἐπιπλάτυνσιν τινα.



Σχ. 71.

Ταύτην δυνάμεθα νὰ ἐρμηνεύσωμεν μόνον διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι τὰ ἄτομα εἶναι διαπερατὰ διὰ ταχύτατα σωματία ἐξ ἰόντων ἡλίου καὶ δεύτερον ὅτι συνίστανται ἐκ θετικῆς καὶ ἀρνητικῆς ἠλεκτρικῆς, ἧτις ἐκτρέπει τὰ σωματία α τῆς τροχιάς των.

Προκειμένου περὶ τῆς τοποθετήσεως τῶν ἐν τῷ ἀτόμῳ ἀνακαλυφθέντων θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν φορτίων, τὰ πειράματα τοῦ Rutherford ἀπέδειξαν, ὅτι τὰ μὲν θετικὰ φορτία εἶναι συγκεντρωμένα εἰς ἓνα πολὺ μικρὸν χωρὸν ἐν τῷ ἀτόμῳ, τὰ δὲ ἀρνητικὰ φορτία εἶναι κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ἐσκεδασμένα ἐν αὐτῷ. Τοῦτο προκύπτει ἐκ τῆς παρατηρή-

σεως, ότι ακτίνες τινες εκτρέπονται τόσον τῆς τροχιάς των, ὥστε νὰ ἀναστρέφωσι τὴν διεύθυνσιν τῆς πορείας των (σχ. 71). Ἡ ἀναστροφή συμβαίνει πολὺ σπανιότερον τῆς εὐθυγράμμου ἐκτροπῆς τῶν ἀκτίνων ἐκ τῆς ἀρχικῆς των κατευθύνσεως. Διὰ τὴν σπανιότητα ταύτην ὑπεύθυνος εἶναι ὁ μικρὸς χῶρος ἐν τῷ ὁποίῳ εἶναι ἐντοπισμένη ἡ θετικὴ ἠλεκτρικὴ, πρὸς τὴν ὁποίαν ὁμοιομόρφως φορτισμένα εἶναι καὶ τὰ βλήματα τῶν ἰόντων τοῦ ἡλίου.

Ὁ Rutherford συνεταύτισε τὰ ἀρνητικὰ ἠλεκτρικὰ φορτία τοῦ ἀτόμου μετὰ τὰ ἠλεκτρόνια, γνωστὰ ἐκ τῶν καθοδικῶν ἀκτίνων ὡς ἡ ἐλευθέρω ἀρνητικὴ ἠλεκτρικὴ. Διὰ τὰ θετικὰ φορτία παρεδέχθη, ὅτι εὐρίσκονται συγκεντρωμένα εἰς τὸν πυρῆνα τοῦ ἀτόμου, ὅστις εἶναι καὶ ἡ ἕδρα ὁλοκλήρου τῆς μάζης αὐτοῦ, ἐν συμφωνίᾳ μετὰ τὰ ἀποτελέσματα τῆς τότε πειραματικῆς ἐρευνῆς, καθ' ἣ δὲν εἶχε συναντηθῆ ἡ θετικὴ ἠλεκτρικὴ ἐλευθέρω ὕλης.

Σχετικῶς μετὰ τὸν τρόπον τῆς ἰσορροπίας τῶν θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν φορτίων, ἅτινα ὄφειλον νὰ εὐρίσκωνται εἰς ὠρισμένην ἀπ' ἀλλήλων ἀπόστασιν ἐν ἰσορροπίᾳ, χωρὶς νὰ καταστρέφονται δι' ἐξουδετερώσεως, ὁ Rutherford παρεδέχθη, ὅτι τὰ ἠλεκτρόνια περιγράφοντα περὶ τὸν θετικὸν πυρῆνα κυκλικὰς τροχιάς, ἀνισταθμίζουσι διὰ τῆς φυγόκεντρον δυνάμεώς των τὴν ἐλκτικὴν δύναμιν τοῦ πυρῆνος. Αἱ δυνάμεις λοιπόν, αἵτινες εὐρίσκονται ἐν ἰσορροπίᾳ, εἶναι ἀφ' ἐνὸς μὲν ἡ ἠλεκτροστατικὴ ἔλξις μεταξὺ πυρῆνος καὶ ἠλεκτρονίων, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἡ φυγόκεντρος δύναμις, ἣτις ἀναπτύσσεται διὰ τῆς περιστροφῆς αὐτῶν περὶ τὸν πυρῆνα.

Μὲ ἄλλους λόγους ὁ Rutherford ἐδημιούργησε διὰ τὸ ἄτομον πλανητικὸν τι σύστημα ὁμοιάζον μετὰ τὰ κοσμικὰ πλανητικὰ συστήματα. Τὸ πρότυπον τοῦτο ἦτο ἱκανὸν νὰ ἐξηγήσῃ τὰ ἀναφερθέντα ἀποτελέσματα τοῦ σκεδασμοῦ τῶν ἀκτίνων α διὰ λεπτοτάτων μεταλλικῶν φύλλων, ὡς καὶ τὴν ἠλεκτρικὴν οὐδετερότητα τῶν ἀτόμων παρὰ τὴν ἀποδειχθεῖσαν παρουσίαν θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν φορτίων, δὲν ἠδύνατο ὅμως νὰ ἐξηγήσῃ τὰς πολλαπλὰς ὀπτικὰς ιδιότητας τοῦ ἀτόμου, πρωτίστως δὲ τὰς φασματικὰς γραμμὰς, ἅς τὰ ἄτομα ἐκπέμπουσιν ἐν διεγέρσει. Ἐκτὸς ὅμως τούτου τὸ πρότυπον τοῦ Rutherford δὲν εἶναι σταθερόν, διότι τὰ περιστρεφόμενα ἠλεκτρόνια πρέπει, συμφώνως μετὰ τοὺς νόμους τῆς ἠλεκτροδυναμικῆς, νὰ ἀποβάλλωσι ἐνέργειαν δι' ἀκτινοβολίας καὶ συνεπῶς νὰ πλησιάζωσιν ὁλοὲν πρὸς τὸν πυρῆνα. Ἡ ἀπώλεια ἐνεργείας δι' ἀκτινοβολίας εἶναι ἀπαίτησις τῆς ἠλεκτροδυναμικῆς καὶ συναντᾶται πάντοτε, ὅταν ἡ ἠλεκτρικὴ κινήται ἐν τῷ χώρῳ, ὅπως π. χ. κατὰ τὴν ἐκπομπὴν τῶν ἠλεκτρομαγνητικῶν κυμάτων εἰς τὴν ἀσύρματον τηλεγραφίαν. Ὁ Rutherford δὲν κατόρθωσε νὰ ἀρῇ τὴν δυσκολίαν αὐτήν, ἣτις παρέμεινεν ἐπὶ πολλὰ ἔτη ὡς τὸ τρωτὸν σημεῖον τῆς θεωρίας του, μέχρις ὅτου

τὸ ἔτος 1912 ὁ Bohr δι' εἰσαγωγῆς τῆς ἰδέας τῶν κουάντων εἰς τὴν θεωρίαν τοῦ ἀτόμου ἔδωκε νέαν ὄθησιν εἰς τὸ πρόβλημα. Ἴνα ἐννοήσωμεν ὅμως τὴν θεωρίαν τῶν κουάντων, ἣτις δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ἡ ἀτομιστικὴ ἀντίληψις τῆς ἐνεργείας, πρέπει νὰ ἀσχοληθῶμεν μετὰ τὴν ἱστορικὴν αὐτῆς ἐξέλιξιν.

§ 6. Βασικά τινα ἐπὶ τῆς θεωρίας τῶν κουάντων.

Ὡς ἀπαρχὴν τῆς θεωρίας τῶν κουάντων πρέπει νὰ θεωρήσωμεν τὰς προσπάθειάς των ἐρευνητῶν, ὅπως ἐρμηνεύσωσι τὴν ἀκτινοβολίαν τοῦ μέλανος σώματος. Ἡ ἔντασις καὶ σύνθεσις τῆς ἀκτινοβολίας τὴν ὁποίαν ἐκπέμπει τὸ μέλαν σῶμα ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν αὐτοῦ. Τὴν αὔξησιν τῆς ἐντάσεως μετὰ τὴν θερμοκρασίαν διετύπωσαν οἱ Stefan καὶ Boltzmann εἰς τὸν κατ' αὐτοὺς ὀνομασθέντα νόμον, ὅστις ἔχει τὴν μορφήν:

$$E = \sigma T^4. \quad (192)$$

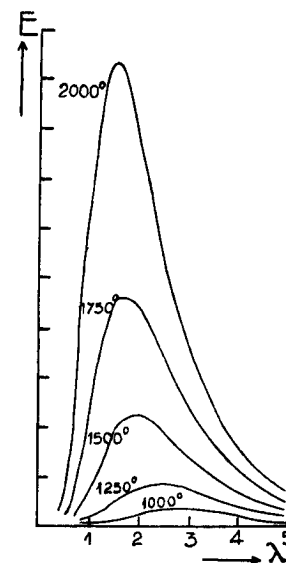
Ἡ ὀλικὴ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας E μεταβάλλεται μετὰ τὴν τετάρτην δύναμιν τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας.

Ἀφ' ἑτέρου ἡ φασματοσκοπικὴ ἀνάλυσις τῆς ἀκτινοβολίας τοῦ μέλανος σώματος δεικνύει, ὅτι ὑφίσταται μέγιστόν τι δι' ὠρισμένον μῆκος κύματος, τοῦ ὁποίου ἡ θέσις ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Αὐξαγομένης τῆς θερμοκρασίας τὸ μέγιστον μεταπίπτει πρὸς μικρότερα μῆκη κύματος ἐν συμφωνίᾳ μετὰ τὴν παρατήρησιν, ὅτι σῶμα θερμοαινόμενον ἀρχικῶς μὲν ἐρυθροπυροῦται, κατόπιν δὲ λευκοπυροῦται, δηλ. τὸ ἐρυθρὸν χροῶμα ὀπισθοχωρεῖ ἔναντι λευκοῦ χροῶματος. Ὁ νόμος τοῦ W. Wien ἐκφράζει τὴν ἐξάρτησιν αὐτήν:

$$\lambda_{\text{μεγ.}} = \frac{\text{σταθερὰ}}{T} \quad (193)$$

Ἡ εἰκὼν 72 παριστᾷ τὴν ἔντασιν τῆς ἀκτινοβολίας τοῦ μέλανος σώματος συναρτήσιν τοῦ μήκους κύματος εἰς διαφόρους θερμοκρασίας.

Οἱ δύο αὐτοὶ ἀνεξάρτητοι νόμοι συνωφίσθησαν ὑπὸ τῶν Rayleigh-Jeans εἰς τὸν τύπον:



Σχ. 72.

$$E_{\lambda T} = \frac{c}{\lambda^4} kT \quad (194)$$

ἔνθα c σημαίνει τὴν ταχύτητα τῆς διαδόσεως τοῦ φωτός, k τὴν σταθερὰν τοῦ Boltzmann, T τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν, λ τὸ μῆκος κύματος καὶ $E_{\lambda T}$ τὴν δι' ὠρισμένην θερμοκρασίαν καὶ συχνότητα ἐκπεμπομένην

ἀκτινοβολίαν. Ἡ ἐξίσωσις (194), ἣτις ἔχει ὡς βᾶσιν τὴν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς κινητικῆς θεωρίας ἀναπτυχθεῖσαν ἀρχὴν τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας λέγει, ὅτι ὁ γραμμικὸς δονητὴς δηλ. ὑλικὸν σωματίον δονούμενον εἰς μίαν μόνον διάστασιν περὶ θέσιν τινα ἰσορροπίας, περιέχει τὸ ποσὸν τῆς ἐνεργείας $U=kT$ καὶ ἀκτινοβολεῖ τὸ τμήμα $\frac{c}{\lambda^4}$ αὐτῆς.

Ἡ διερεύνησις τῆς ἐξίσωσεως (194) ἀποδεικνύει ὅμως, ὅτι αὕτη δὲν συμφωνεῖ μὲ τὸ πείραμα, διότι ἀπαιτεῖ ὅπως ἡ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας γίνεταί ὀλοὲν μεγαλειτέρα, ὅσον μικρότερον τὸ μῆκος κύματος καὶ ὅπως τεῖνῃ πρὸς τὸ ἄπειρον διὰ μῆκος κύματος ἴσον πρὸς τὸ μηδέν. Τὸ πείραμα ὅμως διδάσκει, ὅτι ἡ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας φθάνει μέχρις ἐνὸς μεγίστου, ὅταν αὐξάνῃ τὸ μῆκος κύματος καὶ κατόπιν πίπτει πάλιν (βλέπε εἰκ. 72).

Ὁ Planck ἀνεγνώρισεν, ὅτι ἡ αἰτία τῶν ἀσυμφωνιῶν αὐτῶν πρέπει νὰ ἀναζητηθῇ εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας, τὴν ὁποίαν οἱ Rayleigh καὶ Jeans ἔθεσαν ὡς βᾶσιν διὰ τὴν παραγωγὴν τῆς ἐξίσωσεως (194). Ἀντ' αὐτῆς ὁ Planck εἰσήγαγεν τὴν ὑπόθεσιν, ὅτι ὁ γραμμικὸς δονητὴς, δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ προσλάβῃ ἢ νὰ ἀποδώσῃ τυχούσας ποσότητες ἐνεργείας, ἀλλ' ὠρισμένα ποσὰ τῶν ὁποίων ἡ τιμὴ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συχνότητα δονήσεως.

Κατὰ μὲν τὴν κλασσικὴν μηχανικὴν ἀντίληψιν τὰ ποσὰ τῆς ἐνεργείας τὰ ὁποῖα θὰ ἠδύναντο νὰ προσλάβωσιν ἢ νὰ ἀποδώσωσιν δονούμενα σωματῖα εἶναι τυχαῖα. Ὁ Planck ὅμως θέτει ὡς κύριον αἷτημα τῆς θεωρίας του, ὅπως τὰ ποσὰ ταῦτα τῆς ἐνεργείας, δὲν εἶναι τυχαῖα, ἀλλὰ ἀκέραια πολλαπλάσια ἐνὸς ἐλαχίστου ποσοῦ, τὸ ὁποῖον θὰ ὀνομάσωμεν κουάντον καὶ τοῦ ὁποῖου ἡ τιμὴ καθορίζεται διὰ τῆς θεμελιώδους σχέσεως:

$$\epsilon = h\nu \quad (195)$$

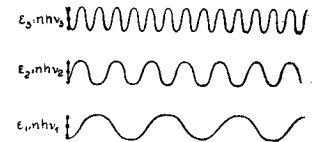
ἔνθα h σημαίνει σταθερὰν τινα, ἔχουσαν τὴν διάστασιν τῆς δρασσεως. Ἡ σταθερὰ h ἔχει τὴν τιμὴν $6,548 \cdot 10^{-27}$ ἔργια· δευτερόλεπτον καὶ ὀνομάσθη σταθερὰ τοῦ Planck. Ἡ εἰκὼν 73 παριστᾷ τρία ὑλικά σωματῖα δονούμενα εἰς μίαν μόνον διάστασιν μὲ διαφόρους συχνότητας. Αἱ

μεταβολαὶ τῆς ἐνεργείας θὰ ἰσοῦνται συνεπῶς μὲ $\Delta u = n\epsilon$ ἔνθα n προσλαμβάνει τὰς τιμὰς 0, 1, 2, 3, 4 κτλ. Καθὼς βλέπομεν τὰ ποσὰ τῆς ἐνεργείας τὰ ὁποῖα ἐκπέμπουν οἱ δονηταὶ εἶναι ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ ὑφ' ἐνὸς h καθοριζόμενον ποσοῦ. Τὸ ποσὸν τοῦτο τῆς ἐνεργείας ϵ δὲν εἶναι παγκοσμίως καθωρισμένον δι' ὅλα τὰ φαινόμενα, δι' ὅλους τοὺς δονητάς, ἀλλὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συχνότητα μεθ' ἧς πάλλεται ὁ δονητὴς καὶ εἶναι ἀνάλογον πρὸς αὐτήν. Ὡς πρὸς τοῦτο διαφέρει ἡ ἀτομιστικὴ ἀντίληψις τῆς ἐνεργείας ῥιζικῶς ἀπὸ τὴν ἀτομιστικὴν ἀντίληψιν τῆς ὕλης. Διότι διὰ μὲν τὴν ὕλην ὑφίσταται ἐν ἐλάχιστον ὑλικὸν σωματίον, τὸ ὁποῖον δὲν δύναται πλέον νὰ ὑποδιαιρεθῇ, ὡς τοιοῦτον δὲ παραδεχόμεθα σήμερον τὸ πρωτόνιον, ἐνῶ διὰ τὴν ἐνεργειαν δὲν ὑπάρχει τοιοῦτον, καθ' ὅσον τὸ μέγεθος τοῦ quantum ἐξαρτᾶται συμφώνως μὲ τὴν σχέσιν (195) ἀπὸ τὸ μέγεθος τῆς συχνότητος τοῦ δονητοῦ, δηλαδὴ ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν παλμικῶν κινήσεων, τὰς ὁποίας διεξάγει ὁ δονητὴς εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου. Ἐπειδὴ δὲ δὲν ὑφίσταται, μέχρι σήμερον τοῦλάχιστον, περιορισμὸς τις ὡς πρὸς τὸ μέγεθος τῆς συχνότητος, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ προσλάβῃ δονητὴς τις, ἔπεται, ὅτι δὲν ὑφίσταται καὶ περιορισμὸς τις ὡς πρὸς τὸ μέγεθος τοῦ quantum ϵ . Ἡ συχνότης ν δύναται νὰ προσλάβῃ ὅλας τὰς τιμὰς ἀπὸ μηδέν ἕως ἄπειρον καὶ κατ' ἀκολουθίαν καὶ τὸ quantum.

Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνομεν, ὅτι ὑπάρχουσιν ἐνεργητικῶς μεγάλα κουάντα καὶ μικρὰ τοιαῦτα. Τὸ μέγεθός των δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ ἄλλο τι εἰ μὴ ἀπὸ τὴν συχνότητα ν , μεθ' ἧς δονοῦνται τὰ σωματῖα.

Ἐκεῖνο λοιπὸν τὸ ὁποῖον εἶναι παγκοσμίως σταθερὸν καὶ δὲν δύναται νὰ ὑποδιαιρεθῇ, ἀλλ' ἀποτελεῖ πράγματι ἀδιαίρετον στοιχεῖον ἐν τῇ φύσει, ὅπως τὸ ἠλεκτρόνιον, ὅπερ εἶναι τὸ ἀδιαίρετον στοιχεῖον τῆς ἠλεκτρικῆς, εἶναι τὸ στοιχεῖον τῆς δρασσεως παριστώμενον διὰ τῆς σταθερᾶς τῆς δρασσεως h τοῦ Planck. Συνεπῶς ἡ δρασσις καὶ οὐχὶ ἡ ἐνεργεια, δὲν δύναται νὰ διαιρεθῇ ἐπ' ἄπειρον. Ἡ ἀτομικότης τῆς ἐνεργείας προκύπτει δευτερευόντως ἐκ τῆς ἀτομικότητος τῆς δρασσεως, διὰ τοῦ καθορισμοῦ μιᾶς συχνότητος ν διὰ τὴν δρασσιν ἐνὸς ἐκάστου στοιχειώδους φαινομένου. Ὄταν ὀρίσωμεν τὴν συχνότητα ἐνὸς δονητοῦ, τότε ὀρίζεται καὶ ἡ τιμὴ τοῦ ϵ . Τὰ ποσὰ τῆς ἐνεργείας, ἅτινα οὕτως ὀρίζονται νὰ προσλάβῃ ἢ ν' ἀποδώσῃ, δὲν εἶναι πλέον τυχαῖα, ἀλλ' ὠρισμένα ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ quantum ϵ .

Μέχρι σήμερον δὲν εἶναι δυνατόν νὰ δώσῃ τις παραστατικὴν εἰκὼνα τῆς γήνησις διὰ τὸ περιέργον αὐτὸ φαινόμενον τῆς ἀτομικότητος τῆς ἐνεργείας.



Σχ. 73.

δράσεως και θά ἦτο φρόνιμον διὰ τὴν κατανόησιν αὐτοῦ νὰ ἀρκεσθῶ-
μεν μόνον εἰς τὴν ἀπλὴν συμβολικὴν παραστατικότητά τῶν ἀναφερομένων
μαθηματικῶν ἐξισώσεων. Ἐὰν ὅμως μαζί με τὸν Planck παραδεχθῶμεν
τὴν ὑπαρξίν ἑνὸς τοιούτου παγκοσμίου στοιχείου ἐνεργείας καὶ εἰσαγά-
γωμεν αὐτὸ εἰς τὰς ἐξισώσεις τὰς περιγραφούσας τὰς σχέσεις μεταξὺ ἐνεργη-
τικῶν περιεχομένου τοῦ δονητοῦ καὶ ἀκτινοβολουμένης ἐνεργείας, τότε
καταλήγομεν εἰς τὴν κάτωθι ἐξίσωσιν τοῦ μέλανος σώματος:

$$E_{\lambda T} = \frac{c}{\lambda^4} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (196)$$

ἥτις εὐρίσκεται ἐν πλήρει συμφωνίᾳ μετὰ τὸ πείραμα. Ἐν τῇ ἐξίσωσει
ταύτῃ σημαίνουσι c τὴν ταχύτητα τῆς διαδόσεως τοῦ φωτός, ν τὴν συ-
χνότητα τοῦ δονητοῦ k τὴν σταθερὰν τοῦ Boltzmann, T τὴν ἀπόλυτον
θερμοκρασίαν καὶ h τὴν σταθερὰν τοῦ Planck. Διερευνῶντες τὴν ἐξίσω-
σιν ἀναγνωρίζομεν, ὅτι αὕτη προβλέπει τὴν ἐμφάνισιν μεγίστου εἰς τὰς
καμπύλας τῆς ἀκτινοβολίας τοῦ μέλανος σώματος. Ἡ ἐξίσωσις τοῦ
Planck διαφέρει τῆς ἐξισώσεως τῶν Rayleigh-Jeans, κατὰ τὸ ὅτι τὸ ἐνεργη-
τικὸν περιεχόμενον τοῦ δονητοῦ U δὲν εἶναι ἴσον μετὰ kT , ὡς ἀπαιτεῖ
ἡ ἀρχὴ τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας, ἀλλὰ ἰσοῦται μετὰ

$$\frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1} \quad (197)$$

ἐνθα τὸ ϵ παριστᾷ τὸ ἐλάχιστον ποσὸν ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ
προσλάβῃ ἢ ν' ἀποδώσῃ ὁ δονητὴς κατὰ τὴν ἀκτινοβολίαν του.

Ὁ τύπος 196 τοῦ Planck προκύπτει κατὰ τὰ ἄλλα ἀφ' ἑαυτοῦ, ἐὰν
εἰς τὴν ἐξίσωσιν τῶν Rayleigh-Jeans ἀντικαταστήσωμεν τὴν ἐνέργειαν
 U διὰ τῆς κουαντοποιηθείσης ἐνεργείας (197).

§ 7. Αἱ εἰδικαὶ θερμότητες τῶν στερεῶν σωμάτων εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας.

Ὡς πρώτην ἐφαρμογὴν τῆς ἰδέας τῆς κουαντοποιήσεως τῆς ἐνεργείας,
ὡς συνέπειαν τῆς κουαντοποιήσεως τῆς δράσεως, θά γνωρίσωμεν τὴν ἐξή-
γησιν τῶν ἀνωμαλιῶν, αἵτινες παρατηροῦνται εἰς τὰς εἰδικὰς θερμότητας
τῶν στοιχείων εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας.

Συμφώνως μετὰ τὴν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς κινητικῆς θεωρίας ἀναπτύ-
χθεισαν ἀπλὴν θεωρίαν τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων, αἱ εἰδικαὶ θερμότητες
τῶν σωμάτων ὑπολογίζονται δι' ἀπλῆς ἀριθμῆσεως τῶν βαθμῶν τῆς

ἐλευθερίας τῶν μορίων, ἐνθα δι' ἐκάστην δυνατότητα κινήσεως λογίζε-
ται τὸ ποσὸν μιᾶς θερμίδος (βλέπ. σελ. 86). Ἡ εἰδικὴ θερμότης ὑπολο-
γίζεται ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀρχῆς τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας, συμφώνως
πρὸς τὸν τύπον (81). Κατ' ἀκολουθίαν ἡ εἰδικὴ θερμότης τοῦ στερεοῦ
σώματος δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ θά ἔπρεπε νὰ ἔχη
πάντοτε τὴν σταθερὰν τιμὴν τῶν 6.0 θερμίδων εἰς ὅλας τὰς θερμοκρα-
σίας ἀπὸ τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς μέχρι τῶν ὑψηλοτάτων θερμοκρασιῶν.

Ἀντιθέτως ὅμως πρὸς τὴν ἀπαίτησιν αὐτὴν τῆς κινητικῆς θεωρίας
παρατηρεῖται, ὅτι ἡ εἰδικὴ θερμότης ὄλων ἐν γένει τῶν σωμάτων πί-
πτει, ταπεινουμένης τῆς θερμοκρασίας καὶ προσλαμβάνει εἰς θερμοκρασίας
πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς τόσον μικρὰς τιμὰς, ὥστε νὰ μὴ δύναται
κἂν νὰ μετρηθῇ, δηλαδὴ αὕτη πρακτικῶς μηδενίζεται. Διὰ τὸ φαινόμε-
νον τοῦτο δὲν ὑπῆρχεν ἰκανοποιητικὴ ἐξήγησις μέχρι τῆς ἐποχῆς τῆς
ἀνακαλύψεως τῶν κουάντων ὑπὸ τοῦ Planck.

Ὁ Einstein ἐφήρμοσε τὴν ἰδέαν τοῦ Planck περὶ τῆς κουαντώσεως
τῆς δράσεως εἰς τὰς εἰδικὰς θερμότητας τῶν στερεῶν σωμάτων συλλογι-
σθεῖς, ὅτι δυνάμεθα νὰ ἀντιληφθῶμεν στερεόν τι σῶμα ὡς σύστημα δο-
νητῶν ἐν τῷ χώρῳ, δηλ. ὑλικῶν σωμάτων παλλομένων εἰς τὰς τρεῖς
κατευθύνσεις τοῦ χώρου, τῶν ὁποίων ὅμως ἡ ἐνέργεια δὲν εἶναι τυχοῦσα,
ἀλλ' ἔχει κουαντοποιηθῆ συμφώνως μετὰ τὴν συχνότητα τῆς δονήσεως.
Εἰς τὴν ἐξίσωσιν λοιπόν:

$$\frac{dU}{dT} = \frac{d(3NkT)}{dT} = 3Nk = 3N \frac{R}{N} = 3R = C_v = 6$$

πρέπει, ἵνα συμμορφωθῶμεν μετὰ τὴν πραγματικότητα, νὰ ἀντικαταστήσω-
μεν τὴν ἐνέργειαν $3NkT$, διὰ τῆς κουαντοποιημένης ἐνεργείας τῶν ἐν τῷ
χώρῳ δονητῶν:

$$3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (198)$$

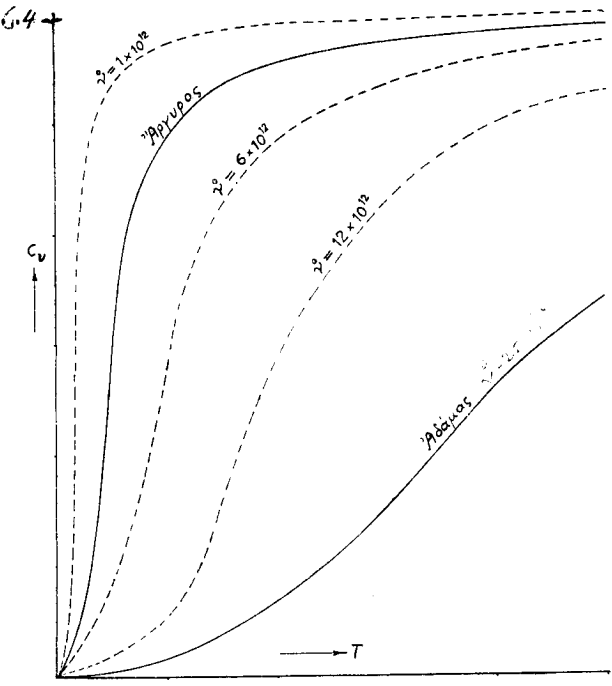
Ἴνα ὑπολογίσωμεν τὴν εἰδικὴν θερμότητα τοῦ σώματος διαφορίζομεν
τὴν ἔκφρασιν (198) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν καὶ καταλήγομεν οὕτω εἰς
τὸν πολύπλοκον μὲν τύπον

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 3Nk \frac{B^2 \cdot e^B}{(e^B - 1)^2} \quad (199)$$

ἐνθα τὸ B ἐτέθη χάριν συντομίας ἀντὶ τῆς ἐκφράσεως $\frac{h\nu}{kT}$, ὁ ὁποῖος
ὅμως περιγράφει ἐξαντλητικῶς τὴν μέχρι τοῦδε δυσεξήγητον ἐξάρτησιν

των ειδικων θερμοτητων απο την θερμοκρασιαν. Εις τον τυπον τουτον ανευρισκομεν ως νεαν μεταβλητην την συχνότητα ν, μεθ' ης δονουνται τα ατομα εις το στερεον κρυσταλλικον πλεγμα.

Η εικων 74 παριστα την εξαρτησιν της ειδικης θερμοτητος απο την θερμοκρασιαν δια συστηματα δονητων εν τω χωρω, παλλομενων με διαφορους συχνότητας ν κατα τον τυπον (199). Παρατηροουμεν, οτι οσον μεγαλιτερα εινα η συχνότης τόσοσ ενωριτερον αρχίζει η πτώσις της ειδικης θερμοτητος. Η απαίτησις αυτή της θεωρίας επιβεβαιούται υπό του πειράματος.



Σχ. 74.

ο άργυρος, ο μόλυβδος, εμφανίζουν την πτώσιν των ειδικων θερμοτητων εις πολυ χαμηλοτερας θερμοκρασιας.

Εκ της υποθέσεως των Planck - Einstein γίνεται απ' ευθείας αντιληπτόν, οτι η ειδικη θερμοτης των στερεων σωμάτων προέπει να εξαρτάται απο την θερμοκρασιαν. Διότι αφού η ενέργεια του γραμμικού δονητού ισοϋται με:

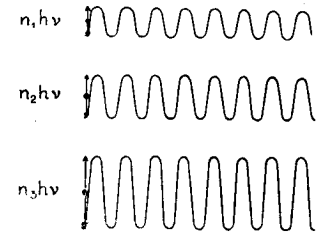
$$E = nh\nu$$

ένθα το n δύναται να προσλάβη μόνον τιμάς ακραίων αριθμών, σημαίνει, οτι εις χαμηλάς θερμοκρασιας, ένθα αι ωθήσεις, τας οποίας υφίστα-

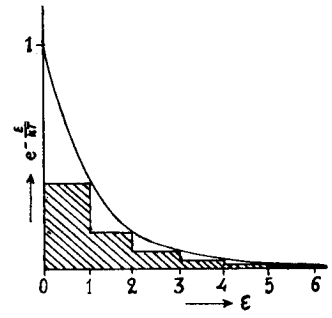
ται υπό μορφήν αδάμαντος, του οποίου τα άτομα κινούνται μετά μεγάλης συχνότητος (25 · 10¹² φορές κατὰ δευτερόλεπτον) παρουσιάζει εις συνήθη θερμοκρασίαν πολυ μικράν ειδικήν θερμοτήτα, (2,1) δεικνύων ούτω πολυ ένωρις το φαινόμενον της πτώσεως των ειδικων θερμοτητων. Τουναντίον άλλα σώματα, των οποίων τα άτομα δονουνται μετά μικροτερας συχνότητος, όπως

ται το στερεον σώμα υπό μορίων αερίου τινός, δέν έχουνσι μεγάλην ενέργειαν και συνεπώς οι δονηται δέν δύναται να προσλάβωσι αυτήν ως μη επαρκούσαν όπως φέρη αυτούς εις την επομένην ενεργητικήν βαθμίδα, ανταποκρινομένην εις τον άμέσως υψηλότερον κουαντικόν αριθμόν.

Οι δονηται, οιτινες έχουνσι διαφορους κουαντικούς αριθμούς n, αλλά δονουνται μετά της αυτής συχνότητος διαφέρουσι κατὰ το οτι το πλάτος της δονήσεως αυτών έχει τιμάς μεταβαλλόμενας ουχι συνεχώς, αλλά ασυνεχώς, όπως δεικνύει η εικων 75. Αυτη παριστα τρεις γραμμικούς δονητας του αυτού κρυσταλλικού πλέγματος δονουμένους μετά της αυτής μεν συχνότητος, άλλ' εύρισκομένους εις διάφορον κουαντικόν ύψος, δηλαδή ο πρώτος δονητης έχει τον κουαντικόν αριθμόν 1, ο δεύτερος τον κουαντικόν αριθμόν 2 και ο τρίτος τον κουαντικόν αριθμόν 3. Ως βλέπομεν το εύρος των κυμάνσεων μεταβάλλεται κατὰ τρόπον ασυνεχη. Ο δονητης δέν δύναται να δονηται μετ' εύρους έχοντος ένδιάμεσον τιμήν μεταξυ των αναγεγραμμένων. Όταν λοιπόν τα επί του κρυσταλλικού πλέγματος προσκρούοντα μόρια, άτινα επιχειροϋσι να αυξησωσι το θερμοικόν περιεχόμενον, δέν έχωσιν αρκετήν ενέργειαν, ίνα μεταφέρωσι τον δονητην απο του πρώτου εύρους εις το δεύτερον, τότε τα άτομα του πλέγματος δέν προσλαμβάνουσι καν την προσφερομένην ενέργειαν. Τοϋτο σημαίνει, οτι η θερμοχωρητικότητα του σώματος, δηλαδή η ικανότης αυτου όπως αποθηκεύση ενέργειαν, έχει υποστη έλάττωσιν.



Σχ. 75.

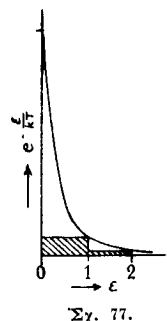


Σχ. 76.

Εις το κρυσταλλικόν πλεγμα δέν υπάρχουνσι δονηται ένδός μόνον κουαντικού αριθμού, άλλ' άπαντες απο 0 έως ∞, με διάφορον όμως συχνότητα εμφανίσεως. Έντός του πλέγματος υπάρχει μία κατανομή Maxwell των κουαντικών αριθμών, καθ' όμοιον τρόπον, όπως εις αέριόν τι υπάρχει κατανομή των διαφορων ταχυτήτων. Έλαττωμένης λοιπόν της θερμοκρασιας η κατανομή αυτη των κουαντικών αριθμών υφίσταται μετατόπισιν προς μικροτεροους αριθμούς, δια τους άνωτέρω αναπτυχθέντας λόγους, σημαίνουσαν έλάττωσιν της θερμοχωρητικότητος του συστήματος.

Εξ αυτου συμπεραίνομεν, οτι η κουάντωση της ενεργείας, καθίστα-

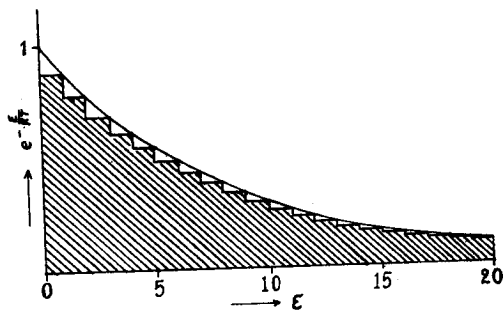
ται προφανής όταν η θερμοκρασία είναι ταπεινή. Είς ύψηλās θερμοκρασίας αι διαφοραί μεταξύ τής κουαντοποιημένης ἐνεργείας και τής ἐνεργείας, τήν ὁποίαν θὰ εἶχε τὸ πλέγμα, ἐὰν ἡ πρόσληψις ἦτο συνεχής, γίνονται ὀλοὲν μικρότερα. Αἱ καμπύλαι τῶν σχημάτων 76 καὶ 77 παριστῶσι τὸ



Σχ. 77.

ἐνεργητικὸν περιεχόμενον τοῦ ἀδάμαντος εἰς ὑψηλὴν καὶ εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν, τὸ δὲ σχ. 78 τὸ θερμικὸν περιεχόμενον τοῦ μολύβδου. Αἱ διαφοραί μεταξύ τῶν δύο στοιχείων εἶναι λίαν προφανεῖς. Τὸ φαινόμενον τῆς κουαντοποίησεως τῆς ἐνεργείας εἶναι καταφανέστερον εἰς τήν περίπτωσιν τοῦ ἀδάμαντος, διότι τὰ κουάντα τὰ ὁποῖα δύναται νὰ προσλάβῃ ὁ ἀδάμας, εἶναι πολὺ μεγαλύτερα τῶν κουάντων τοῦ μολύβδου, ἀφοῦ ἡ συχνότης τοῦ ἀδάμαντος εἶναι μεγαλειτέρα τῆς τοῦ μολύβδου. Κατὰ συνέπειαν ὁ ἀδάμας, ἵνα αὐξήσῃ τὸ θερμικὸν του περιεχόμενον ἔχει ἀνάγκην τῆς προσφορᾶς ἐνὸς μεγάλου κουάντου $h\nu$, τὸ ὁποῖον δὲν δύναται νὰ προσφερθῇ εἰς

χαμηλᾶς θερμοκρασίας ὑπὸ ἀερίων μορίων, διότι ταῦτα, λόγῳ τῆς χαμηλῆς θερμοκρασίας, δὲν ἔχουσι τόσῃν ἐνέργειαν. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς αὐτὸ ὁ μολύβδος, ὡς ἔχων συχνότητα μικροτέραν, δύναται νὰ προσλάβῃ καὶ μικρὰ ποσὰ ἐνεργείας $h\nu$ καὶ διὰ τοῦτο ἡ εἰδική του θερμότης διατηρεῖται ἀκεραία μέχρι χαμηλοτάτων θερμοκρασιῶν.



Σχ. 78.

Ἐπειδὴ ἡ συχνότης δονήσεως τῶν ἀτόμων εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα ἀποτελεῖ σταθερὰν ἕξ ἔσου χαρακτηριστικὴν δι' αὐτά, ὅπως π. χ. τὸ σημεῖον τῆς τήξεως στερεοῦ σώματος, διὰ τοῦτο ὀνομάζομεν αὐτὴν ἰδιοσυχνότητα τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος. Ἡ θεωρία τῶν στερεῶν σωμάτων, ἀναπτυχθεῖσα κυρίως ὑπὸ τοῦ Born καὶ Landé, ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἰδιοσυχνότητος τοῦ ἀτόμου, ἐπὶ τῇ βάσει ἄλλων σταθερῶν τῆς στερεᾶς οὐσίας. Οὕτω ὁ Lindemann εὑρεν τὴν κάτωθι ἕξιῶσιν, συσχετίζουσαν τὴν ἰδιοσυχνότητα τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος ν μετὰ τὴν θερμοκρασίαν τῆς τήξεως T καὶ τὸν μοριακὸν ὄγκον αὐτοῦ $M \cdot v$

$$\nu = 2,1 \cdot 10^{12} \cdot \sqrt{\frac{T}{Mv^3}} \quad (200)$$

Ἐπολογίζοντες διὰ τῆς ἕξιῶσεως αὐτῆς τὴν συχνότητα, καταλήγομεν εἰς τιμὰς συμφωνούσας μετὰ τῶν τιμῶν, αἵτινες προκύπτουσιν ἐκ τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων εἰς χαμηλᾶς θερμοκρασίας ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἕξιῶσεως (199) τῶν Einstein - Planck.

Πίναξ 33.

Ἄτομικὴ ἰδιοσυχνότης τῶν στοιχείων.

Στοιχεῖον	Ἰδιοσυχνότης
C (ὡς ἀδάμας)	$25 \cdot 10^{12}$
Cu	$5,9 \cdot 10^{12}$
Ag	$3,2 \cdot 10^{12}$
Pb	$1,4 \cdot 10^{12}$

Ἐκ τοῦ πίνακος βλέπομεν, ὅτι ἡ τάξις μεγέθους τῆς συχνότητος εἶναι ἡ αὐτὴ δι' ὅλα τὰ σώματα, ἀνερχομένη εἰς 10^{12} κατὰ δευτερόλεπτον καὶ ὅτι αἱ τιμαί των διαφέρουσιν μόνον εἰς τοὺς συντελεστάς των.

§ 8. Τὸ ἀτομικὸν πρότυπον τοῦ Bohr.

Τὸ ἔτος 1913 ὁ Δανὸς φυσικὸς N. Bohr ἐφήρμοσε τὸ πρῶτον τὴν θεωρίαν τῶν κουάντων εἰς τὴν ἐσωτερικὴν κατασκευὴν τοῦ ἀτόμου. Κατὰ τὸν Bohr τὰ περὶ τὸν πυρῆνα περιστρεφόμενα ἠλεκτρόνια δὲν δύναται νὰ διαγράψωσι τυχούσας τροχιάς, ἀλλὰ τροχιάς αἵτινες εἶναι προδιαγεγραμμένα ὑπὸ τῆς ἀκολουθίου σχέσεως:

Ἡ δρᾶσις τοῦ περὶ τὸν πυρῆνα περιστρεφομένου ἠλεκτρονίου δὲν δύναται νὰ προσλάβῃ οἰασδήποτε τιμὰς, ἀλλὰ μόνον ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ στοιχειώδους ποσοῦ τῆς δρᾶσεως, τοῦτέστιν τῆς σταθερᾶς τοῦ Planck h .

Πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς δρᾶσεως τοῦ περιστρεφομένου ἠλεκτρονίου πολλαπλασιάζομεν τὴν ἐνέργειαν αὐτοῦ ἐπὶ τὸν χρόνον τῆς περιστροφῆς. Ἡ ἐνέργεια τοῦ περιστρεφομένου ἠλεκτρονίου ἰσοῦται μετὰ τὴν δύναμιν μεθ' ἧς τοῦτο συγκρατεῖται ὑπὸ τοῦ πυρῆνος ἐπὶ τὴν ἀπόστασιν ἀπ' αὐτοῦ, δηλαδὴ ἐπὶ τὴν ἀκτίνα τοῦ ἀτόμου, ἦτοι:

$$\text{Ἐνέργεια} = \text{Δύναμις} \cdot r$$

Ἐπειδὴ ὅμως ἡ δύναμις ἕλξεως πυρῆνος καὶ ἠλεκτρονίου, διὰ τὴν ὁποῖαν παραδεχόμεθα ὅτι ἰσχύει ὁ νόμος τῆς ἀποστάσεως τοῦ Coulomb,

ισούται με την φυγόκεντρον δύναμιν, ήτις αναπτύσσεται κατά την περιστροφήν του ηλεκτρονίου, έχομεν την σχέσιν:

$$\text{Ἐνέργεια} = \frac{e^2}{r} = \frac{4\pi^2 m \cdot r^2}{\tau^2}$$

Κατ' ακολουθίαν ή εξίσωσις τής δράσεως θα είναι:

$$\Delta\alpha\acute{\rho}\alpha\iota\varsigma = \text{Ἐνέργεια} \times \text{χρόνον} = \frac{4\pi^2 \cdot m \cdot r^2}{\tau}$$

θέτοντες δὲ αὐτὴν κατὰ τὴν ἀπαιτήσιν τῆς θεωρίας τοῦ Bohr, ἴσην με ἀκέραιον πολλαπλάσιον τοῦ στοιχείου τῆς δράσεως h, λαμβάνομεν:

$$\frac{4\pi^2 \cdot m \cdot r^2}{\tau} = nh \quad (201)$$

ἐνθα n δύναται νὰ προσλάβῃ μόνον τὰς τιμὰς τῶν ἀκεραίων ἀριθμῶν 1, 2, 3, 4, . . . κ. ο. κ. καὶ ὀνομάζεται κουαντικὸς ἀριθμὸς.

Ὁ Bohr παραδέχεται, ὅτι ὅταν τὸ ηλεκτρόνιον εὐρίσκεται ἐπὶ τῶν οὕτω καθορισθειῶν τροχιῶν δὲν ἀποβάλλει ἐνέργειαν δι' ἀκτινοβολίας. Οὕτω ἀποφεύγει τὴν εἰς τὸ πρότυπον τοῦ Rutherford συμβαίνουσαν καταστροφὴν τοῦ ἀτόμου διὰ συμπτώσεως ηλεκτρονίου καὶ πυρῆνος. Ἐννοεῖται, ὅτι ή ὑπόθεσις αὕτη εὐρίσκεται ἐν προφανεῖ ἀντιφάσει πρὸς τοὺς νόμους τῆς ηλεκτροδυναμικῆς. Ἐν τούτοις ὅμως τῇ βοηθείᾳ αὐτῆς δυνάμεθα νὰ ἐρμηνεύσωμεν, ὡς ἀκολουθῶς θέλει δειχθῆ, ὅχι μόνον τὸ ἀσυνεχὲς τῆς προσλήψεως καὶ ἀποδόσεως τῆς ἀκτινοβολίας ὑπὸ τοῦ ἀτόμου, δηλαδὴ τὰ ἀτομικὰ φάσματα αὐτοῦ, ἀλλὰ καὶ τὰς κανονικότητας μεταξὺ τῶν φασματικῶν γραμμῶν. Παραδεχόμενοι λοιπόν, ὅτι εἰς τὰς ὑπὸ τῆς σχέσεως (201) ὀριζόμενας ἀποστάσεις ἀπὸ τοῦ πυρῆνος, δι' ἓνα οἶονδήποτε ἄγνωστον λόγον, τὰ περιστρεφόμενα ηλεκτρόνια δὲν ἀκτινοβολοῦν, εἰς ὅλας δὲ τὰς ἄλλας ἀποστάσεις ἐπέρχεται ἀπώλεια τῆς ἐνεργείας αὐτῶν δι' ἀκτινοβολίας, ἐννοοῦμεν διατι αἱ προδιαγραφεῖσαι τροχιαὶ εἶναι αἱ μόναι δυναταὶ ἐν τῷ ἀτόμῳ. Διότι, ἂν εἶς τινα χρονικὴν στιγμὴν τὸ ηλεκτρόνιον εὐρεθῆ εἰς ἐνδιάμεσόν τινα θέσιν μεταξύ δύο ἐπι-

τετραμμένων τροχιῶν, τότε εἰς χρονικὸν διάστημα μικρότερον τοῦ 10^{-8} τοῦ δευτερολέπτου, ἀποβάλλει ἐνέργειαν δι' ἀκτινοβολίας καὶ πίπτει εἰς τὴν τροχίαν τῆς ὁποίας ή ἀκτὶς ἔχει τὴν ὑπὸ τῆς εξίσώσεως (201) ὑπαγορευομένην τιμὴν.

Ἡ νεωτέρα ἐξέλιξις τῆς θεωρίας τοῦ ἀτόμου δίδει παραστατικώτερον τινα ἐρμηνείαν, διατι τὸ ηλεκτρόνιον δύναται μόνον νὰ κατέχη ὠρισμένας ἀσυνεχῶς μεταβαλλόμενας ἀποστάσεις ἀπὸ τοῦ πυρῆνος, δηλαδὴ διατι αἱ

ἀκτίνες τοῦ ἀτόμου δύνανται νὰ ἔχωσι μόνον ὠρισμένας ἀλματωδῶς μεταβαλλόμενας τιμὰς.

Κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ de Broglie εἰς ἕκαστον κινούμενον σωματίον ἀντιστοιχεῖ μία κύμανσις, δηλαδὴ δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν τὴν κίνησιν ὑλικοῦ τινος σωματίου ἐξ ἴσου ἱκανοποιητικῶς διὰ τῆς εξίσώσεως μιᾶς κυμάνσεως. Τὸ μῆκος τοῦ φασικοῦ αὐτοῦ κύματος σχετίζεται μετὰ τῆς ταχύτητος καὶ τῆς μάζης τοῦ κινουμένου σωματίου διὰ τῆς θεμελιώδους σχέσεως:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (202)$$

ἐνθα h εἶναι ή σταθερὰ τοῦ Planck, m ή μάζα καὶ v ή ταχύτης τοῦ κινουμένου σωματίου.

Κατ' ακολουθίαν εἰς τὸ περιστρεφόμενον ηλεκτρόνιον ἀνταποκρίνεται φασικὸν κύμα ὠρισμένου μήκους. Ἴνα ὅμως τοῦτο εἶναι στάσιμον κύμα, δηλαδὴ ἴνα δύναται νὰ ὑπάρξῃ ὡς κλειστὴ τροχιά, ἐνθα ή ἀρχὴ ἀπὸ τινος σημείου ἔχει ἀκριβῶς τὴν αὐτὴν φάσιν μετὰ τὸ τέλος εἰς τὸ αὐτὸ σημεῖον, πρέπει νὰ κινῆται ἐπὶ τροχιάς τῆς ὁποίας ή διάμετρος νὰ ἔχη σταθερὰν τινα σχέσιν μετὰ τὸ μῆκος τοῦ κύματος τῆς φασικῆς κυμάνσεως καὶ διὸ πρέπει νὰ εἶναι ἀκέραιον πολλαπλάσιον τοῦ μήκους κύματος ἤτοι $2\pi r = n\lambda$. Ἄλλως θα ἐπήρχετο ἐξουδετέρωσις τοῦ φασικοῦ κύματος, διότι ή ἀρχὴ καὶ τὸ τέλος τῆς κλειστῆς τροχιάς δὲν θα εὐρίσκοντο εἰς τὴν αὐτὴν φάσιν.

Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι μεταχειριζόμενοι τὸ ηλεκτρόνιον ὡς φασικὸν κύμα, δυνάμεθα νὰ τοποθετήσωμεν αὐτὸ κατὰ τρόπον βιώσιμον μόνον εἰς ὠρισμένας ἀποστάσεις ἀπὸ τοῦ πυρῆνος, αἵτινες μεταβάλλονται οὐχὶ συνεχῶς, ἀλλ' ἀλματωδῶς.

Διὰ τῆς κουαντοποιήσεως τῆς δράσεως τοῦ περιστρεφόμενου ηλεκτρονίου καταλήγομεν εἰς τὰς τιμὰς τῶν ἀκτίνων τῶν τροχιῶν αὐτῶν. Εἰς τὴν εξίσωσιν τῆς δράσεως ἀπαλείφομεν τὸν χρόνον τῆς περιστροφῆς τοῦ ηλεκτρονίου, θέτοντες ἀντ' αὐτοῦ τὸ ἴσον του:

$$\sqrt{\frac{4\pi^2 m \cdot r^3}{e^2}}$$

ὅπερ προκύπτει πάλιν ἐκ τῆς ἰσότητος τῆς φυγόκεντρον δυνάμεως $\frac{4\pi^2 \cdot m \cdot r}{\tau^2}$

μετὰ τὴν ἐλκτικὴν δύναμιν $\frac{e^2}{r^2}$ πυρῆνος καὶ ηλεκτρονίου. Δι' ἀπλῶν ἀντι-καταστάσεων παράγομεν διὰ τὰς ἐπιτετραμμένας ἀκτίνας τοῦ ἀτόμου τὴν εξίσωσιν:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m \cdot e^2} \quad (203)$$

Ἐξ αὐτῆς βλέπομεν, ὅτι αἱ ἀκτίνες τοῦ ἀτόμου, τοῦτέστιν αἱ ἀποστάσεις τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τοῦ πυρῆνος, μεταβάλλονται ἀσυνεχῶς ἀφοῦ ὁ κουαντικός ἀριθμὸς n δύναται νὰ προσλάβῃ μόνον ἀκεραίας τιμὰς. Ἡ ἐξάρτησις εἶναι τετραγωνική· ὅταν ὁ κουαντικός ἀριθμὸς n διπλασιασθῇ, ἡ ἀκτίς τοῦ ἀτόμου τετραπλασιάζεται.

Ἡ δευτέρα ὑπόθεσις τοῦ Bohr ἀναφέρεται εἰς τὰς τιμὰς τῆς ἐνεργείας, τὰς ὁποίας τὸ ἄτομον δύναται νὰ προσλάβῃ ἢ νὰ ἀποδώσῃ. Κατ' αὐτὴν ἡ ὑπὸ μορφὴν ἀκτινοβολίας ἐκπεμπομένη ἐνέργεια ἢν παριστᾷ τὴν διαφορὰν τοῦ ἐνεργητικοῦ περιεχομένου τοῦ ἀτόμου, ὅταν τὸ ἠλεκτρόνιον εὐρίσκεται εἰς δύο διαφόρους τροχιάς, δηλαδὴ ὅταν τὸ ἄτομον ἔχει δύο διαφόρους κουαντικούς ἀριθμοὺς n_1 καὶ n_2 . Ἡ θεμελιώδης ἐξίσωσις, ἣτις ὁρίζει τὴν σχέσιν αὐτὴν εἶναι ἡ ἐξῆς:

$$E_{n=2} - E_{n=1} = h\nu \quad (203')$$

Θέτοντες ἀντὶ τῶν συμβόλων $E_{n=2}$ καὶ $E_{n=1}$ τὰς ἀνωτέρω ὑπολογισθείσας ἐνεργείας, ὅταν τὸ ἠλεκτρόνιον εὐρίσκεται εἰς τὰς τροχιάς $n=1$ καὶ $n=2$, ἔχομεν:

$$h\nu = \frac{2\pi^2 m \cdot e^4}{h^2 n_2^2} = \frac{2\pi^2 m \cdot e^4}{h^2 n_1^2} \quad (204)$$

Ἡ ἐξίσωσις ἐπιλυομένη ὡς πρὸς τὸ ν λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\nu = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (205)$$

καὶ εἶναι ἰκανὴ νὰ ἐρμηνεύσῃ παλαιὸν ὑπὸ τοῦ Balmer ἐμπειρικῶς εὑρεθέντα τύπον:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad (206)$$

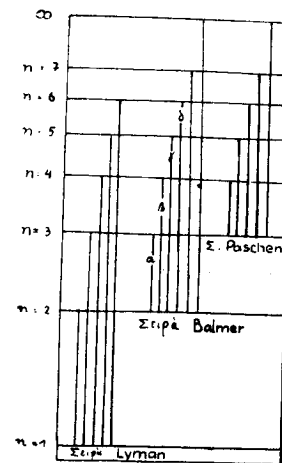
παριστῶντα τὴν κανονικότητα τῆς διαδοχῆς τῶν μικρῶν κύματος τῶν φασματικῶν γραμμῶν τοῦ ὑδρογόνου μέχρι μιᾶς ὄρισμένης ὀριακῆς γραμμῆς, πέραν τῆς ὁποίας ἀκολουθεῖ συνεχὲς φάσμα (βλ. σχ. 80).

Παρατηρεῖται, ὅτι ὅταν τὸ ὑδρογόνον διεγερθῇ πρὸς ἀκτινοβολίαν, ἐκπέμπει φῶς, τὸ ὁποῖον ἀναλύομεν διὰ τοῦ φασματογράφου ἀποδεικνύεται ὡς συνιστάμενον ἐκ σειρᾶς φασματικῶν γραμμῶν, αἵτινες ἀκολουθοῦσι μίαν ὄρισμένην κανονικότητα. Τὸ γεγονός μόνον ὅτι ἐμφανίζονται φασματικαὶ γραμμαὶ καὶ οὐχὶ φάσμα συνεχὲς εἶναι ἐκδήλωσις τῆς ἀσυνεχοῦς ἐκπομπῆς ποσῶν ἐνεργείας ὑπὸ τοῦ ἀτόμου.

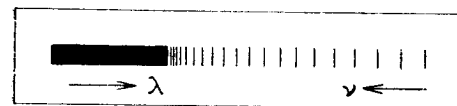
Ἡ ὁμοιότης τῶν τύπων 205 καὶ 206 δὲν εἶναι μόνον ποιοτική, ἀλλὰ καὶ ποσοτική, διότι δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν καὶ τὴν ἀριθμητικὴν τι-

μὴν τῆς σταθερᾶς τοῦ Rydberg R , ἣτις προκύπτει ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ φορτίου τοῦ ἠλεκτρονίου, τῆς μάζης αὐτοῦ καὶ ἐκ τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς τοῦ Planck. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον εὑρέθη, ὅτι ἡ σταθερὰ τοῦ Rydberg ἔχει διὰ τὸ H τὴν τιμὴν $1,0950 \cdot 10^5$, ἐνῶ ἐμπειρικῶς εὐρίσκομεν τὴν τιμὴν $1,0967 \cdot 10^5$. Ἡ συμφωνία τῶν ἀριθμητικῶν τιμῶν μεταξύ θεωρίας καὶ πειράματος εἶναι λίαν ἱκανοποιητική.

Ἡ ἐξίσωσις 205 περιγράφει τὸν μηχανισμόν τῆς γενέσεως οὐχὶ μόνον τῆς εἰς τὸ ὄρατόν πεδίου τοῦ φάσματος κειμένης σειρᾶς τῶν φασματικῶν γραμμῶν τοῦ Balmer, ἀλλὰ καὶ ἄλλων σειρῶν φασματικῶν γραμμῶν, αἵτινες κεῖνται εἰς τὸ ὑπεριώδες καὶ ὑπερέρυθρον. Ὁ σχηματισμὸς τῶν σειρῶν αὐτῶν γίνεται ὡς ἐξῆς: Τηρουμένης τῆς παραμέτρου n σταθερᾶς καὶ μεταβαλλομένου τοῦ p κατ' ἀκεραίους ἀριθμοὺς, παρατηροῦμεν, ὅτι σχηματίζομεν σειρὰν τιμῶν τῶν συχνοτήτων, τῶν ὁποίων ἡ μία διαφέρει τῆς ἀκολουθούτου ὀλιγώτερον ἀπὸ ὅ,τι αὕτη διαφέρει τῆς προηγούμενης. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι σχηματίζεται συγκλίνοσα σειρὰ. Τὸ ὄριον τῆς συγκλίσεως εὐρίσκεται, ὅταν ἀντὶ τοῦ p θέσωμεν ἄπειρον. Δηλαδὴ ἡ τιμὴ τοῦ ὁρίου ἐκάστης τῶν παρατηρουμένων σειρῶν δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ἡ σταθερὰ τοῦ Rydberg R διηρημένη διὰ τοῦ κουαντικοῦ ἀριθμοῦ n εἰς τὸ τετράγωνον. Ὅταν ὁ κουαντικός ἀριθμὸς ἔχη τὴν τιμὴν τῆς μονάδος, τότε ἡ σειρὰ κεῖται εἰς τὸ ὑπεριώδες καὶ ὀνομάζεται σειρὰ τοῦ Lyman. Ἡ



Σχ. 79.



Σχ. 80.

σειρὰ Lyman ἀντιστοιχεῖ εἰς ἠλεκτρονιακὰ ἄλλατα ἀπὸ τῆς πρώτης τροχιάς (κουαντικός ἀριθμὸς 1) εἰς τὰς ὑψηλότερας 2, 3, 4 κτλ. μέχρι τῆς εἰς ἄπειρον εὐρισκομένης τροχιάς (βλ. σχ. 79). Διὰ $n=2$ σχηματίζεται σειρὰ φασματικῶν γραμμῶν εἰς τὸ ὄρατόν, ἣτις εἶναι ἡ σειρὰ τοῦ Balmer. Τέλος αἱ σειραὶ τοῦ Paschen καὶ Brackett σχηματίζονται, ὅταν ὁ κουαντικός ἀριθμὸς n ἰσοῦται μὲ 3 καὶ 4 καὶ κεῖνται εἰς τὸ ὑπερέρυθρον.

Ἡ ὑπαρξις συνεχοῦς φάσματος ἀκολουθοῦντος τὴν ὀριακὴν γραμμὴν ἐρμηνεύεται ὑπὸ τῆς θεωρίας τοῦ Bohr ὡς ἀκολουθῶς. Ἡ ὀριακὴ γραμμὴ παριστᾷ, ἐν συνεπείᾳ πρὸς ὅσα ἀνωτέρω ἀνεπύχθησαν, τὴν ἐνέργειαν, ἣτις ἀπορροφᾶται ὅταν τὸ ἠλεκτρόνιον φθάσῃ εἰς ἄπειρον ἀπό-

στασιν ἀπὸ τοῦ πυρῆνος, δηλαδή ὅταν ἐπέλθῃ τέλειος ἔξιοντισμὸς τοῦ ἀτόμου. Αἱ ἀκολουθοῦσαι ἐνεργεῖαι, τὰς ὁποίας δύναται νὰ προσλάβῃ τὸ ἀποχωριζόμενον ἠλεκτρόνιον εἶναι ἐνεργεῖαι συνεχῶν τιμῶν, δηλαδή τὸ ἠλεκτρόνιον ἀποχωριζόμενον δύναται νὰ κατέχη ὅλας τὰς δυνατὰς τιμὰς κινήσεως ἐνεργείας, ἀφοῦ ἡ εὐθύγραμμος κίνησις δὲν ὑπόκειται εἰς οὐδένα περιορισμὸν κουαντώσεως. Τοῦτο ὅμως ἀνταποκρίνεται εἰς συνεχῆ φάσμα ἀπορροφῆσεως καὶ ἐκπομπῆς.

Ἡ θεωρία τοῦ Bohr κατορθώσασα νὰ ἐρμηνεύσῃ τὰς φασματικὰς γραμμὰς τοῦ ἀπλουστεροῦ τῶν στοιχείων, δηλαδή τοῦ ὑδρογόνου, ἔτυχε κατὰ τὸ ἔτος 1914 καὶ τελειοποιήσεως τινος ὑπὸ τοῦ Sommerfeld, ὅστις εἰσήγαγεν εἰς τὴν θεωρίαν τῆς ἀτομικῆς δομῆς τὰς ἀντιλήψεις τοῦ Einstein ἐπὶ τῆς θεωρίας τῆς σχετικότητος. Παρατηρεῖτο, ὅτι αἱ διαφοραὶ μεταξὺ τῶν φασματικῶν γραμμῶν πολλῶν στοιχείων, ὅπως εἶναι τὰ ἀλκάλια, εἶναι κατὰ πολὺ μικρότεροι τῶν διαφορῶν τὰς ὁποίας θὰ ἐπεριμένε τις ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἐξισώσεως τοῦ τύπου τοῦ Balmer—Bohr. Ἐφαίνετο ὡς ἐν τὰ ἠλεκτρόνια ἦσαν εἰς θέσιν νὰ διεξαγάγουν καὶ ἀλματα μικρότερα τῶν ἀλμάτων μεταξὺ τῶν ἐπιτετραμμένων τροχιῶν.

Αἱ γραμμαὶ αὗται ὠνομάσθησαν διπλαῖ καὶ τριπλαῖ γραμμαὶ καὶ ἠρμηνεύθησαν διὰ τῶν ὑπὸ τοῦ Sommerfeld εἰσαχθεισῶν ἑλλειπτικῶν τροχιῶν. Κατ' αὐτὸν τὰ ἠλεκτρόνια δὲν περιγράφουν περὶ τὸν πυρῆνα κυκλικὰς, ἀλλ' ἑλλειπτικὰς τροχιάς διαφόρου ἐκκεντρικότητος. Ἡ ἐκκεντρικότης ἐκάστης τῶν τροχιῶν αὐτῶν ὀρίζεται ὑφ' ἑνὸς νέου κουαντικοῦ ἀριθμοῦ 1, ὁ ὁποῖος εἶναι μικρότερος ἢ τὸ πολὺ ἴσος μὲ τὸν κύριον κουαντικὸν ἀριθμὸν n .

Ὁ μηχανισμὸς τῆς γενέσεως τῶν διπλῶν καὶ τριπλῶν γραμμῶν εἶναι ὁ ἀκόλουθος. Εἰς τὸ ἐν διεγέρσει ἄτομον τὰ ἠλεκτρόνια εὐρίσκονται ἐπὶ μιᾶς ὑψηλῆς τροχιᾶς καὶ ἐκπέμπουν ἀκτινοβολίαν διὰ τῆς πτώσεως αὐτῶν εἰς τὰς χαμηλοτέρας. Ἀλλὰ τώρα τὸ ἠλεκτρόνιον δύναται νὰ πέσῃ εἰς τροχιάς τοῦ αὐτοῦ μὲν κυρίου κουαντικοῦ ἀριθμοῦ n , ἀλλὰ διαφόρου δευτερεύοντος 1, δηλαδή εἰς τροχιάς διαφερούσας εἰς τὴν ἐκκεντρικότητά των. Κατὰ συνέπειαν θὰ παρουσιασθῶσι φασματικαὶ γραμμαὶ πολὺ πλησίον ἀλλήλων, τῶν ὁποίων αἱ διαφοραὶ ἐνεργείας ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς ἐνεργητικὰς διαφορὰς τῶν τροχιῶν τοῦ αὐτοῦ μὲν κουαντικοῦ ἀριθμοῦ, ἀλλὰ διαφόρου ἐκκεντρικότητος.

Ἡ ἀπάντησις εἰς τὸ ἐρώτημα διατὶ ἡ διάφορος ἐκκεντρικότης συνεπάγεται καὶ διαφορὰν εἰς τὸ ἐνεργητικὸν περιεχόμενον τῶν τροχιῶν, δίδεται διὰ τῆς ὑπὸ τῆς θεωρίας τῆς σχετικότητος ἀπαιτουμένης ἐξαρθήσεως τῆς μάζης ὑλικοῦ τινος σώματος ἀπὸ τὴν ταχύτητα, μεθ' ἧς τοῦτο κινεῖται κατὰ τὸν τύπον :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (207)$$

ἐνθα m σημαίνει τὴν μάζαν τοῦ ἠλεκτρονίου ἐν κινήσει, m_0 τὴν μάζαν αὐτοῦ ἐν ἠρεμίᾳ, v τὴν ταχύτητα μεθ' ἧς τοῦτο κινεῖται καὶ c τὴν ταχύτητα τῆς διαδόσεως τοῦ φωτός. Τὸ ἐπὶ μιᾶς ἑλλειπτικῆς ὁμως τροχιάς κινούμενον ἠλεκτρόνιον ἀλλάσσει ἀναγκαστικῶς ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρῆνος. Τὴν μικρότεραν ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρῆνος θὰ ἔχη τὸ ἠλεκτρόνιον, ὅταν εὐρίσκεται εἰς τὴν θέσιν τοῦ περιηλίου, ὅποτε ἵνα ἀντισταθμίσῃ τὴν μεγαλειέραν ἔλξιν τοῦ πυρῆνος, περιστρέφεται μετὰ μεγαλειέρας ταχύτητος. Τότε ἐπέρχεται, συμφώνως μὲ τὸν τύπον (207), αὐξήσις τῆς μάζης αὐτοῦ. Ἡ αὐξήσις ὅμως τῆς μάζης συνεπάγεται καὶ μεταβολὴν τοῦ ἐνεργητικοῦ περιεχομένου τῆς κουαντικῆς τροχιάς ὡς δεικνύει ὁ τύπος (205). Ἄρα τὰ ἠλεκτρόνια, πίπτοντα ἀπὸ μιᾶς ὑψηλῆς τροχιάς εἰς δύο ἄλλας χαμηλοτέρας τοῦ αὐτοῦ μὲν κυρίου, ἀλλὰ διαφόρου δευτερεύοντος κουαντικοῦ ἀριθμοῦ, δηλ. εἰς τροχιάς διαφόρου ἐκκεντρικότητος, ἐκπέμπουν ἀκτινοβολίας δύο λίαν γεινιαζουσῶν συχνοτήτων, δηλαδή διπλαῖ φασματικὰς γραμμάς.

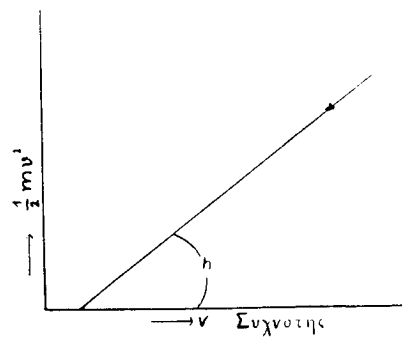
Ἡ νεωτέρα κυματικὴ μηχανικὴ περιγράφει ὡς ἐξῆς τὴν ἀσυνεχῆ πρόσληψιν ἢ ἐκπομπὴν ἐνεργείας. Τὸ ἄτομον, συνιστάμενον ἐκ πυρῆνος καὶ ἠλεκτρονίου, δύναται νὰ προσλάβῃ μόνον ὠρισμένας ἐνεργητικὰς τιμὰς, διότι ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις τοῦ ἠλεκτρονίου ἐπιδέχεται λύσεις πραγματικὰς καὶ πεπερασμένας, μόνον ὅταν αἱ ἐν αὐτῇ ἐμφανιζόμεναι παράμετροι ἔχωσι τιμὰς ἀκεραίων ἀριθμῶν 1, 2, 3 κ.τ.λ. Οἱ ἀριθμοὶ οὗτοι εἶναι οἱ κουαντικοὶ ἀριθμοὶ τῶν ἠλεκτρονίων. Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει αὐτομάτως, ὅτι αἱ ἀποστάσεις τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τοῦ πυρῆνος δὲν μεταβάλλονται συνεχῶς, ἀλλὰ ἀλματωδῶς, δηλαδή ὅτι τὸ ἠλεκτρόνιον κατέχει ὠρισμένας θέσεις εἰς τὸ ἄτομον. Οὕτω περιττεύει ἡ ὑπὸ τοῦ Bohr γενομένη παραδοχὴ, ὅτι τὰ ἠλεκτρόνια εὐρισκόμενα ἐπὶ τῶν τροχιῶν αὐτῶν δὲν ἀκτινοβολοῦν.

§ 9. Περὶ τοῦ φωτοηλεκτρικοῦ φαινομένου.

Ἡ μετατροπὴ τῆς ἐνεργείας τῆς ἀκτινοβολίας εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν ἀπετέλεσεν ἕτερον φαινόμενον, ἐνθα ἡ θεωρία τῶν κουαντῶν ἐδειχθῆ ἢ μόνη ἱκανὴ διὰ τὴν πλήρη ἐρμηνείαν τῶν παρατηρήσεων. Τὸ φωτοηλεκτρικὸν φαινόμενον, τοῦτέστιν ἡ μετατροπὴ τῆς ἐνεργείας τοῦ φωτός εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν, παρατηρήθη ὑπὸ τοῦ Hallwachs τὸ ἔτος 1866.

Κατὰ τὴν πρόσπτωσιν φωτεινῆς δέσμης ἐπὶ μεταλλικῆς πλακὸς εὐρι-

σκομένης ἐντὸς κενοῦ, παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ πλάξ ἐκπέμπει ἠλεκτρόνια. Τὸ ποσὸν τῶν ἐκπεμπομένων ἠλεκτρονίων ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἔντασιν τῆς προσπιπτούσης ἀκτινοβολίας. Τοῦναντίον παρατηρήθη, ὅτι ἡ ταχύτης μετὰ τῆς ὁποίας τὰ ἠλεκτρόνια ἐγκαταλείπουν τὴν μεταλλικὴν πλάκα εἶναι τελείως ἀνεξάρτητος τῆς ἐντάσεως τῆς ἀκτινοβολίας, καὶ ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὸ μῆκος κύματος αὐτῆς, τοῦτέστιν ἀπὸ τὸ χρῶμα τοῦ προσπίπτοντος φωτός. Ἡ καμπύλη τοῦ σχ. 81 παριστᾷ τὴν ταχύτητα τῶν ἐκπεμπομένων ἠλεκτρονίων, δηλαδὴ τὴν κινητικὴν αὐτῶν ἐνέργειαν, ὡς ἐξάρτησιν τοῦ μήκους κύματος ἢ τῆς συχνότητος τοῦ προσπίπτοντος φωτός. Ἡ ἐξάρτησις εἶναι εὐθύγραμμος, ἀρχομένη ἀπὸ ὠρισμένης τιμῆς τῆς συχνότητος καὶ δηλοῖ ὅτι, ὅσον μεγαλύτερον εἶναι τὸ μῆκος κύματος τόσον μικρότερα ἢ κινητικὴ ἐνέργεια τοῦ ἐκπεμπομένου ἠλεκτρονίου.



Σχ. 81.

Τὸ φαινόμενον τοῦτο δὲν ἠδύνατο νὰ ἐξηγηθῆ ἐπὶ τῇ βᾶσει τῆς κλασσικῆς θεωρίας τῆς ἀκτινοβολίας, ἣτις παριστᾷ τὸ φῶς ὡς κῦμα, τῆς ὁποίας ἡ ἐνέργεια ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ πλάτος τῆς κυμάνσεως. Ὁ Einstein ἐφήρμοσε τὰς σκέψεις τῆς ἀσυνεχοῦς προσλήψεως καὶ ἐκπομπῆς τῆς ἀκτινοβολίας τοῦ Planck εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ φωτοηλεκτρικοῦ φαινομένου, συνδυάσας αὐτὴν μὲ παλαιότεραν ἀντίληψιν περὶ τῆς φύσεως τοῦ φωτός ὡς ἐκπομπῆν ταχυτάτων βλημάτων, τῶν φωτονίων. Ἡ ἐνέργεια τῆς ἀκτινοβολίας

παρίσταται διὰ τοῦ γινομένου τῆς σταθερᾶς τοῦ h ἐπὶ τὴν συχνότητα ν , δηλαδὴ:

$$E = h\nu. \quad (195)$$

Μὲ τὴν ἐνέργειαν αὐτὴν πρέπει κατὰ τὸν Einstein νὰ ἐξισώσωμεν τὴν κινητικὴν ἐνέργειαν τῶν ἐκπεμπομένων ἠλεκτρονίων, ἀφοῦ προηγουμένως ἀφαιρέσωμεν ποσὸν τι ἐνεργείας P , ὅπερ ἀπαιτεῖται πρὸς ἀπελευθέρωσιν τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τῆς μεταλλικῆς ἐπιφανείας. Ἡ ὀλικὴ ἐξίσωσις τοῦ φωτοηλεκτρικοῦ φαινομένου ἔχει κατ' ἀκολουθίαν τὴν μορφήν:

$$h\nu = \frac{1}{2} m \cdot v^2 + P \quad (208)$$

ἔνθα $h\nu$ σημαίνει τὴν ἐνέργειαν ἑνὸς φωτονίου καὶ $\frac{1}{2} m v^2$ τὴν κινητικὴν ἐνέργειαν ἑνὸς ἠλεκτρονίου καὶ P τὸ πρὸς ἀπόσπασιν ἀπὸ τῆς ἐπι-

φανείας ἀπαιτούμενον ἔργον. Αὐξανομένης τῆς συχνότητος αὐξάνει ἢ κινητικὴ ἐνέργεια τοῦ ἐκπεμπομένου ἠλεκτρονίου. Ὁ συντελεστὴς τῆς αὐξήσεως αὐτῆς δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ τὸ στοιχεῖον τῆς παγκοσμίου δράσεως, δηλαδὴ ἢ σταθερὰ τοῦ Planck h . Κατ' ἀκολουθίαν ἢ κλίσις τῆς καμπύλης τοῦ σχήματος 81 παριστᾷ αὐτὴν ταύτην τὴν σταθερὰν h . Πράγματι οἱ ἀκριβέστεροι προσδιορισμοὶ τῆς τιμῆς τοῦ παγκοσμίου στοιχείου τῆς δράσεως γίνονται διὰ τοῦ φωτοηλεκτρικοῦ φαινομένου δηλαδὴ διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ταχύτητος τῶν ἐκπεμπομένων ἠλεκτρονίων ἀπὸ τὴν συχνότητα τοῦ προσπίπτοντος φωτός.

Διὰ τῆς κουαντικῆς ἀντιλήψεως τῆς ἐνεργείας τοῦ φωτός ἐννοοῦμεν διατί, αὐξανομένης τῆς ἐντάσεως τῆς ἀκτινοβολίας, δηλαδὴ αὐξανομένου τοῦ ἀριθμοῦ τῶν προσπιπτόντων κουάντων $h\nu$, δὲν μεταβάλλεται ἢ ταχύτης τῶν ἠλεκτρονίων v , ἀλλὰ μόνον τὸ ποσὸν αὐτῶν. Διότι δι' ἕκαστον $h\nu$ ἐκτοξεύεται ἐν ἠλεκτρόνιον καὶ δὴ μὲ ταχύτητα ἀντιστοιχοῦσαν πρὸς τὴν τιμὴν τῆς ἐνεργείας $\frac{1}{2} m v^2$. Αὐξάνοντες τὸν ἀριθμὸν τῶν κουάντων ὑπὸ μορφήν τῶν φωτονίων, αὐξάνομεν μόνον τὸν ἀριθμὸν τῶν ἠλεκτρονίων καὶ οὐχὶ τὴν ταχύτητα αὐτῶν, ἐφ' ὅσον τηροῦμεν σταθερὰν τὴν συχνότητα, δηλαδὴ τὴν ἐνέργειαν τοῦ φωτός κατὰ τὴν νεωτέραν ἀντίληψιν. Ἐκαστον φωτόνιον ἀντιπροσωπεύει, οὕτως εἰπεῖν, ἐν κουάντον, τοῦτέστι σφαιρίδιον περιέχον ὠρισμένην ἐνέργειαν, ἣτις κατὰ τὴν σύγκρουσίν του μετὰ τοῦ ἠλεκτρονίου ἐξαφανίζεται, ἵνα ἐμφανισθῆ ὡς κινητικὴ ἐνέργεια αὐτοῦ.

§ 10. Περὶ μοριακῶν φασμάτων.

Ὅπως ἢ ἐναλλαγὴ ἐνεργείας μετὰ τοῦ ἀτόμου καὶ τοῦ πεδίου τῆς ἀκτινοβολίας γίνεται κατὰ τρόπον ὀριζόμενον ὑπὸ τῆς θεωρίας τῶν κουάντων, δηλαδὴ οὐχὶ συνεχῶς, ἀλλ' ἀσυνεχῶς, οὕτω καὶ τὰ μόρια προσλαμβάνουσιν ἢ ἐκπέμπουσιν ἀκτινοβολίαν ὑπὸ μορφήν ἀσυνεχῶν γραμμῶν, τὸ σύνολον τῶν ὁποίων ὀνομάζομεν μοριακὸν φάσμα.

Ἡ ἐρμηνεία τῶν μοριακῶν φασμάτων, δηλαδὴ ἢ κατὰταξις ἐκάστης φασματικῆς γραμμῆς εἰς φαινόμενόν τι μηχανικὸν τοῦ μορίου, ὑπῆρξε πολὺ δυσκολωτέρα τῆς ἐρμηνείας τῶν ἀτομικῶν φασμάτων, διότι ἐντὸς μορίου τινὸς ἔχομεν ἐκτὸς τῆς κινήσεως τῶν ἠλεκτρονίων περὶ τοὺς πυρῆνας καὶ τῶν ἀλμάτων αὐτῶν ἀπὸ τροχιάς εἰς τροχίαν, καὶ τὰς δονήσεις τῶν πυρῆνων ὡς πρὸς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας των, καθὼς καὶ τὰς περιστροφὰς τοῦ μορίου περὶ τοὺς ἄξονας τοῦ ὅλου συγκροτήματος.

Σήμερον, κατόπιν πολλῶν συστηματικῶν ἐρευνῶν, ἢ κατὰταξις τῶν μοριακῶν φασμάτων ἔχει ἐν γενικαῖς γραμμαῖς ὡς ἐξῆς:

Πίναξ 34.

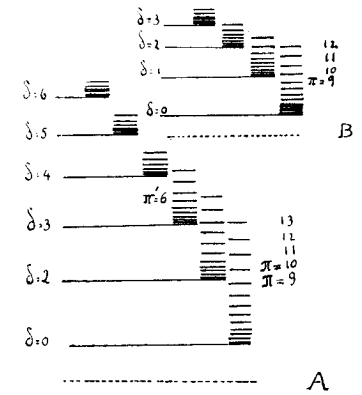
Μόριον	Θερμότης σχηματισμού προσδιορισθείσα φασματοσκοπικῶς	Θερμότης σχηματισμού προσδιορισθείσα θερμοδομετρικῶς
H ₂	100	95—100
N ₂	220	—
O ₂	142	—
Cl ₂	58.5	57.2
Br ₂	45.2	46.2
J ₂	35.2	34.5
HJ	66	69.3
CO	258	247
NO	182	160
CH ₄	376 (καὶ διὰ τοὺς 4 δεσμούς)	368 (καὶ διὰ τοὺς 4 δεσμούς)

Κατ' ἀκολουθίαν ἡ ἐνέργεια μορίου τινὸς παρίσταται διὰ τοῦ ἀθροίσματος:

$$E = E_{\eta} + E_{\delta} + E_{\pi}$$

τούτέστιν τῆς ἠλεκτρονιακῆς ἐνεργείας E_η, τῆς ἐνεργείας τῆς δονήσεως τῶν πυρήνων E_δ καὶ τῆς περιστροφικῆς ἐνεργείας E_π.

Εἰς τὴν εἰκόνα 82 παρίστανται σχηματικῶς αἱ ἐνεργητικαὶ στάθμαι τοῦ μορίου διὰ δύο μόνον ἠλεκτρονιακὰς καταστάσεις A καὶ B. Αἱ γραμμαὶ A καὶ B παριστῶσι τὰς καθαρὰς ἠλεκτρονιακὰς στάθμιας. Αἱ γραμμαὶ δ = 0, 1, 2, ... ἀνταποκρίνονται εἰς τὸ ἠλεκτρονιακὸν ἄλλα ἐν συνδυασμῷ μὲ τὰς παλμικὰς κινήσεις τῶν πυρήνων τὰς ἀντιστοιχούσας εἰς τοὺς κουαντικούς ἀριθμούς 0, 1, 2, 3 κ.τ.λ. Αἱ μικρότεροι γραμμαὶ αἱ περιλαμβανόμεναι μεταξὺ δύο παλμικῶν σταθμῶν ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς ἐνεργητικὰς στάθμιας τῆς περιστροφῆς. Ἡ διὰ τοῦ π' = 6 σημειουμένη στάθμη π.χ. σημαίνει, ὅτι τὸ μόριον εὑρίσκεται εἰς τὴν ἠλεκτρονιακὴν κατάστασιν A, ἐνῶ ταυτοχρόνως οἱ πυρήνες αὐτοῦ δονοῦνται μὲ τὸν κουαντικὸν ἀριθμὸν 3 καὶ ἡ περιστροφή τοῦ ὄλου μορίου ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸν κουαντικὸν ἀριθμὸν περιστροφῆς 6. Αἱ κανονικότη-



Σχ. 82.

Ἡ κυρία σειρά τῶν φασματικῶν γραμμῶν ἀνταποκρίνεται εἰς ἠλεκτρονιακὰ ἄλλα ἀπὸ τροχιάς εἰς τροχίαν. Αἱ γραμμαὶ αὗται ἀποτελοῦσι κανονικὴν σειράν συγκλίνουσαν συνήθως πρὸς ὄριόν τι, ἀνταποκρινόμενον εἰς τὸν τέλειον ἀποχωρισμὸν τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τοῦ μοριακοῦ συμπλέγματος, τούτέστιν εἰς τὸν ἐξιοντισμὸν τοῦ μορίου (βλ. σχ. 82).

Ἐκαστον ἠλεκτρονιακὸν ὅμως ἄλλα εἶναι δυνατὸν νὰ συνδυάζεται ταυτοχρόνως μετὰ δονήσεως τοῦ πυρήνος, κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἡ ἐνέργεια τῆς δονήσεως νὰ προστίθεται εἰς τὴν ἐνέργειαν τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ ἄλλματος. Τότε παρατηρεῖται ἐμφάνισις φασματικῆς γραμμῆς πλησίον τῆς γραμμῆς τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ ἄλλματος. Τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται καὶ διὰ ὑψηλότερας βαθμίδας παλμικῆς ἐνεργείας τοῦ μορίου, αἵτινες διαφέρουσιν ἀλλήλων κατὰ ὠρισμένα ἀκέραια πολλαπλάσια στοιχειώδους ποσοῦ ἐνεργείας, δηλαδὴ τοῦ κουάντου τῆς δονήσεως.

Ἐκάστη λοιπὸν γραμμὴ ἠλεκτρονιακοῦ ἄλλματος ἀκολουθεῖται ὑπὸ σειρᾶς φασματικῶν γραμμῶν, αἵτινες ἐξ ἴσου συγκλίνουσι πρὸς ὄριόν τι, τὸ ὁποῖον ἀκολουθεῖται ὑπὸ συνεχοῦς φάσματος. Τὸ ὄριον αὐτὸ ἀνταποκρίνεται εἰς διάσπασιν τοῦ μορίου εἰς δύο ἄτομα, τῶν ὁποίων τὸ ἕτερον εὑρίσκεται εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἠλεκτρονιακῆς διεγέρσεως, τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς τὴν ἀναφερθεῖσαν φασματικὴν γραμμὴν. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται καθ' ὅμοιον τρόπον διὰ τὰς ἀκολουθούσας φασματικὰς γραμμάς, δηλαδὴ διὰ τὰς ὑπολοίπους βαθμίδας ἠλεκτρονιακῆς διεγέρσεως. Ἐξ ἐκάστου ὄριου συγκλίσεως δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ἐνέργειαν διασπάσεως τοῦ μορίου εἰς ἄτομα διαφόρου βαθμοῦ διεγέρσεως.

Ἡ φασματοσκοπικὴ αὕτη μέθοδος ἀποτελεῖ σήμερον μίαν τῶν σπουδαιότερων μεθόδων προσδιορισμοῦ τῆς θερμότητος τῆς διασπάσεως μορίων εἰς ἄτομα, ἣτις δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ὁ τόνος τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, ἣτις ἐνώνει τὰ δύο ἄτομα πρὸς τὸ μόριον.

Ὁ κάτωθι πίναξ ἀναφέρεται εἰς σειράν θερμοτήτων διασπάσεως τῶν συνηθεστέρων μορίων. Παραπλεύρως εἶναι ἀναγεγραμμένοι οἱ τόνοι τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, ὡς ὑπελογίσθησαν θερμοχημικῶς.

Παρατηροῦντες τὰς ταινίας τῶν μοριακῶν φασμάτων διὰ φασματογράφου μεγάλης διασκεδαστικῆς ἰκανότητος, βλέπομεν ὅτι αὗται ἀναλύονται εἰς περισσοτέρας λεπτὰς γραμμάς, αἱ ὁποῖαι ἀκολουθοῦν ἐκάστην γραμμὴν δονήσεως. Τὰς γραμμάς ταύτας πρέπει νὰ καταλογίσωμεν εἰς διαφορὰς ἐνεργείας, προερχομένας ἐκ τῆς περιστροφῆς τοῦ μορίου ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν δόνησιν τῶν πυρήνων καὶ τὸ ἠλεκτρονιακὸν ἄλλα. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι εἰς τὴν ἐνέργειαν τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ ἄλλματος καὶ τὴν ἐνέργειαν τῆς δονήσεως δύναται νὰ προστεθῇ καὶ ἡ ἐνέργεια τῆς περιστροφῆς τοῦ μορίου περὶ τοὺς ἄξονα τοῦ ὄλου συστήματος.

τες επαναλαμβάνονται και εις την ανωτέραν ηλεκτρονιακήν στάθμη Β. Αί μεταπτώσεις του μορίου από της μιᾶς στάθμης εις την ἄλλην ρυθμίζονται υπό ὠρισμένων κανόνων ἐπιλογῆς, με τοὺς ὁποίους ὁμως δὲν θὰ ἀσχοληθῶμεν ἐνταῦθα.

Ὅτι πράγματι ἡ δοθεῖσα ἐρμηνεία ἀνταποκρίνεται εις τὴν πραγματικότητα προκύπτει ἐκ τῆς συμφωνίας, ἀφ' ἐνὸς μὲν τοῦ καθαροῦ φάσματος δονήσεως ἑτεροπολικῶν μορίων, ὅπερ κεῖται εις τὸ ἐγγὺς ὑπερέρυθρον μετὰ τὰς φασματικὰς γραμμὰς τοῦ μοριακοῦ φάσματος, αἵτινες εἶναι συνδυασμένα μετὰ τὰ ηλεκτρονιακὰ ἄλλατα, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐκ τῆς συμπτώσεως τῶν φασμάτων περιστροφῆς τῶν μορίων, ἅτινα κεῖνται εις τὸ ἄνω ὑπερέρυθρον μετὰ τῶν συχνοτήτων τῆς λεπτῆς ὑφῆς τῶν μοριακῶν φασμάτων.

Τὰ καθαρὰ φάσματα δονήσεως καὶ περιστροφῆς ἄνευ ηλεκτρονιακοῦ ἄλλματος παρατηροῦνται μόνον εις μόρια, ἅτινα περιέχουσι διπολικὴν ὁπλὴν ὡς π.χ. τὸ ΝΟ, ΗСI, Η₂O. Διότι τότε μόνον διὰ τῆς δονήσεως ἢ περιστροφῆς τοῦ μορίου λαμβάνει χώραν κίνησις τῆς ηλεκτρικῆς ἐν τῷ χώρῳ, ἣτις συνοδεύεται μετὰ ἀπορρόφησης ἢ ἐκπομπῆς ἀκτινοβολίας. Ἡλεκτρικῶς οὐδέτερα μόρια, ὅπως τὸ Ν₂, O₂, Η₂ κτλ. στεροῦνται καθαρῶν φασμάτων δονήσεως καὶ περιστροφῆς. Αἱ δονήσεις τῶν πυρήνων τῶν μορίων αὐτῶν προδίδονται φασματικῶς τότε μόνον, ὅταν τὸ μόριον διὰ ηλεκτρονιακῆς διεγέρσεως προσλάβῃ μοριακὴν ἀσυμμετρίαν. Πράγματι αἱ ταινίαι τῶν μοριακῶν φασμάτων τῶν ἐν ηλεκτρονιακῇ διεγέρσει O₂, Η₂, Ν₂, κ.τ.λ. περιέχουσι τὰς εις νέας παλμικὰς κινήσεις τῶν πυρήνων ἀνταποκρινόμενας συχνότητας.

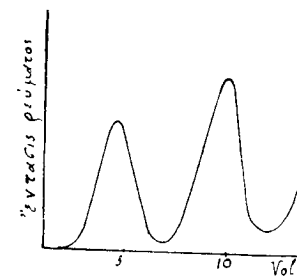
§ 11. Διέγερσις τῶν ἀτόμων δι' ηλεκτρονιακῶν ὠθηέσεων.

Ἡ ἀσυνεχὴς πρόσληψις ἐνεργείας ὑπὸ τοῦ ἀτόμου δὲν περιορίζεται μόνον εις τὴν ἀπορρόφησης ἐνεργείας ὑπὸ μορφὴν ηλεκτρομαγνητικῆς τινος κυμάνσεως, ἀλλὰ παρατηρεῖται καὶ κατὰ τὴν πρόσληψιν ἐνεργείας, κατὰ τὴν σύγκρουσιν τῶν ἀτόμων μετὰ ταχέων ηλεκτρονίων. Τὸ ἔτος 1912 οἱ Franck καὶ Hertz ἐξετέλεσαν τὸ ἐξῆς βασικὸν πείραμα:

Ἐντὸς δοχείου, περιέχοντος ἀτμούς ὑδραργύρου εις χαμηλὴν πίεσιν, ἐξήτμισαν ηλεκτρόνια δι' ηλεκτρικῆς θερμάνσεως μεταλλικοῦ τινος ἀγωγοῦ. Μετὰ τὴν ἐπιτάχυνσιν δι' ηλεκτρικοῦ πεδίου ὠρισμένου δυναμικοῦ, παρατήρησαν τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐντάσεως ρεύματος ἀπὸ τὸ δυναμικὸν τῆς ἐπιταχύνσεως. Ἄντι νὰ λάβωσι καμπύλας εὐθυγράμμως μεταβαλλομένης κατὰ τὴν ἀπαίτησιν τοῦ νόμου τοῦ Ohm, δηλαδὴ ἀντὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν ηλεκτρονίων, ὅστις φθάνει εις τὴν μονάδα τοῦ χρόνου τὴν ἄνοδον νὰ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἐντάσιν τοῦ ηλεκτρικοῦ πεδίου, παρατήρησαν, ὅτι

αἱ καμπύλαι τάσεως-ἐντάσεως παρουσιάζουν μέγιστα καὶ ἐλάχιστα, ἅτινα ἠρμηνεύθησαν ὑπὸ τῶν ἐρευνητῶν αὐτῶν ὡς ἀκολούθως:

Ἡ κινητικὴ ἐνέργεια τῶν ἐπιταχυνόμενων ηλεκτρονίων εἶναι ἀρχικῶς τόσο μικρά, ὥστε αἱ συγκρούσεις μεταξὺ αὐτῶν καὶ τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδραργύρου ἐν τῇ ἀερίῳ καταστάσει νὰ εἶναι τελείως ἐλαστικά. Τὰ ηλεκτρόνια φθάνουσι ἄνευ ἀπωλείας τινὸς ἐνεργείας μέχρι τῆς ἀνόδου. Ὁ ἀριθμὸς τῶν εις τὴν μονάδα τοῦ χρόνου ἐκεῖ καταφθάνοντων ηλεκτρονίων, δηλαδὴ ἡ ἐντάσις τοῦ ρεύματος, εἶναι ἀκριβῶς ἀνάλογος πρὸς τὴν τάσιν μεταξὺ ἀνόδου καὶ καθόδου, ἥτοι πρὸς τὸ δυναμικὸν ἐπιταχύνσεως τῶν ηλεκτρονίων. Ὅταν τὸ δυναμικὸν τοῦτο φθάσῃ τὴν τιμὴν τῶν 4,9 Volt τότε ἡ κινητικὴ ἐνέργεια τοῦ ηλεκτρονίου εἶναι πλέον τόσο μεγάλη, ὥστε αἱ συγκρούσεις μεταξὺ ἀτόμων καὶ ηλεκτρονίων νὰ μὴν εἶναι ἐλαστικά, διότι τὸ ποσὸν τῆς κινητικῆς ἐνεργείας τοῦ ηλεκτρονίου ἀρκεῖ πρὸς διέγερσιν τοῦ ἀτόμου ἀπὸ τῆς μιᾶς ἐνεργητικῆς βαθμίδος εις τὴν ἀμέσως ὑψηλότεραν. Τὸ δυναμικὸν τοῦτο ὠνομάσθη δυναμικὸν συντονισμοῦ, καὶ ἀντιστοιχεῖ εις τὴν πρώτην ἐνεργητικὴν διέγερσιν τοῦ ἀτόμου. Ἐπειδὴ λοιπὸν τὰ μετὰ τὴν σύγκρουσιν ηλεκτρόνια ἀπώλεσαν τὸ μεγαλιέτερον μέρος τῆς κινητικῆς τῶν ἐνεργείας, δὲν δύνανται νὰ φθάσωσιν εις τὴν ἄνοδον καὶ κατὰ συνέπειαν ἡ ἐντάσις τοῦ ρεύματος πίπτει. Διὰ περαιτέρω αὐξήσεως τοῦ δυναμικοῦ, τοῦτέστιν διὰ περαιτέρω ἐπιταχύνσεως τῶν ηλεκτρονίων ἡ ἐντάσις τοῦ ρεύματος αὐξάνει ἐκ νέου καὶ φθάνει μέχρις ἐνὸς μεγίστου ὅταν ἡ τάσις γίνῃ ἴση πρὸς 9,7 Volt. Ἐπὶ πλέον αὐξήσεις τῆς τάσεως ἐπιφέρει νέαν ἐλάττωσιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται μέχρις ὅτου ἡ τάσις γίνῃ τόσο μεγάλη, ὥστε αἱ συγκρούσεις μεταξὺ ηλεκτρονίων καὶ ἀερίων ἀτόμων ὑδραργύρου νὰ ἐπιφέρωσιν ἐξιοντισμὸν αὐτοῦ, ὅποτε φθάνομεν εις τὸ λεγόμενον ρεῦμα κορεσμοῦ, τὸ ὁποῖον δὲν μεταβάλλεται πλέον μεταβαλλομένης τῆς τάσεως.



Σχ. 83.

Τὰ παρατηρηθέντα μέγιστα καὶ ἐλάχιστα εἶναι λοιπὸν μία ἐκδήλωσις τῆς ἀσυνεχοῦς προσλήψεως τῆς ἐνεργείας ὑπὸ τοῦ ἀτόμου. Διότι ἐκφράζουσι σαφῶς, ὅτι τότε μόνον ἡ κινητικὴ ἐνέργεια τοῦ προσπίπτοντος ηλεκτρονίου προσλαμβάνεται ὑπὸ τοῦ ἀτόμου, ὅταν αὕτη ἀνταποκρίνεται εις τὴν ἐνεργητικὴν διαφορὰν δύο ἐνεργητικῶν σταθμῶν αὐτοῦ. Ὅτι πράγματι ἡ διέγερσις διὰ τῆς κρούσεως τῶν ηλεκτρονίων ἀνταποκρίνεται εις ηλεκτρονιακὸν ἄλλα ἀπὸ μιᾶς χαμηλῆς τροχιάς εις μίαν ὑψηλότεραν ἀποδεικνύεται διὰ τῆς φασματογραφικῆς παρατήρησεως τοῦ περιεχομένου τοῦ

δοχείου. Κατά την μη ελαστικήν κρούσιν μεταξύ ηλεκτρονίου και ατόμου, τὸ ἄτομον μεταφέρεται εἰς ὑψηλότεραν ἐνεργητικὴν στάθμην, ἔνθα παραμένει ἐπὶ μικρὸν χρονικὸν διάστημα, ἦτοι 10^{-8} τοῦ δευτερολέπτου. Μεθ' ὃ τὸ ηλεκτρόνιον ἐπαναπίπτει εἰς τὴν ἀρχικὴν του τροχίαν ὑπὸ ταυτόχρονον ἐκπομπὴν ἀκτινοβολίας, ἀντιστοιχοῦσης εἰς τὴν προσληφθεῖσαν κινητικὴν ἐνέργειαν τοῦ ηλεκτρονίου, κατὰ τὴν θεμελιώδη σχέσιν:

$$eE = \frac{1}{2} mv^2 = hv \quad (209)$$

Πράγματι ὅταν τὸ δυναμικὸν τῆς ἐπιτάχυνσεως E ἀνέρχεται εἰς 4,9 Volt παρατηροῦμεν τὴν ἐμφάνισιν φασματικῆς γραμμῆς ἀντιστοίχου ἐνεργείας, τοῦτέστιν τῆς γραμμῆς 2537 Å. Ὄταν ἡ ἐπιτάχυνσις τοῦ ηλεκτρονίου εἶναι μεγαλειτέρα παρατηροῦνται αἱ ἀκόλουθοι γραμμαὶ τοῦ ἀτομικοῦ φάσματος τοῦ ὑδρογόνου μέχρις αὐτῆς τῆς ὀριακῆς γραμμῆς τῆς ἀνταποκρινομένης εἰς τὸν τέλειον ἀποχωρισμὸν τοῦ ηλεκτρονίου ἀπὸ τὸ ἄτομον.

Διὰ τῶν πειραμάτων τούτων ἀπεδείχθη διὰ πρώτην φοράν, ὅτι ἡ κουαντικὴ μορφή τῆς ἐνεργείας δὲν περιορίζεται μόνον εἰς τὴν ἐναλλαγὴν αὐτῆς μεταξὺ ἀκτινοβολίας καὶ ὕλης, ἀλλὰ παρουσιάζεται ἕξ ἴσου δραστικῶς κατὰ τὰς κρούσεις ὑλικῶν σωματίων, ὡς δύνανται νὰ θεωρηθῶσι τὰ ηλεκτρόνια, μετὰ τῶν ατόμων.

§ 12. Ἡ ἐρμηνεία τοῦ περιοδικοῦ συστήματος διὰ τῆς ἀρχῆς τοῦ Pauli.

Ἡ ἐξιστόρησις τῶν ιδιοτήτων τῶν στοιχείων ὑπὸ μορφήν τοῦ περιοδικοῦ συστήματος εἶχε μέχρι τοῦδε καθαρῶς περιγραφικὸν χαρακτήρα. Τὰ στοιχεῖα κατατασσόμενα κατ' αὐξοῦντα ἀτομικὸν ἀριθμὸν παρουσιάζουσι περιοδικότητα εἰς ὠρισμένας ιδιότητες αὐτῶν. Διατὶ ὅμως τὸ μῆκος τῶν περιόδων νὰ ἔχη τὰς ὑπὸ τῆς ἀριθμητικῆς σειρᾶς:

$$\begin{aligned} 2 \cdot 1^2 &= 2 & 2 \cdot 3^2 &= 18 \\ 2 \cdot 2^2 &= 8 & 2 \cdot 4^2 &= 32 \end{aligned}$$

ὀριζομένης τιμᾶς δὲν ἠδυνήθη νὰ ἐρμηνευθῆ μέχρι τοῦδε. Ἡ ἐξήγησις τοῦ μήκους τῶν περιόδων ἐδόθη τὸ πρῶτον δι' ἐφαρμογῆς τῆς ὀνομαζομένης ἀρχῆς τοῦ Pauli, μετὰ τὴν ὁποίαν θὰ ἀσχοληθῶμεν ἐν συντομίᾳ.

Πρὸς τέλειον χαρακτηρισμὸν τῆς καταστάσεως ἑνὸς ηλεκτρονίου ἐντὸς τοῦ ἀτομικοῦ δεσμοῦ ἀπαιτεῖται, ὡς γνωρίζομεν σήμερον, ἡ γνῶσις τεσσάρων ἀριθμῶν, ὀνομαζομένων κουαντικῶν ἀριθμῶν. Ὁ πρῶτος ἢ κύριος κουαντικὸς ἀριθμὸς n ὀρίζει τὴν ἀπόστασιν τοῦ ηλεκτρονίου ἀπὸ

τοῦ πυρήνος. Ὁ δεύτερος, ὀνομαζόμενος δευτερεύων ἢ ἀξιμουθιακὸς κουαντικὸς ἀριθμὸς l , περιγράφει τὴν ἐκκεντρικότητα τῆς ὑπὸ τοῦ ηλεκτρονίου διανυομένης τροχιάς. Ὁ τρίτος κουαντικὸς ἀριθμὸς m καθορίζει τὰς μαγνητικὰς ιδιότητες τοῦ ατόμου, ὅταν τοῦτο τεθῆ ἐντὸς ἰσχυροῦ μαγνητικοῦ πεδίου, καὶ καλεῖται μαγνητικὸς κουαντικὸς ἀριθμὸς, ὃ δὲ τέταρτος m_s χαρακτηρίζει τὴν περιστροφὴν τοῦ ηλεκτρονίου περὶ τὸν ἴδιον ἄξονα, τὴν ὁποίαν θὰ ὀνομάσωμεν ἰδίαν περιστροφὴν.

Ἐνῶ ὁ κύριος κουαντικὸς ἀριθμὸς n τοῦ ηλεκτρονίου δύναται νὰ ἔχη τὰς τιμὰς 1, 2, 3, 4, ... κτλ. ὁ δευτερεύων l προσλαμβάνει τιμὰς ἀπὸ 0 ἕως $n-1$, δηλαδὴ εἶναι μικρότερος τοῦ κυρίου κουαντικοῦ ἀριθμοῦ τοῦλάχιστον κατὰ μίαν μονάδα. Ἡλεκτρόνια τῶν ὁποίων οἱ δευτερεύοντες κουαντικοὶ ἀριθμοὶ ἔχουσι τὰς τιμὰς 0, 1, 2, 3, ... κτλ. χαρακτηρίζονται διὰ τῶν ψηφίων s, p, d, f , κτλ. Ὁ κύριος κουαντικὸς ἀριθμὸς τίθεται πρὸ τῶν ψηφίων αὐτῶν δίκην συντελεστοῦ. Τὸ σύμβολον $1s$ σημαίνει ἓν ηλεκτρόνιον μετὰ τὸν κύριον κουαντικὸν ἀριθμὸν 1 καὶ μετὰ δευτερεύοντα 0. Τὸ $3p$ σημαίνει, ὅτι τὸ ηλεκτρόνιον ἔχει ὡς κύριον κουαντικὸν ἀριθμὸν 3, δευτερεύοντα δὲ 1, κ.ο.κ.

Ὁ ὀλικὸς ἀριθμὸς τῶν ηλεκτρονίων τῶν ἀνηκόντων εἰς μίαν ομάδα ἀναγράφεται δίκην ἐκθέτου ὡς μικρὸς ἀριθμὸς ἐπὶ τοῦ ψηφίου. Τὸ σύμβολον $3s^2$ λέγει, ὅτι δύο μόνον ηλεκτρόνια δύναται νὰ εὑρισκῶνται ἐν τῷ ἀτόμῳ μετὰ τὸν κύριον κουαντικὸν ἀριθμὸν 3 καὶ μετὰ δευτερεύοντα 0. Τὸ σύμβολον $3d^{10}$ δηλοῖ, ὅτι 10 μόνον ηλεκτρόνια δύναται νὰ ὑπάρχωσι ἐν τῷ ἀτόμῳ μετὰ κύριον κουαντικὸν ἀριθμὸν 3 καὶ δευτερεύοντα 2. Ὁ πίναξ 35 περιέχει ὡς παράδειγμα τὰς ομάδας τῶν ηλεκτρονίων διὰ τινὰς κυρίου κουαντικοῦ ἀριθμοῦ.

Πίναξ 35.

Κύριος κουαντικὸς ἀριθμὸς $n \dots$	1	2	3	4
Δευτερεύων » » $l \dots$	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3
Ἀριθ. ηλεκτρονίων εἰς τὰς l ὁμ.	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14
Χαρακτηρισμὸς τῶν ομάδων. . . .	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$
Ὄλικος ἀριθμὸς ηλεκτρονίων εἰς τὴν κουαντικὴν κατάστασιν n	2	8	18	32

Ὁ μαγνητικὸς κουαντικὸς ἀριθμὸς m δύναται νὰ διαταρᾷ ὅλας τὰς τιμὰς ἀπὸ $-l$ ἕως $+l$ τοῦτέστιν $-l, -l+1, -l+2 \dots -1, 0, 1, \dots l$.

Τὸ σύνολον λοιπὸν τῶν τιμῶν τοῦ ἀριθμοῦ m ὀρίζεται ὑπὸ τῆς τιμῆς τοῦ δευτερεύοντος κουαντικοῦ ἀριθμοῦ l καὶ ἀνέρχεται εἰς $2l+1$. Τέλος ὁ κουαντικὸς ἀριθμὸς τῆς ἰδίας περιστροφῆς m_s δύναται νὰ προσ-

Ἡ διάταξις τῶν ἠλεκτρονίων εἰς τὸ ἄτομον.

λάβῃ τὰς τιμὰς $+\frac{1}{2}$ καὶ $-\frac{1}{2}$, δηλούσας τὴν δεξιόστροφον ἢ ἀριστερόστροφον ἰδίαν περιστροφὴν τοῦ ἠλεκτρονίου.

Οἱ κανόνες αὐτοὶ δὲν εἶναι ἄλλο τι εἰμὴ ἡ προσαρμογὴ τῆς θεωρίας εἰς τὰς φασματικὰς παρατηρήσεις. Ἡ θέσις τῶν φασματικῶν γραμμῶν τῶν στοιχείων ἐξημενεύεται τότε μόνον ὅταν παραδεχθῶμεν τοὺς ἀνωτέρω κανόνας διὰ τοὺς τέσσαρας κوانτικούς ἀριθμούς.

Ἡ ἀρχὴ τοῦ Pauli, ἥτις εἶναι ἀπόρροια ἀφ' ἑνὸς μὲν θεωρητικῶν συλλογισμῶν, ἀφ' ἑτέρου δὲ φασματοσκοπικῶν παρατηρήσεων, ἰσχυρίζεται ὅτι δὲν εἶναι δυνατὸν ἐντὸς τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ περιβλήματος τοῦ αὐτοῦ ἄτομου νὰ συναντήσωμεν δύο ἠλεκτρόνια ἔχοντα ἀκριβῶς τοὺς αὐτοὺς τέσσαρας κوانτικούς ἀριθμούς. Κατὰ τὸν Pauli ὀφείλουσι τὰ ἠλεκτρόνια νὰ διαφέρωσι τοῦλάχιστον κατὰ τὸν ἓνα τῶν κوانτικῶν τῶν ἀριθμῶν.

Θὰ καταγράψωμεν τοὺς κوانτικούς ἀριθμούς τῶν ἠλεκτρονίων τῆς καταστάσεως $3s^2$ καὶ $3p^6$. Τὰ δύο ἠλεκτρόνια τῆς πρώτης καταστάσεως ἔχουσι τοὺς ἑξῆς ἀριθμούς:

$$\begin{array}{c}
 3s^2 \\
 \begin{array}{cc}
 1^{ov} & 2^{ov} \\
 n = & 3 & 3 \\
 l = & 0 & 0 \\
 m = & 0 & 0 \\
 m_s = + & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}
 \end{array}
 \end{array}$$

Τὰ ἕξ ἠλεκτρόνια τῆς $3p^6$ καταστάσεως θὰ ἔχωσι τοὺς κάτωθι κوانτικούς ἀριθμούς:

$$\begin{array}{c}
 3p^6 \\
 \begin{array}{cccccc}
 1^{ov} & 2^{ov} & 3^{ov} & 4^{ov} & 5^{ov} & 6^{ov} \\
 n = & 3 & 3 & 3 & 3 & 3 \\
 l = & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 m = & -1 & 0 & +1 & -1 & 0 & +1 \\
 m_s = + & \frac{1}{2} & +\frac{1}{2} & +\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}
 \end{array}
 \end{array}$$

Παρατηροῦμεν, ὅτι δὲν ὑπάρχουσι δύο ἠλεκτρόνια, ἅτινα συμφωνοῦσι καὶ εἰς τοὺς τέσσαρας κوانτικούς ἀριθμούς, ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὴν ἀρχὴν τοῦ Pauli.

Θεωρήσωμεν νῦν τὸν τρόπον τῆς ἀνοικοδομήσεως τῶν στοιχείων θέτοντες ὡς βίασιν τὴν ἀρχὴν τοῦ Pauli. Θὰ ἴδωμεν, ὅτι ὁ ἀναφεροῦν πε-

Ἡλεκτρονιακοὶ φλοιοὶ

Στοιχεῖα	Ἄτομ. ἀριθ.	Τροχελία																		
		K		L			M			N				O			P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s		
H	1	1																		
He	2	2																		
Li	3	2	1																	
Be	4	2	2																	
B	5	2	2	1																
C	6	2	2	2																
N	7	2	2	3																
O	8	2	2	4																
F	9	2	2	5																
Ne	10	2	2	6	(3s) (3p) (3d)															
Na	11	2	2	6	1															
Mg	12	2	2	6	2															
Al	13	2	2	6	2	1														
Si	14	2	2	6	2	2														
P	15	2	2	6	2	3														
S	16	2	2	6	2	4														
Cl	17	2	2	6	2	5														
Ar	18	2	2	6	2	6	(4s) (4p) (4d) (4f)													
K	19	2	2	6	2	6	1													
Ca	20	2	2	6	2	6	2													
Sc	21	2	2	6	2	6	2	1												
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2												
Y	23	2	2	6	2	6	2	3												
Cr	24	2	2	6	2	6	2	4												
Mn	25	2	2	6	2	6	2	5	1											
Fe	26	2	2	6	2	6	2	5	2											
Co	27	2	2	6	2	6	2	6	2											
Ni	28	2	2	6	2	6	2	6	3											
Cu	29	2	2	6	2	6	2	6	4											
Zn	30	2	2	6	2	6	2	6	5											
Ga	31	2	2	6	2	6	2	6	6	1										
Ge	32	2	2	6	2	6	2	6	7	2										
As	33	2	2	6	2	6	2	6	8	3										
Se	34	2	2	6	2	6	2	6	9	4										
Br	35	2	2	6	2	6	2	6	10	5										
Kr	36	2	2	6	2	6	2	6	10	6	(5s) (5p) (5d)									
Rb	37	2	2	6	2	6	2	6	10	7										
Sr	38	2	2	6	2	6	2	6	10	8										
Y	39	2	2	6	2	6	2	6	10	9										
Zr	40	2	2	6	2	6	2	6	10	10										
Cb	41	2	2	6	2	6	2	6	10	11										
Mo	42	2	2	6	2	6	2	6	10	12										
Ma	43	2	2	6	2	6	2	6	10	13										
Ru	44	2	2	6	2	6	2	6	10	14										
Rh	45	2	2	6	2	6	2	6	10	15										
Rd	46	2	2	6	2	6	2	6	10	16										

διάταξις λίαν σταθερά, ὅπως πιστοποιεῖ τὸ ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως ἀδρανὲς τοῦ στοιχείου τούτου.

Διὰ τῆς προσλήψεως τοῦ δευτέρου ἠλεκτρονίου ὑπὸ τοῦ πυρῆνος τοῦ ὑδρογόνου συνεπληρώθη ὁ πρῶτος φλοιὸς τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ συγκροτήματος τοῦ ἀτόμου ὁ ὀνομαζόμενος K-φλοιός. Διὰ προσλήψεως τοῦ νέου ἠλεκτρονίου ὑπὸ τοῦ ἀτόμου τοῦ ἡλίου ἀρχεται, ὡς ἐλέχθη, ὁ L-φλοιός, ὅστις συμπληροῦται διὰ τῆς προσλήψεως ἐν ὄλῳ 8 ἠλεκτρονίων μὲ τὸ στοιχεῖον νέον. Ἡ κατάταξις τῶν ὀκτῶ αὐτῶν ἠλεκτρονίων διὰ μέσου τῶν στοιχείων ἀπὸ τοῦ λιθίου μέχρι τοῦ νέου, γίνεται κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε οὐδέποτε δύο ἠλεκτρόνια νὰ συμφωνοῦσι καὶ εἰς τοὺς τέσσαρας κουαντικούς αὐτῶν ἀριθμούς. Ἄπαντα τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ L-φλοιοῦ ἔχουσιν ὡς κύριον κουαντικὸν ἀριθμὸν 2, τὸ ὁποῖον σημαίνει, ὅτι ὁ L-φλοιὸς παριστᾷ τὴν δικουαντικὴν κατάστασιν τοῦ ἀτόμου. Ἐκ τῶν 8 ἠλεκτρονίων τοῦ φλοιοῦ αὐτοῦ, 2 εὐρίσκονται εἰς τὴν ὁμάδα 2s, τὰ λοιπὰ δὲ ἕξ εἰς τὴν ὁμάδα 2p. Τὰ εἰς ἐκάστην τῶν ὁμάδων τούτων ἀνήκοντα ἠλεκτρόνια διακρίνονται διὰ διαφορῶν m καὶ m_s ἀριθμῶν. Οὕτω ἀποφεύγονται συμπτώσεις καὶ τῶν τεσσάρων κουαντικῶν ἀριθμῶν δύο ἠλεκτρονίων.

Μετὰ τὴν συμπλήρωσιν τοῦ L-φλοιοῦ ἡ αὔξησις τοῦ ἀριθμοῦ τοῦ φορτίου εἰς τοὺς πυρῆνας ἀπὸ τοῦ νέου εἰς τὸ νάτριον, ἀκολουθεῖται διὰ τῆς προσλήψεως ἑνὸς νέου ἠλεκτρονίου. Τὸ νέον τοῦτο ἠλεκτρόνιον δὲν ἔχει πλέον θέσιν εἰς τὸν L-φλοιόν, διότι, ὡς ἀνωτέρω εἰς τὴν περιπτῶσιν τοῦ ἡλίου, τὸ νέον ἠλεκτρόνιον προστιθέμενον εἰς αὐτὸ θὰ συνεφῶναι μὲ ἐν τῶν ὑπαρχόντων ἠλεκτρονίων καὶ ὡς πρὸς τοὺς τέσσαρας κουαντικούς αὐτῶν ἀριθμούς. Διὰ τοῦτο τὸ νέον ἠλεκτρόνιον καταλαμβάνει θέσιν ἐντὸς ἑνὸς νέου φλοιοῦ, τοῦ M-φλοιοῦ, ὅστις εἶναι μία τρικουαντικὴ κατάσταση, δηλαδή ὁ κύριος κουαντικὸς ἀριθμὸς εἶναι τρία, ἀρχομένης οὕτω μιᾶς νέας περιόδου.

Ἡ νέα περίοδος συμπληροῦται διὰ βαθμιαίας προσλήψεως ἠλεκτρονίων, καθ' ὃν τρόπον καὶ ἡ προηγουμένη, μέχρις ὅτου ὁ M-φλοιὸς πληρώσει τὰς καταστάσεις 3s καὶ 3p διὰ τῆς προσλήψεως ὀκτῶ ἐν ὄλῳ ἠλεκτρονίων. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο παρουσιάζεται τὸ πρῶτον φαινομενικὴ τις ἀνωμαλία. Τὸ νέον ἠλεκτρόνιον τοῦ ἀλκαλικοῦ μετάλλου καλίου δὲν προστίθεται εἰς τὴν ἀσυμπλήρωτον θέσιν 3d τοῦ M-φλοιοῦ, ὡς δεικνύει ὁ πίναξ 36, ἀλλὰ προτιμᾷ νὰ θέσῃ τὴν βάσιν διὰ τὸν νέον N-φλοιόν. Ὁ λόγος τοῦ περιέργου αὐτοῦ φαινομένου ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι ἐπὶ τοῦ M-φλοιοῦ τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦ καλίου θὰ διέγραφεν κυκλικὴν τροχίαν, εἰς σχετικῶς μεγάλην ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρῆνος. Τότε ὅμως ἡ ἐλκτικὴ δύναμις μεταξὺ πυρῆνος καὶ ἠλεκτρονίου θὰ ἦτο τόσο μικρά, ὥστε νὰ μὴ δύναται νὰ συγκρατήσῃ τοῦτο. Καταλαμβάνον ὅμως τὸ ἠλεκτρόνιον τὴν θέσιν 4s

εἰς τὸν N-φλοιὸν διαγράφει τροχίαν λίαν ἐκκεντρικὴν, ἣτις ἐπιτρέπει εἰς αὐτὸ νὰ πλησιάσῃ τὸν πυρῆνα καὶ οὕτω νὰ συγκρατηθῇ ὑπ' αὐτοῦ. Τὰ ἐνδιάμεσα κενὰ τοῦ M-φλοιοῦ συμπληροῦνται ἀργότερον ἀπὸ τοῦ 21^{ου} στοιχείου καὶ ἐντεῦθεν, ὅταν διὰ τῆς αὔξεσεως τῶν θετικῶν φορτίων τοῦ πυρῆνος, ὁ ὄγκος τοῦ ἀτόμου, λόγω τῆς ἔλξεως τοῦ ἀρνητικοῦ περιβλήματος ὑπὸ τοῦ πυρῆνος ἔχει μικρυνθῆ καὶ οὕτω δύναται νὰ συγκρατηθῶσι καὶ ἠλεκτρόνια ἐπὶ κυκλικῆς τροχιάς. Τὸ γεγονός τοῦτο δίδει ἀφορμὴν εἰς τὴν γένεσιν τῶν ἐν τῷ περιοδικῷ συστήματι ἀναφερθέντων ὁμάδων α καὶ β, αἵτινες εἶναι ἡ αἰτία τῶν μεγαλειτέρων περιόδων.

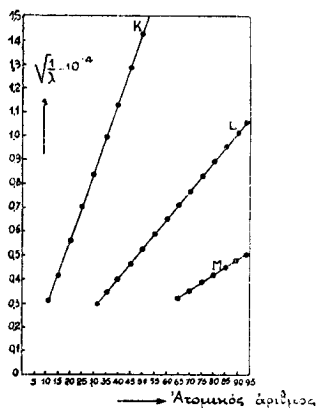
Μὲ τὸ 36ον στοιχεῖον συμπληροῦται προσωρινῶς καὶ ὁ N-φλοιὸς τοῦ ἀτόμου, διότι τὸ ἐπόμενον ἀλκαλικὸν στοιχεῖον τοποθετεῖ τὸ νέον τοῦ ἠλεκτρονίου ἐπὶ τοῦ O-φλοιοῦ διὰ τοὺς αὐτοὺς ἀκριβῶς λόγους, διὰ τοὺς ὁποίους καὶ τὸ κάλιον ἐτοποθέτησε τὸ ἠλεκτρόνιον του εἰς τὸν N-φλοιὸν ἀφήσας τὸν M-φλοιὸν ἀσυμπλήρωτον.

Ἡ συμπλήρωσις τῶν ἑλλειπῶν αὐτῶν φλοιῶν εἰς τὰ ἀνώτερα στοιχεῖα ἐρμηνεύει καὶ τὴν ἐμφάνισιν τῆς ὁμάδος τῶν σπανίων γαιῶν αἱ ὁποῖαι διακρίνονται διὰ τῆς μεγάλης χημικῆς ὁμοιότητος αὐτῶν. Ὄταν τὸ 57^{ον} στοιχεῖον ἀφήσῃ τὴν ἐξωτάτην αὐτοῦ στοιβάδα μὲ δύο ἠλεκτρόνια καὶ προσλάβῃ κατὰ τὴν αὔξησιν τοῦ φορτίου τοῦ πυρῆνος αὐτοῦ τὰ ἕτερα 13 ἠλεκτρόνια εἰς τὰς ἀσυμπληρώτους ἐσωτερικὰς N καὶ O στοιβάδας, ἅπαντα τὰ σχηματιζόμενα στοιχεῖα ἔχουσιν τὴν αὐτὴν ἠλεκτρονιακὴν κατασκευὴν τοῦ ἐξωτάτου P-φλοιοῦ. Ἐπειδὴ αἱ χημικαὶ ιδιότητες ἀνάγονται εἰς τὴν οἰκοδομὴν τοῦ ἐξωτάτου φλοιοῦ συμπεραίνομεν, ὅτι αἱ σπάνια γαῖα πρέπει νὰ ἔχωσι λίαν ὁμοιοζούσας χημικὰς ιδιότητας. Ἀπὸ τοῦ 72^{ου} στοιχείου, τοῦ ἀφνίου, συμπληροῦται τελειῶς ἡ ἐσωτερικὴ στοιβάς N καὶ ἐξακολουθεῖ ἡ συμπλήρωσις τοῦ φλοιοῦ O, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἐπηρεάζει τὰς χημικὰς ιδιότητας ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῆς σειρᾶς τῶν στοιχείων Hf, Ta, W, Re κτλ. διαφερόντων ἀπ' ἀλλήλων.

Παρατηροῦμεν, ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων, ἅτινα περιέχει ἐκαστὴ συμπεπληρωμένη ἐσωτερικὴ στοιβάς παριστᾷ καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν στοιχείων μιᾶς περιόδου, δηλαδή τὸ μῆκος τῆς περιόδου. Ὁ K-φλοιὸς π. χ. περιέχει δύο μόνον ἠλεκτρόνια ἀνταποκρινόμενα εἰς τὰ δύο μόνον στοιχεῖα τῆς πρώτης περιόδου. Ὁ L-φλοιὸς περιέχει ὀκτῶ ἠλεκτρόνια ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὰ ὀκτῶ στοιχεῖα τῆς δευτέρας περιόδου. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ μὲ τὴν M στοιβάδα τῆς δευτέρας μικρᾶς περιόδου. Ὁ M-φλοιὸς συμπληρούμενος διὰ τοῦ κρυπτοῦ περιέχει 18 ἠλεκτρόνια, τὸ αὐτὸ δὲ καὶ ὁ N-φλοιός, ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὸν ἀριθμὸν 18 τοῦ μήκους τῆς περιόδου τῶν. Τέλος αἱ δύο τελευταῖαι περίοδοι περιέχουσι 32 στοιχεῖα ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἠλεκτρονίων, ἅτινα δύναται νὰ τοποθετηθῶσιν εἰς τοὺς N καὶ O φλοιούς.

Προχωρούντες από της Κ εις την Ο στοιβάδα απομακρυνόμεθα από του πυρήνος. Συνεπώς ο δεσμός του ηλεκτρονίου καθίσταται ολοέν ασθενέστερος. Εις τοῦτο ανταποκρίνεται καὶ ἡ ἐλάττωσις τῆς συχνότητος τῶν ἀκτίνων Röntgen τὰς ὁποίας ἐκπέμπουν τὰ στοιχεῖα κατὰ τὸν Mosely.

Αἱ εὐθεῖαι τοῦ σχ. 84 παριστῶσι τὴν ἐξάρτησιν τῆς συχνότητος τῶν ἀκτίνων Röntgen τῶν στοιχείων ἀπὸ τὸν ἀτομικὸν ἀριθμὸν. Αἱ εὐθεῖαι Κ, L καὶ Μ περιλαμβάνουσι τὰς συχνότητας τοῦ ἀτόμου, αἵτινες ἀνταποκρίνονται εἰς ἠλεκτρονιακὰ ἄλλατα τοῦ Κ-, L- καὶ Μ-φλοιοῦ. Παρατηροῦμεν, ὅτι τὰ ἐλαφρότερα στοιχεῖα δεικνύουσι μόνον σημεῖα ἐπὶ τῆς Κ-εὐθείας ἐνῶ τὰ στοιχεῖα μεγαλυτέρου ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ παρουσιάζουσι δύο καὶ τρεῖς συχνότητας ἐπὶ τῆς Κ, L καὶ Μ εὐθείας ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὴν οἰκοδομικὴν τοῦ ἀτόμου.



Σχ. 84.

§ 13. Σχέσεις μεταξὺ χημικῆς συνθέσεως καὶ φυσικῶν ιδιοτήτων. Περὶ διπολικῆς ῥοπῆς.

Ἐν ἓκ τῶν σπουδαιότερων προβλημάτων μὲ τὰ ὁποῖα ἀσχολεῖται ἡ Φυσικοχημεία εἶναι καὶ ἡ διερεύνησις τῆς συνθέσεως τῶν ἐνώσεων καὶ πέραν τούτου τῆς δομῆς τοῦ μορίου αὐτῶν, δηλαδή ἡ διερεύνησις τοῦ τρόπου τῆς διατάξεως τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ. Ἡ φυσικοχημικὴ μέθοδος προσπα-

θεῖ νὰ εὕρη, πρὸς λύσιν τοῦ προβλήματος τούτου, φυσικὰς ιδιότητες τοῦ ἀτόμου, αἵτινες ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν διάταξιν τῶν ἀτόμων εἰς τὸν χῶρον, οὕτως ὥστε νὰ δυνηθῇ διὰ μετρήσεως τῶν σταθερῶν αὐτῶν νὰ ἐξαγάγη συμπεράσματα ὡς πρὸς τὴν ἄγνωστον κατασκευὴν τῆς ἐξεταζομένης ἐνώσεως. Μία τοιαύτη μοριακὴ σταθερὰ χαρακτηριζομένη ὑπὸ μέσης εὐαισθησίας ὡς πρὸς ἀλλοιώσεις εἰς τὴν κατασκευὴν τοῦ μορίου, εἶναι καὶ ἡ ὀνομαζομένη διπολικὴ ῥοπή, τὴν ὁποῖαν ἐπανειλημμένως εἴχομεν εὐκαιρίαν ν' ἀναφέρωμεν. Ἡ διπολικὴ ῥοπή εἶναι μία ἐκδήλωσις τῆς ἀσυμμετρικῆς κατανομῆς τῶν ἠλεκτρικῶν φορτίων ἐν τῷ μορίῳ.

Ὅταν εἰς μοριακόν τι συγκρότημα τὰ κέντρα τῆς βαρύτητος τῶν θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν ἠλεκτρικῶν φορτίων δὲν συμπίπτουν, τότε τὸ μόριον παρουσιάζει πολικότητά τινα, τῆς ὁποίας τὸ μέγεθος μειρᾶται διὰ τοῦ γινομένου τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου e ἐπὶ τὴν ἀπόστασιν d , ἥτις χωρίζει τὰ κέντρα τῆς βαρύτητος τοῦ ἀρνητικοῦ καὶ θετικοῦ φορτίου. Ὀνο-

μάζομεν τὸ γινόμενον τῶν δύο αὐτῶν μεγεθῶν $e \cdot d$ διπολικὴν ῥοπήν τοῦ μορίου καὶ χαρακτηρίζομεν αὐτὸ διὰ τοῦ συμβόλου μ , ἥτοι:

$$\mu = e \cdot d. \quad (210)$$

Εἰς περίπτωσιν ὑπάρξεως διπολικῆς ῥοπῆς, τὰ ἀποχωριζόμενα ἠλεκτρικὰ φορτία δὲν εἶναι ἀναγκαίως πολλαπλάσια τοῦ στοιχειώδους ποσοῦ τῆς ἠλεκτρικῆς, τοῦ ηλεκτρονίου, πολὺ δὲ ὀλιγώτερον πρόκειται περὶ ἰόντων. Ἡ ἄνισος κατανομὴ τῆς ἠλεκτρικῆς δύναται νὰ ἀναφέρεται εἰς ἓν καὶ τὸ αὐτὸ ἠλεκτρόνιον, τὸ ὁποῖον δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ὡς συνεχῆς σύννεφον ἀρνητικοῦ ἠλεκτρισμοῦ, τὸ ὁποῖον περιβάλλει τὸ μόριον μὲ διάφορον πάχος εἰς τὰ διάφορα αὐτοῦ σημεῖα. Σχηματικὴν τινα παράστασιν τῆς ἄνισου ἐξαπλώσεως τοῦ συννέφου τούτου δίδει ἡ εἰκὼν (σχ. 85) διὰ τὸ μόριον τοῦ ὑδροχλωρίου. Δυνάμεθα ὅμως φαινομενολογικῶς νὰ ὀμιλήσωμεν περὶ τῶν κέντρων βαρύτητος θετικοῦ καὶ ἀρνητικοῦ ἠλεκτρισμοῦ καὶ νὰ μετρήσωμεν τὴν ἀπόστασιν αὐτῶν.



Σχ. 85.

Πρὸς μέτρησιν τῆς διπολικῆς ῥοπῆς ἀπαιτεῖται ἡ γνώσις τῆς διελεκτρικῆς σταθερᾶς τῆς οὐσίας D , τοῦ μοριακοῦ αὐτῆς ὄγκου $\frac{M}{d}$ καὶ τοῦ δείκτου διαθλάσεως n . Τοῦτο προκύπτει ἔκ τῶν ἐξῆς συλλογισμῶν: Ἡ διελεκτρικὴ σταθερὰ μιᾶς οὐσίας ὀρίζεται, ὡς γνωστόν, ὡς ὁ λόγος τῆς ἐλκτικῆς δυνάμεως δύο πεφορτισμένων πλακῶν ἐν τῷ κενῷ, ὡς πρὸς τὴν δύναμιν τῶν πλακῶν ἐμβαπτισμένων ἐν τῇ οὐσίᾳ αὐτῇ, ἥτοι:

$$D = \frac{\Delta \text{κενὸν}}{\Delta \text{μέσον}}$$

Ἄφ' ἐτέρου ἡ ἐλκτικὴ δύναμις τῶν πλακῶν εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἐπιφανειακὴν πυκνότητα τῆς ἠλεκτρικῆς σ , ἥτοι:

$$\Delta \approx \sigma = \frac{e}{\text{cm}^2} \quad (211)$$

Διὰ τῆς παρεμβολῆς τοῦ διελεκτρικοῦ μέσου προκαλεῖται μείωσις τῆς ἐλκτικῆς δυνάμεως τῶν πλακῶν, τὴν ὁποῖαν δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν δι' ἀφαιρέσεως μεγέθους τινὸς P ἀπὸ τὴν ἐπιφανειακὴν πυκνότητα τοῦ πυκνωτοῦ σ , ἥτοι:

$$\Delta \text{μέσον} \approx \sigma \text{κενὸν} - P. \quad (212)$$

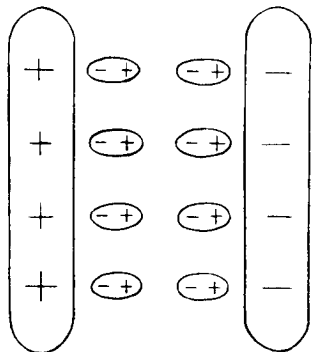
Τὸ P ὀνομάζομεν διελεκτρικὴν πόλωσιν, διότι παριστᾷ τὸ ἐξ ἐπαγωγῆς εἰς τὴν μονάδα τῆς ἐπιφανείας τοῦ διελεκτρικοῦ μέσου δημιουργηθὲν ἠλεκτρικὸν φορτίον. Ἡ εἰκὼν 86 παριστᾷ τὴν διάταξιν τῶν φορ-

τιών αὐτῶν μεταξύ τῶν πλακῶν τοῦ πυκνωτοῦ. Ἐξ αὐτοῦ ἐμφαίνεται, ὅτι ταῦτα προκαλοῦσι φαινομενικὴν ἐλάττωσιν τῆς ἐπιφανειακῆς πυκνότητος τῆς ἠλεκτρικῆς ἐπὶ τῶν πλακῶν.

Τὴν διηλεκτρικὴν πόλωσιν ὁμοῦ δυνάμεθα νὰ ἀντιληφθῶμεν καὶ ὡς τὴν διπολικὴν ῥοπὴν τοῦ διηλεκτρικοῦ κατὰ κυβικὸν ἑκατοστόν, διότι ἀφοῦ τὸ P ἔχει τὴν διάστασιν τῆς ἐπιφανειακῆς πυκνότητος, δηλαδὴ $P = \frac{e}{\text{cm}^2}$, τοῦτο πολλαπλασιαζόμενον καὶ διαιρούμενον διὰ τοῦ cm μετατρέπεται εἰς :

$$P = \frac{e \cdot \text{cm}}{\text{cm}^3}$$

ὅπερ ἔχει τὴν διάστασιν τῆς διπολικῆς ῥοπῆς $\mu = e \cdot \text{cm}$ κατὰ κυβικὸν ἑκατοστόν. Οἱ Clausius καὶ Mosotti παρακολουθοῦντες τὰς σκέψεις ταύτας κατέληξαν εἰς τὴν ἐξίσωσιν $P = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{d}$, ἥτις παριστᾷ τὴν διη-



Σχ. 86.

λεκτρικὴν πόλωσιν, ὡς ἐξάρτησιν τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς D , τοῦ μοριακοῦ βάρους M καὶ πυκνότητος d .

Ἡ μοριακὴ ὁμοῦ πόλωσις, ἥτις ἀποκαθίσταται ἅμα τῇ δημιουργίᾳ τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου δύναται νὰ προέρχεται, ὡς ἔδειξεν ὁ Debye ἐκ δύο διαφόρων φαινομένων, ἔχόντων ὁμοῦ τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα.

1) Τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίου διὰ παραμορφώσεως τοῦ ἀτόμου ἢ τοῦ μορίου δημιουργεῖ ἀσύμμετρον κατανομὴν τῆς ἠλεκτρικῆς προερχομένην ἐκ τῆς ἕλξεως τῶν ἠλεκτρο-

νιακῶν περιβλημάτων πρὸς τὸν θετικὸν πόλον καὶ τῆς ἀπόσεως τοῦ πυρήνος πρὸς τὸν ἀρνητικόν. Τὴν ἐκ τῆς παραμορφώσεως ταύτης δημιουργουμένην πόλωσιν πρέπει νὰ διακρίνωμεν ἀπὸ τῆς ἀσυμμετρίας τῆς προερχομένης ἐκ τῆς διπολικῆς ῥοπῆς, διότι αὕτη εἶναι παροδικὴ καὶ ἐξαφανίζεται ἀναιρουμένου τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου.

2) Τὸ διηλεκτρικὸν μέσον περιέχει μόνιμα δίπολα, τοῦτέστιν μόρια μὲ διπολικὴν ῥοπὴν, τὰ ὁποῖα ὁμοῦ, λόγῳ τῶν θερμοκινῶσεων εἶναι ἀτάκτως διατεταγμένα. Διὰ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ὁμοῦ πεδίου λαμβάνει χώραν προσανατολισμὸς τῶν διπῶν τῶν θετικῶν ἄκρων στρεφομένων πρὸς τὴν ἀρνητικὴν πλάκα, τῶν δὲ ἀρνητικῶν πρὸς τὴν θετικὴν. Ὁ βαθμὸς τοῦ προσανατολισμοῦ αὐτοῦ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, ἀντιδρῶσαν πρὸς αὐτόν.

Τὸ πρῶτον εἶδος, τῆς διηλεκτρικῆς πόλωσεως ὀνομάζεται πόλωσις ἐκ

μετατοπίσεως ἢ πόλωσις διὰ παραμορφώσεως, τὸ δὲ δεύτερον εἶδος, ὅπερ προϋποθέτει τὴν ὑπαρξιν μονίμων διπῶν, πόλωσις διὰ προσανατολισμοῦ. Ἐν τῇ γενικῇ περιπτώσει συμβαίνουνσι ταῦτοχρόνως καὶ αἱ δύο πόλωσεις.

Πρέπει λοιπὸν νὰ ἐκφράσωμεν τὸ προσδιορισθὲν P ὡς ἄθροισμα δύο συναρτήσεων, τῶν ὁποίων ἡ μία θὰ περιέχῃ ὡς κυρίαν μεταβλητὴν τὴν πόλωσιν ἐκ παραμορφώσεως ἢ ὁποία παριστᾷ τὸ εὐπλαστον, οὕτως εἶπειν, τῶν ἀτόμων καὶ μορίων, δηλαδὴ τὴν ἰκανότητα αὐτῶν νὰ ὑφίστανται παραμορφώσεις ἐντὸς τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου, ἢ δὲ δευτέρα θὰ περιέχῃ ὡς μεταβλητὴν τὴν σταθερὰν διπολικὴν ῥοπὴν τοῦ μορίου. Ἡ ἐξάρτησις αὕτη εὐρέθῃ ὑπὸ τοῦ Debye καὶ ἔχει τὴν μορφήν:

$$P = \frac{D-1}{D+2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N a + \frac{4}{9} \frac{\pi N \mu^2}{kT} \quad (213)$$

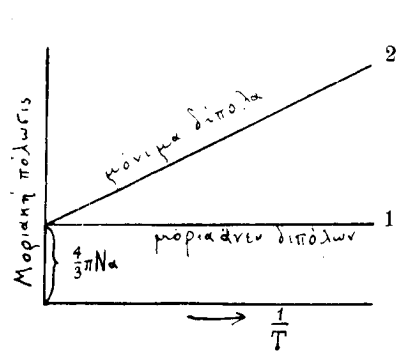
Ἐν αὐτῇ τὸ a παριστᾷ τὸν συντελεστὴν τῆς πόλωσεως διὰ παραμορφώσεως, N τὸν ἀριθμὸν τοῦ Loschmidt, T τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν, k τὴν σταθερὰν τοῦ Boltzmann καὶ μ τὴν ζητουμένην διπολικὴν ῥοπὴν τοῦ μορίου. Ἴνα λοιπὸν ἐκ τῆς ὀλικῆς πόλωσεως, προσδιορίσωμεν τὸ ζητούμενον μ , πρέπει νὰ χωρίσωμεν τὰς δύο αὐτὰς συναρτήσεις. Ὁ χωρισμὸς γίνεται διὰ τῶν κάτωθι τριῶν μεθόδων βασιζομένων ἐπὶ τῆς μεγαλυτέρας ἀδρανείας τῶν πυρήνων ἔναντι τῶν ἠλεκτρονίων.

1) Ἐὰν ἡ μέτρησις γίνῃ ἐντὸς ἐναλλασσομένου πεδίου μεγάλης συχνότητος, ἀποκλείομεν τὴν ἐπέμβασιν τῆς πόλωσεως διὰ προσανατολισμοῦ, διότι τὰ μόρια λόγῳ τῆς ἀδρανείας τῶν δὲν δύναται νὰ προσανατολισθῶσιν εἰς τὴν ἐκαστοτε φορὰν τοῦ ρεύματος. Τὰ ἠλεκτρόνια ὁμοῦ λόγῳ τοῦ μικροτέρου αὐτῶν βάρους ἔχουσι πολὺ μικροτέραν ἀδρανείαν καὶ κατὰ συνέπειαν συμμετέχουν εἰς τὰς ἐναλλαγὰς τῆς φορᾶς τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου. Ὅταν λοιπὸν ἡ μέτρησις γίνεται εἰς ἐναλλασσόμενον πεδίου μεγάλης συχνότητος προσδιορίζομεν μόνον τὴν πόλωσιν ἐκ παραμορφώσεως.

2) Δεύτερος τρόπος ὅπως παρεμποδίσωμεν τὰ μόνιμα δίπολα νὰ προσανατολισθῶσιν εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίου καὶ ἀποχωρίσωμεν οὕτω τὰς δύο πόλωσεις εἶναι καὶ ὁ προσδιορισμὸς τῆς μοριακῆς πόλωσεως τοῦ διηλεκτρικοῦ ἐν στερεῇ καταστάσει. Τὰ μόρια εὐρισκόμενα ἐνσφηνωμένα εἰς τὰς θέσεις τῆς ἰσορροπίας αὐτῶν ἐν τῷ κρυσταλλικῷ πλέγματι δὲν ἔχουσι εὐχέρειαν περιστροφῆς καὶ δὲν δύναται νὰ προσανατολισθῶσι. Τοῦναντίον τὰ ἠλεκτρόνια τῶν ἀτόμων καὶ μορίων ὑφίστανται ἀμειώτους τὰς εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου ὀφειλομένας μετατοπίσεις. Κατὰ συνέπειαν ἡ διαφορὰ τῆς μοριακῆς πόλωσεως μεταξύ

υγρᾶς καὶ στερεᾶς καταστάσεως παριστᾶ τὴν πόλωσιν τοῦ μορίου ἐκ προσανατολισμοῦ.

3) Ἡ τρίτη μέθοδος ἀποχωρισμοῦ τῶν δύο εἰδῶν πολώσεως ἐπιτυγχάνεται διὰ μετρήσεως τοῦ θερμοκροῦ συντελεστοῦ τῆς μοριακῆς πολώσεως. Ἐκ τῶν δύο μελῶν τοῦ ἀθροίσματος τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τοῦ τύπου, μόνον τὸ μέλος τὸ περιέχον τὴν διπολικὴν ῥοπὴν μ εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας T. Τοῦτο σημαίνει ὅτι οὐσίαι, αἵτινες δὲν ἔχουσι διπολικὴν ῥοπὴν καὶ συνεπῶς στεροῦνται τοῦ δευτέρου μέλους, πρέπει νὰ ἐμφανίζουσι μοριακὴν πόλωσιν ἀνεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας. Τοῦναντίον οὐσίαι, αἵτινες ἐκτὸς τῆς πάντοτε ὑπαρχούσης πολώσεως διὰ παραμορφώσεως, ἔχουσι καὶ σταθερὰ δίπολα, πρέπει νὰ παρουσιάζουσι εὐθύγραμμον ἐξάρτησιν τοῦ P ἀπὸ τὴν ἀντίστροφον θερμοκρασίαν $\frac{1}{T}$.

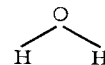


Σχ. 87.

Τὸ σχῆμα 87 παριστᾶ τὰς δύο αὐτὰς περιπτώσεις. Ἡ εὐθεῖα 1 ἀναφέρεται εἰς ἔνωσιν, ἣτις στερεῖται διπολικῆς ῥοπῆς καὶ ἔχει μόνον πόλωσιν ἐκ παραμορφώσεως, ἡ δὲ εὐθεῖα 2 παριστᾶ τὴν πόλωσιν οὐσίας, ἣτις ἔχει ἐκτὸς τῆς πολώσεως ἐκ παραμορφώσεως καὶ πόλωσιν ἐκ προσανατολισμοῦ. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς ἀνήχθη ἡ μέτρησις διπολικῆς ῥοπῆς εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης τοῦ θερμοκροῦ συντελεστοῦ τῆς μοριακῆς πολώσεως.

Ἡ τάξις μεγέθους τῆς διπολικῆς ῥοπῆς εἶναι δι' ὅλας τὰς μέχρι τοῦδε μετρηθείσας οὐσίας 10^{-18} , δηλαδὴ περίπου ἴση μὲ τὸ γινόμενον τοῦ στοιχειώδους ποσοῦ τῆς ἠλεκτρικῆς $e = 10^{-10}$ ἐπὶ τὴν συνήθη ἐνδομοριακὴν ἀπόστασιν 10^{-8} τοῦ cm. Ὁ κάτωθι πίναξ ἀναφέρεται εἰς τὰς κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν μετρηθείσας διπολικὰς ῥοπὰς σειρᾶς μορίων.

Ἐξ αὐτοῦ βλέπομεν, ὅτι ἡ διπολικὴ ῥοπὴ τῶν ἀερίων N_2, O_2, H_2 εἶναι ἴση πρὸς τὸ μηδέν. Τοῦτο εἶναι εὐεξηγήτον, διότι τὰ μόρια ταῦτα ἀποτελοῦνται ἀκριβῶς ἐκ δύο ὁμοίων μορίων καὶ συνεπῶς δὲν πρέπει νὰ παρουσιάζουν οὐδεμίαν ἀσυμμετρίαν ὡς πρὸς τὴν κατανομὴν τῆς ἠλεκτρι-

κῆς. Διὰ τὸ ὕδωρ εὐρέθη ἡ διπολικὴ ῥοπὴ $1,80 \cdot 10^{-18}$. Ἐξ αὐτοῦ πρέπει νὰ συμπεράνωμεν, ὅτι ἡ κατασκευὴ τοῦ μορίου τοῦ ὕδατος εἶναι οἷα δεικνύει ὁ τύπος  δηλαδὴ αἱ μονάδες συγγενείας τοῦ δξυγόνου

σχηματίζουσι μεταξὺ αὐτῶν γωνίαν. Ἡ ὑπαρξίς διπολικῆς ῥοπῆς εἰς τὸ ὕδωρ ἀποκλείει τὸν εὐθύγραμμον τύπον H-O-H. Ἐκ τῆς ἀριθμητικῆς τιμῆς τῆς διπολικῆς ῥοπῆς ὑπολογίζεται καὶ ἡ γωνία τῶν μονάδων συγγενείας τοῦ δξυγόνου εἰς μοίρας.

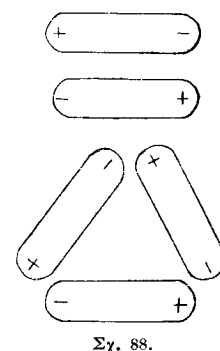
Πίναξ 37.

Ἐνωσις	Διπολικὴ ῥοπὴ	Ἐνωσις	Διπολικὴ ῥοπὴ
H ₂	0,0	p-Cl C ₆ H ₄ OH	2.4 · 10 ⁻¹⁸
O ₂	0,0	C ₆ H ₅ Cl	1.56 · 10 ⁻¹⁸
N ₂	0,0	CH ₃ OH	1.64 · 10 ⁻¹⁸
HCl	1.034 · 10 ⁻¹⁸	C ₂ H ₅ OH	1.74 · 10 ⁻¹⁸
HBr	0.788 · 10 ⁻¹⁸	C ₃ H ₇ OH	1.65 · 10 ⁻¹⁸
HJ	0.382 · 10 ⁻¹⁸	CH ₃ COCH ₃	2.70 · 10 ⁻¹⁸
H ₂ O	1.80 · 10 ⁻¹⁸	CH ₄	0.00
NH ₃	1.50 · 10 ⁻¹⁸	C ₂ H ₆	0.00
C ₆ H ₆	0,0	C ₆ H ₅ NO ₂	3.89 · 10 ⁻¹⁸
CCl ₄	0,0	C ₆ H ₅ CH ₃	0.45 · 10 ⁻¹⁸

Ἡ ἀσύμμετρος διπολικὴ κατασκευὴ τοῦ μορίου τοῦ ὕδατος μᾶς δίδει τὴν ἐξήγησιν σειρᾶς ἀνωμαλιῶν τοῦ ὕδατος. Ὡς ἀνεπτύχθη εἰς τὴν εἰσαγωγὴν (σελ. 2) τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ ὕδατος εἶναι ὑπερβολικῶς ὑψηλὸν ἐν συγκρίσει μὲ τὰς ὑδρογονούχους ἔνωσεις τῶν στοιχείων τῆς αὐτῆς στήλης τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, ἥτοι H₂S, H₂Te κτλ., ἅτινα εἰς συνήθη θερμοκρασίαν εἶναι ἀέρια. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι τὰ μόρια τοῦ ὕδατος δι' ἀμοιβαίας ἔλξεως τῶν διπόλων σχηματίζουσι διπλᾶ καὶ τριπλᾶ μόρια, τῶν ὁποίων τὸ σημεῖον τῆς ζέσεως εἶναι ὑψηλότερον τῶν ἄλλων μορίων (βλ. σχ. 88).

Ἡ ἔρευνα τῶν διπολικῶν ῥοπῶν ἀπέβη λίαν καρποφόρος διὰ τὴν εξακριβώσιν τῶν συντακτικῶν τύπων ὀργανικῶν ἐνώσεων ὡς καὶ διὰ λεπτότερα προβλήματα τῆς στερεοχημείας.

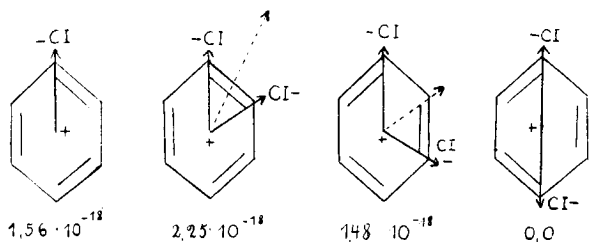
Τὰ ἀκόλουθα παραδείγματα καθιστᾶσι τὰς σχέσεις αὐτὰς παραστατικωτέρας. Τὰ τρία ἰσομερῆ διχλωροπαράγωγα τοῦ βενζολίου ἐμφανίζουσι τιμὰς διπολικῶν ῥοπῶν, αἵτινες βαίνουν ἐλαττούμεναι ἀπὸ τῆς ὀρθο — διὰ τῆς μετα — πρὸς τὴν παρα — ἔνωσιν. Ἡ κανονικότης αὕτη ὄχι μόνον



Σχ. 88.

έξημνηύεται διά τών έκτεθέντων συλλογισμών, αλλά και άριθμητικώς ύπολογίζεται. Ο ύπολογισμός γίνεται ώς άκολουθως, λαμβανομένου ύπ' όψιν, ότι ή διπολική όση είναι μέγεθος άνυσματικόν, δηλαδή ότι έχει ώρισμένην κατεύθυνσιν εις τόν χώρον. Τήν όσην του μονοχλωροβενζολίου (1,56 · 10⁻¹⁸) π.χ. πρέπει να φαντασθώμεν ώς παρισταμένην ύπό του σχεδιασμένου βέλους (σχήμα 89), ούτως ώστε τó μόν κέντρον του βενζολίου να έμφανίζεται θετικώς φορτισμένον, τó δέ χλώριον άρνητικώς. Άκριβέστερον όμως θα έξεφραζόμεθα λέγοντες ότι τó χλώριον είναι άρνητικώτερον του κέντρον.

Τó όρθοδιχλωροβενζόλιον έχει μεγαλειότεραν διπολικήν όσην, (2,25 · 10⁻¹⁸) όπερ σημαίνει ότι ή προσθήκη δευτέρου χλωρίου εις την όρθο-θέσιν προέκαλεσεν αύξησιν της μοριακής άσυμμετρίας. Πράγματι δι' άνυσματικής



Σχ. 89.

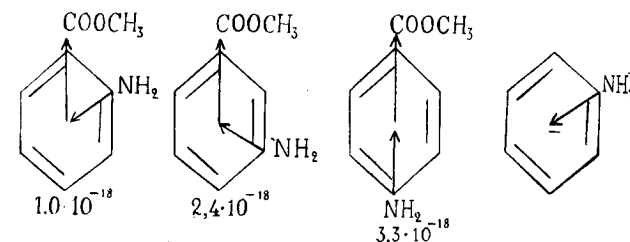
άθροίσσεως τών δύο αύτων όσην κατά την άρχήν του παραλληλογράμμου προκύπτει μεγαλύτερον βέλος. Τó μήκος του βέλους παριστά τó μέγεθος της όσης.

Εις τó μετα-διχλωροβενζόλιον αί δύο όσοι σχηματίζουν άμβλειαν γωνίαν δι' ό και τó εκ της άνυσματικής άθροίσσεως προκύπτον βέλος είναι βραχύτερον. Τουτο άνταποκρίνεται εις έλάττωσιν της διπολικής όσης. Τέλος τó παραδιχλωροβενζόλιον έχει δύο ίσας και αντίρρόπου φοράς διπολικής όσης, αίτινες έξουδετεροϋσιν άλλήλας. Πράγματι τó πείραμα δεικνύει, ότι τó παραδιχλωροβενζόλιον στερείται μονίμου διπολικής όσης.

Η μεγάλη πρακτική σημασία τών άποτελεσμάτων αύτων είναι προφανής. Διά μετρήσεως τών διπολικών όσην δυνάμεθα να άποφανθώμεν ποίος είναι ό συντακτικός τύπος τριών δοθέντων ίσομερών παραγωγών με όμοιοειδείς ύποκαταστάτας κατά τρόπον συντομώτερον της γνωστής μεθόδου, ή όποία εφαρμόζεται εις την όργανικήν χημείαν, καθ' ήν άποφαίνεται τις ύπερ του ένός ή του άλλου τύπου εκ του άριθμού τών έμφανιζόμενων ίσομερών, άτινα προκύπτουσι δι' είσαγωγής μιάς νέας τρίτης όμάδος εις τόν πυρήνα του βενζολίου.

Έννοείται ότι ή έξάρτησις της τιμής της διπολικής όσης παραγωγού τινός του βενζολίου από την άμοιβαίαν θέσιν τών όμάδων αύτων έν τώ βενζολικώ πυρήνι, όρίζεται και από την φύσιν τών όμάδων. Όταν

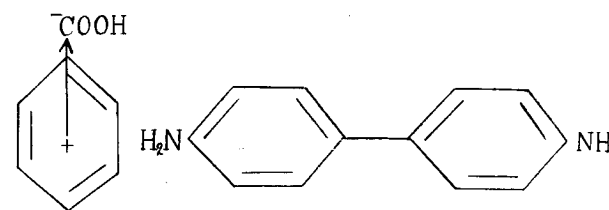
οί ύποκαταστάται είναι άνομοιοειδείς θα έχωσιν άσφαλώς διάφορον ήλεκτρικόν φορτίον έναντι του κέντρον του βενζολικου πυρήνος. Η διπολική όση π.χ. τών τριών ίσομερών του μεθυλικου έστερος του άμινο-βενζολικου δξέος, βαίνει όλως αντίθέτως, προς τó προηγούμενον παράδειγμα αύξανόμενη από τó όρθο- προς τó παρα- ίσομερές. Τουτο συμβαίνει, διότι ή άμινο-όμάς είναι θετικώτερα του πυρήνος του βενζολίου. Τó βέλος, όπερ παριστά την όσην της άνιλίνης έχει κατεύθυνσιν από της άμινο-όμάδος προς τó κέντρον του βενζολίου, έν αντίθέσει προς τó βέλος του βενζο-



Σχ. 90.

κού δξέος. Κατ' άκολουθίαν όταν οί δύο ύποκαταστάται του άμινο-καρβοξυλικου δξέος εύρίσκονται εις την όρθο-θέσιν, αί όσοι αύτων άλληλοεξουδετεροϋνται μερικώς, ένφ όταν εύρίσκονται εις την παρα-θέσιν ενισχύουσιν άλλήλας (βλ. σχ. 90).

Η διά της μεθόδου τών διπολικών όσην έξακρίβωσις τών συντακτικών τύπων δύναται να άποδώσει άκόμη λεπτοτέρας διαφοράς εις την δομήν τών μορίων και να άποβή ούτω λίαν καρποφόρος διά την στεροχημικήν έρευναν. Άρκεί π.χ. μέτρησις μόνον της διπολικής όσης του



Σχ. 90α.

διχλωροδιαθιυλενίου να άποφανθώμεν, εάν ή έξεταζόμενη ούσία έχει την cis ή trans διάταξιν τών άτόμων του χλωρίου. Διότι ή μέν cis μορφή

όφείλει να έχει διπολικήν όσην, λόγω της άσυμμέτρου κατασκευής της έν αντίθέσει προς την trans μορφήν, ήτις στερείται τοιαύτης.

Άλλά και άκόμη μεγαλειότερας λεπτομερείας της κατασκευής του μορίου είμεθα εις θέσιν να άποδώσωμεν διά της έρευνής της διπολικής όσης. Η ύπαρξις π.χ. μοριακής άσυμμετρίας εις τó μόριον της βενζιδίνης προδιδομένη διά της διπολικής όσης, άποδεικνύει, ότι τó έπίπεδον του ένός βενζολικου πυρήνος πρέπει να έχει κλίσιν τινά ως προς τó έπίπεδον

τοῦ ἄλλου πυρῆνος Ὑπὲρ τούτου συνηγοροῦν καὶ πολλοὶ ἄλλοι στερεοχημικοὶ λόγοι.

§ 14. Περὶ μοριακῆς διαθλάσεως.

Μία ἄλλη φυσικὴ σταθερά, ἣτις τὰ μέγιστα συνέβαλεν εἰς τὴν ἀνίχνευσιν τῶν συντακτικῶν τύπων ὀργανικῶν ἐνώσεων εἶναι καὶ ἡ ὀνομαζομένη μοριακὴ διάθλασις. Ἐὰν εἰς τὴν ἐξίσωσιν τῆς μοριακῆς πολώσεως ἀντικαταστήσωμεν τὴν διηλεκτρικὴν σταθερὰν διὰ τοῦ τετραγώνου τοῦ δείκτου τῆς διαθλάσεως τῆς οὐσίας, ὡς ἀπαιτεῖ ἡ ἠλεκτρομαγνητικὴ θεωρία τοῦ Maxwell, καταλήγομεν εἰς τὴν ἔκφρασιν :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \quad (214)$$

ἣτις ὀνομάζεται μοριακὴ διάθλασις. Ἡ μοριακὴ διάθλασις ἰσοῦται, κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ Debye, μὲ τό :

$$\frac{4}{3} \pi N \bar{\alpha} \quad (215)$$

ἐνθα $\bar{\alpha}$ εἶναι τὸ μέτρον τῆς μετατοπίσεως τῶν ἠλεκτρονίων ἐναντι τοῦ πυρῆνος, ὅταν ἡ μέτρησις γίνεται διὰ μηκῶν κύματος λίαν ἀπομακρυσμένων ἀπὸ τὴν ἰδίαν συχνότητα τοῦ μορίου, κυρίως δηλαδὴ δι' ἀπειρον μῆκος κύματος. Ἡ μοριακὴ διάθλασις εἶναι χαρακτηριστικὴ σταθερὰ δι' ἐκάστην οὐσίαν καὶ ἀνεξάρτητος ἀπὸ τὴν φυσικὴν κατάστασιν, εἰς τὴν ὁποίαν αὕτη εὐρίσκεται. Τοῦτο εἶναι εὐεξήγητον, ἀφοῦ ἡ μοριακὴ διάθλασις παριστᾷ τὸ πολώσιμον τῶν ἀτόμων, δηλαδὴ εἶναι μέτρον τῶν ἐνδομοριακῶν δυνάμεων συνοχῆς πυρῆνος καὶ ἠλεκτρονικοῦ περιβλήματος, αἵτινες εἶναι ἀνεξάρτητοι ἀπὸ τὴν ἐξωτερικὴν κατασκευὴν τοῦ συστήματος.

Ἡ συστηματικὴ ἔρευνα τῆς μοριακῆς διαθλάσεως ὀργανικῶν ἐνώσεων ἀπέδειξεν, ὅτι αὕτη δύναται νὰ ἀναλυθῇ εἰς διαθλάσεις τῶν ἀτόμων ἐξ ὧν ἡ οὐσία συνίσταται κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε δι' ἀθροίσεως τῶν ἀτομικῶν αὐτῶν διαθλάσεων νὰ προκύπτῃ ἡ μοριακὴ διάθλασις τοῦ μορίου. Ἐν γενικαῖς γραμμαῖς λοιπὸν, ἡ μοριακὴ διάθλασις εἶναι μία προσθετικὴ ιδιότης ὡς ὁ μοριακὸς ὄγκος. Ἡ μοριακὴ διάθλασις ἐνώσεώς τινος δύναται νὰ ὑπολογισθῇ δι' ἀπλῆς ἀθροίσεως τῶν ἀτομικῶν διαθλάσεων τῆς ἐνώσεως αὐτῆς. Εἰς τὸν κάτωθι πίνακα εἶναι ἀναγεγραμμένα αἱ ἀτομικαὶ διαθλάσεις τῶν κυριωτέρων στοιχείων, ἐξ ὧν συνίστανται αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις.

Πίναξ 38.

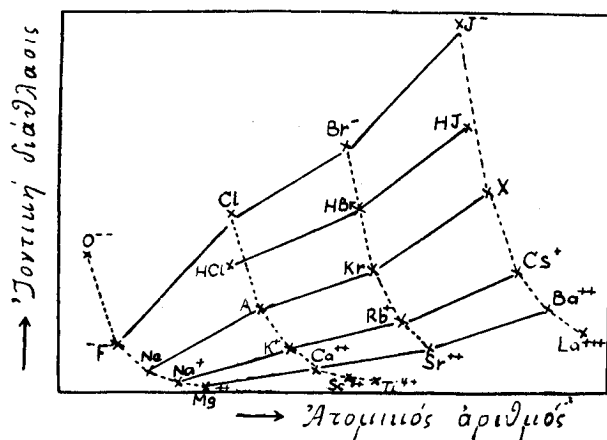
Στοιχεῖον	Ἀτομικὴ διάθλασις τῆς γραμμῆς D εἰς cm ³
C	2,202
H ₂	1,100
O (ὡς C = O)	2,211
O (ὡς C - O - C)	1,643
O (ὡς O - H)	1,525
Cl	5,967
Br	8,865
J	13,900
C - C	0,283
C = C	1,733
C ≡ C	2,356

Παρατηρεῖται ὅμως, ὅτι ὁ τρόπος μετὰ τοῦ ὁποίου στοιχεῖά τινα εὐρίσκονται συνδεδεμένα εἰς τὸ μόριον, συνεπάγεται καὶ διάφορον τιμὴν τῆς ἀτομικῆς αὐτῶν διαθλάσεως. Ἡ ἀτομικὴ διάθλασις τοῦ δξυγόνου π.χ. διὰ τὴν γραμμὴν D, ἀνέρχεται εἰς 2.211 ὅταν τοῦτο εἶναι συνδεδεμένος μετὰ τοῦ ἀνθρακος εἰς καρβονυλιακὸν δεσμὸν, ἥτοι ὡς C=O. Ἀντιθέτως ἡ τιμὴ τῆς ἀτομικῆς διαθλάσεως τοῦ αὐτοῦ δξυγόνου ἀνέρχεται εἰς 1,525, ὅταν εὐρίσκεται ἐν τῇ ἐνώσει ὡς ὑδροξύλιον OH. Ὁ διπλοῦς δεσμὸς ὡς καὶ ὁ τριπλοῦς δεσμὸς ἔχουσιν ἰδίαν ἀτομικὴν διάθλασιν, δι' ὃ καὶ αἱ τιμαὶ αὐτῶν ὀνομάζονται διαθλαστικὰ ἰσοδύναμα. Αἱ τιμαὶ τοῦ διπλοῦ καὶ τριπλοῦ δεσμοῦ δὲν εἶναι σταθεραί, ἀλλὰ μεταβάλλονται ἀπὸ μορίου εἰς μόριον, ἐξαρτώμεναι ἀπὸ τὴν ἀμοιβαίαν θέσιν συνυπαρχόντων διπλῶν δεσμῶν. Ὅταν οἱ διπλοὶ δεσμοὶ εὐρίσκονται ἐν συζεύξει, τότε τὸ διαθλαστικὸν αὐτῶν ἰσοδύναμον ἔχει διάφορον τιμὴν.

Εἶναι προφανές, ὅτι αἱ ἀναφερθεῖσαι κανονικότητες δύναται νὰ χρησιμοποιηθῶσι πρὸς ἀνίχνευσιν τῶν συντακτικῶν τύπων ὀργανικῶν ἐνώσεων. Εἶναι λίαν εὐχερὲς νὰ ἀποφανθῶμεν ἐπὶ τῇ βάσει τῆς τιμῆς τῆς μοριακῆς διαθλάσεως ἐὰν π.χ. τρεῖς διπλοὶ δεσμοὶ εὐρίσκονται ἐν τῷ μορίῳ ἐν συζεύξει ἢ μὴ. Οὕτω π.χ. ὑπολογίζομεν τὴν μοριακὴν διάθλασιν τοῦ βενζολίου, θέτοντες ὡς βάσιν τὸν τύπον τοῦ Kekulé καὶ εὐρίσκομεν αὐτὴν ἴσην πρὸς 25,26, ἣτις συμφωνεῖ μὲ τὴν παρατηρουμένην τιμὴν 26,18.

Τὸ στοιχεῖον, τὸ ὁποῖον ἐμφανίζει τὴν μεγαλειτέραν ποικιλίαν εἰς τὰς τιμάς τῶν ἀτομικῶν διαθλάσεων εἶναι τὸ ἄζωτον. Ἡ ἀτομικὴ αὐτοῦ διάθλασις δὲν ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὸν τρόπον τοῦ συνδέσμου αὐτοῦ, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὴν γειννίασιν ξένων ὁμάδων.

Μίαν ἀπ' εὐθείας ἀπόδειξιν τοῦ ἰσχυρισμοῦ, ὅτι ἡ μοριακὴ διάθλασις παριστᾷ τὸ εὐπλαστον τῶν ἀτόμων, δηλαδὴ τὴν ἱκανότητα αὐτῶν νὰ μετατοπιζῶσι τὸ ἠλεκτρονιακὸν τῶν περιβλήμα ἔναντι τοῦ πυρήνος, ὅταν τοποθετηθῶσιν ἐντὸς ἠλεκτρικοῦ πεδίου, εἶναι καὶ αἱ μοριακαὶ διαθλάσεις τῶν ἰόντων, αἵτινες παρουσιάζουσι λίαν ἐκπεφρασμένας κανονικότητας. Ἡ εἰκὼν 91 παριστᾷ τὴν ἐξάρτησιν τῶν διαθλάσεων τῶν ἰόντων συναρτήσῃ τοῦ ἀτομικοῦ αὐτῶν ἀριθμοῦ. Ἡ ἰοντικὴ διάθλασις εἶναι τόσοσιν μεγαλύτερα, ὅσον μεγαλύτερος ὁ ἀτομικὸς ἀριθμὸς τοῦ στοιχείου, δηλαδὴ ὅσον μεγαλύτερος ὁ ὄγκος τοῦ ἰόντος. Ἐπὶ πλέον παρατηροῦμεν, ὅτι κατ' ἀρχὴν ἡ μοριακὴ διάθλασις τῶν κατιόντων εἶναι μικροτέρα τῆς μοριακῆς διαθλάσεως τῶν ἀνιόντων. Γενικῶς δύναται νὰ λεχθῆ, ὅτι ἡ διάθλασις ἰόντος τινὸς εἶναι τόσοσιν μεγαλύτερα, ὅσον μεγαλύτερον τὸ ἀρνητικὸν αὐτοῦ φορτίον. Τοῦτο ἐξηγεῖται διὰ τῆς συμπύξεως καὶ συνεπῶς στερεοποιήσεως τὴν ὁποῖαν ὑφίσταται τὸ ἠλεκτρονιακὸν περιβλήμα διὰ τῆς αὐξήσεως τοῦ θετικοῦ φορτίου τοῦ πυρήνος. Τοῦναντίον δι' ἀρνητικοῦ φορτίου τὸ ἠλεκτρονιακὸν περιβλήμα διογκοῦται καὶ συνεπῶς ὑπόκειται εἰς μεγαλύτεραν παραμόρφωσιν. Ἀνάλογόν τι συνητήσαμεν εἰς τὴν ἐλάττωσιν τοῦ ἀτομικοῦ ὄγκου κατὰ τὴν πρόσληψιν θετικῶν φορτίων ὑπὸ τοῦ πυρήνος (βλ. σελ. 316).



Σχ. 91.

Προκειμένου περὶ τῆς ἀμοιβαίας ἐπιδράσεως τῶν ἀτομικῶν διαθλάσεων ἀνιόντος καὶ κατιόντος κατὰ τὴν προσέγγισιν αὐτῶν, παρατηρεῖται, ὅτι ἡ διάθλασις τοῦ ἀνιόντος ὑφίσταται ἐλάττωσιν διὰ τῆς προσεγγίσεως τοῦ κατιόντος λόγω στερεοποιήσεως τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ αὐτοῦ περιβλήματος. Ἡ δράσις τοῦ κατιόντος εἶναι τόσοσιν μεγαλύτερα, ὅσον μεγαλύτερον τὸ εἰδικὸν αὐτοῦ φορτίον, δηλαδὴ ὁ λόγος τοῦ φορτίου αὐτοῦ πρὸς τὴν διάμετρόν του. Ἀντιθέτως τὰ ἀνιόντα αὐξάνουν τὴν διάθλασιν τῶν κατιόντων, καθ' ὅσον προκαλοῦσι χαλάωσιν τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ αὐτῶν πε-

ριβλήματος. Ὁ βαθμὸς τῆς χαλαρώσεως ὑπόκειται εἰς τοὺς αὐτοὺς ποσοτικούς κανόνες τοὺς ὁποίους ἀκολουθεῖ ἡ στερεοποίησις διὰ κατιόντων.

§ 15. Περὶ χημικῶν δεσμῶν.

Διακρίνομεν 5 τύπους δυνάμεων, αἵτινες συγκρατῶσι τὰ ἄτομα ἐντὸς ἑνὸς μορίου ἢ ἐντὸς τοῦ δεσμοῦ κρυσταλλικοῦ τινος πλέγματος.

1) Οἱ ἑτεροπολικοὶ δεσμοί. Ὁ ἑτεροπολικὸς δεσμὸς εἶναι δεσμὸς καθαρῶς ἠλεκτροστατικῆς ἔλξεως ἀκολουθοῦσης τὸν νόμον τοῦ Coulomb, καὶ συναντᾶται πάντοτε, ὅταν δύο ἀντιθέτως πεφορτισμένα ἰόντα συνέχωνται πρὸς σχηματισμὸν μορίου κρυσταλλικοῦ πλέγματος.

Ὁ σχηματισμὸς ἑνὸς ἰόντος γίνεται δι' ἀποβολῆς ἢ προσλήψεως ἑνὸς ἢ καὶ περισσοτέρων ἠλεκτρονίων. Κατὰ τὴν σήμερον γενικῶς ἀποδεχομένην θεωρίαν τοῦ Kossel ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἰόντος ὀφείλεται εἰς τὴν τάσιν τῶν στοιχείων, ὅπως σχηματίσωσιν ἠλεκτρονιακὸν περιβλήμα ἔχον τὴν μορφήν τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ περιβλήματος τῶν εὐγενῶν ἀερίων. Τὸ μεταλλικὸν νάτριον π. χ. περιέχει, ὡς δεικνύει ὁ πίναξ 36, 2 ἠλεκτρόνια εἰς τὸν K-φλοῖον, 8 ἠλεκτρόνια εἰς τὸν L-φλοῖον καὶ ἓν ἠλεκτρόνιον εἰς τὴν ἐξωτάτην M στοιβάδα. Δι' ἀποβολῆς τοῦ τελευταίου τούτου ἠλεκτρονίου τὸ νάτριον παραμένει μὲ δέκα μόνον ἠλεκτρόνια, ἅτινα εἶναι διατεταγμένα κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον, καθ' ὃν εὐρίσκονται εἰς τὸ εὐγενὲς ἀέριον νέον. Δυνάμεθα συνεπῶς νὰ ἀντιληφθῶμεν τὸ ἰὸν τοῦ νατρίου ὡς θετικῶς φορτισμένον νέον, διότι διὰ τῆς ἀποβολῆς τοῦ ἑνὸς ἠλεκτρονίου διατεράχθη ἡ ἠλεκτρικὴ οὐδετερότης.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον, σχηματίζεται τὸ ἰὸν τοῦ χλωρίου ἀπὸ τὸ ἀτομικὸν χλώριον, ὃπερ περιέχει ἐκτὸς τῶν δέκα ἠλεκτρονίων, διατεταγμένων καθ' ὃν τρόπον ταῦτα εὐρίσκονται εἰς τὸ νέον, ἑπτὰ ἠλεκτρόνια ἐπὶ τοῦ M-φλοῖου. Διὰ προσλήψεως ἑνὸς ἠλεκτρονίου εἰς τὸν M-φλοῖον συμπληροῦται ὁ ἀριθμὸς καὶ ἡ διάταξις τοῦ ἐπομένου εὐγενοῦς ἀερίου, τοῦ ἀργοῦ, τὸ ὁποῖον περιέχει δύο ἠλεκτρόνια εἰς τὴν κατάστασιν 3s καὶ ἕξ ἠλεκτρόνια εἰς τὴν κατάστασιν 3p τοῦ M-φλοῖου. Οὕτω σχηματίζεται ὁ σταθερὸς φλοῖος τοῦ ἀργοῦ, ἐνῶ ταυτοχρόνως τὸ ὅλον ἄτομον εἶναι ἀρνητικῶς πεφορτισμένον, λόγω τῆς περισσεΐας τῶν ἠλεκτρονιακῶν φορτίων ἔναντι τῶν θετικῶν φορτίων τοῦ πυρήνος.

Ὁ σχηματισμὸς τῶν σταθερῶν ἠλεκτρονιακῶν περιβλημάτων τῆς μορφῆς τῶν εὐγενῶν ἀερίων δύναται νὰ γίνῃ οὐχὶ μόνον διὰ προσλήψεως ἀλλὰ καὶ δι' ἀποβολῆς ἠλεκτρονίων. Τὸ χλώριον π. χ. θὰ ἠδύνατο νὰ ἀποβάλλῃ καὶ τὰ ἑπτὰ ἠλεκτρόνια τοῦ M-φλοῖου, ὁπότε θὰ μετεβάλετο εἰς ἰὸν, φέρον ἑπταπλοῦν φορτίον τὸ ὁποῖον θὰ ὁμοίαζε, ὡς πρὸς τὸ ἠλεκτρονιακὸν τοῦ περιβλήμα, μὲ τὸ νέον. Οὕτω ἐρμηνεύεται τὸ

διπλοῦν σθένος τῶν στοιχείων μετὰ τὴν τετάρτην στήλην τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, τοῦ σθένους ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον καὶ τοῦ σθένους ὡς πρὸς τὸ ὑδρογόνον. Διότι, ὡς εἶδομεν, τὸ χλώριον ὡς πρὸς μὲν τὸ θετικὸν νάτριον ἢ τὸ ὑδρογόνον συμπεριφέρεται ὡς μονοσθενὲς ἄρνητικὸν στοιχεῖον, ὡς πρὸς δὲ τὸ ἄρνητικὸν ὀξυγόνον συμπεριφέρεται ὡς ἑπτασθενὲς θετικὸν (Cl₂ O₇).

Τὰ οὕτω σχηματιζόμενα ἰόντα τοῦ νατρίου καὶ χλωρίου (καὶ κατ' ἀνάλογον τρόπον ὄλων τῶν λοιπῶν στοιχείων) καταλαμβάνουσιν κανονικὰς θέσεις εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα, ἔνθα συγκρατῶνται διὰ τῆς ἠλεκτροστατικής των ἑλξεως. Ἀποδεικνύεται δὲ διὰ τῆς ἀναλύσεως δι' ἀκτίνων Röntgen, ὅτι ἐντὸς τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος δὲν ὑπάρχουσι μόρια χλωριούχου νατρίου, καθ' ὅσον ἕκαστον νάτριον περιβάλλεται κανονικῶς ὑπὸ ἑξ ἰόντων χλωρίου, ὡς καὶ ἀντιστρόφως ἕκαστον ἰὸν χλωρίου περιβάλλεται ὑπὸ ἑξ ἰόντων νατρίου. (Βλ. σχ. 49 β' σελ. 181).

Τοιοῦτου εἴδους ἰοντικὰ κρυσταλλικὰ πλέγματα σχηματίζονται οὐχὶ μόνον ὑφ' ἀπλῶν ἰόντων, ἀλλὰ καὶ ὑπὸ συνθέτων τοιοῦτων, ὅπως π. χ. εἶναι τὰ ἰόντα SO₄, CO₃.

Ἡ κατάσταση τῆς ἰσορροπίας εἰς τὰ κρυσταλλικὰ πλέγματα ἑξ ἰόντων ἐπέρχεται δι' ἰσορροπήσεως ἀφ' ἑνὸς μὲν τῆς ἀναφερθείσης ἠλεκτροστατικῆς ἑλξεως, ἀφ' ἑτέρου δὲ τῆς ἀπώσεως, τῶν ἠλεκτρονιακῶν περιβλημάτων. Τὰ ἰόντα συμπεριφέρονται ὡς ἕαν ἦσαν σφαιραὶ ὠρισμένης διαμέτρου, αἱ τιμαὶ τῶν ἀκτίνων τῶν ὁποίων ὑπολογίζονται ἐκ τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος.

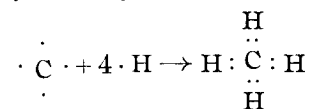
2) Ὁ ὁμοιοπολικὸς δεσμὸς. Μία μεγάλη κατηγορία χημικῶν ἐνώσεων δὲν δύναται ὅμως νὰ ἐρμηνευθῇ ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ ἀνωτέρω ἀναφερθέντος συστήματος τοῦ Kossel. Διότι τὰ μόρια ταῦτα, ὡς εἶναι σχεδὸν ὅλα τὰ μόρια τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων CH₄, C₂H₅Cl, CHCl₃ κτλ. στεροῦνται πάσης πολικότητος. Εἰς τὰ μόρια ταῦτα δὲν δύναται νὰ ἀνιχνευθῶσιν, εἰς ὁποιαδήποτε κατάστασιν καὶ ἂν εὐρίσκωνται, ἰόντα.

Τὸ ἔτος 1916 ὁ ἀμερικανὸς χημικὸς Lewis παρετήρησεν, ὅτι ὅλοι αὐτοὶ οἱ ὀνομαζόμενοι ὁμοιοπολικοὶ δεσμοὶ σχηματίζονται τότε, ὅταν τὰ δύο, πρὸς σχηματισμὸν ἑνὸς μορίου, συμβάλλοντα ἄτομα συνεισφέρωσιν ἓν ἠλεκτρόνιον καὶ σχηματίσωσιν ἓν ζεύγος ἠλεκτρονίων, κοινὸν καὶ εἰς τὰ δύο ἄτομα. Ὁ ὁμοιοπολικὸς δεσμὸς π.χ. μεταξὺ δύο ἀτόμων ὑδρογόνου ἐν τῷ μορίῳ τοῦ ὑδρογόνου παρίσταται κατὰ τὸν Lewis διὰ τοῦ σχήματος:



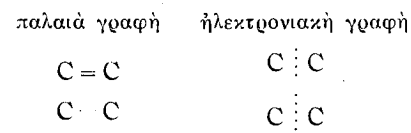
καὶ σημαίνει, ὅτι τὸ ζεύγος τῶν ἠλεκτρονίων ἀνήκει ταῦτοχρόνως καὶ εἰς τὰ δύο ἄτομα. Καθ' ὅμοιον τρόπον ἀναγράφομεν τὸν τύπον τοῦ μεθανίου. Ὁ ἀνθραξ περιέχει τέσσαρα ἠλεκτρόνια εἰς τὸν L-φλοῖον (εἰς

τὴν κατάστασιν 2s καὶ 2p) ἐκτὸς τῶν δύο ἠλεκτρονίων τοῦ K-φλοῖου. Ἐν ἕκαστον τῶν τεσσάρων αὐτῶν ἠλεκτρονίων δύναται νὰ συμβληθῇ μὲ τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦ ὑδρογόνου, ὥστε νὰ σχηματισθῶσι τέσσαρα ζεύγη ἠλεκτρονίων, ὡς παριστᾶ ὁ τύπος:



Διὰ τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ζευγῶν αὐτῶν ὁ ἀνθραξ περιβάλλεται ὑπὸ μιᾶς ὀκτάδος ἠλεκτρονίων ἀνταποκρινομένης εἰς τὴν διάταξιν τῶν εὐγενῶν ἀερίων.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον εὐρίσκομεν, ὅτι δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν καὶ τὰς πολυπλοκατέρας τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων διὰ τοῦ συστήματος τῶν ἠλεκτρονιακῶν ζευγῶν τοῦ Lewis. Ὁ διπλοῦς δεσμὸς περιγράφεται διὰ τεσσάρων κοινῶν ἠλεκτρονίων, ὁ δὲ τριπλοῦς δεσμὸς δι' ἑξ ἠλεκτρονίων, ἦτοι:



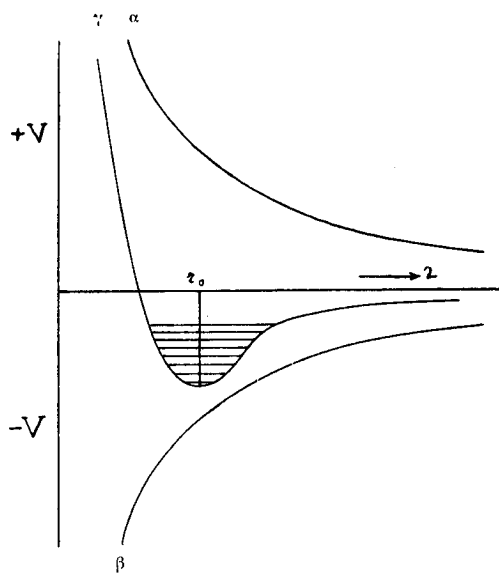
Διὰ τῆς συστηματικῆς αὐτῆς τοῦ Lewis ἀνήχθη τὸ χημικὸν σθένος τῶν στοιχείων εἰς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἐλευθέρων, τοῦτέστιν ἀσυζεύκτων ἠλεκτρονίων, ἅτινα περιέχει εἰς τὴν ἀτομικὴν του κατάστασιν.

Ἡ νεωτέρα ἐξέλιξις τῆς κουαντικῆς μηχανικῆς ἔδωκε τὴν φυσικὴν ἐρμηνείαν τῆς κατ' ἀρχὰς μόνον τυπικῆς περιγραφῆς τῶν ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν δι' ἠλεκτρονιακῶν ζευγῶν. Κατὰ τὸν London, ἵνα τὰ δύο συμβάλλοντα ἠλεκτρόνια δυνηθῶσι νὰ σχηματίσωσι σταθερὸν δεσμὸν πρέπει νὰ ἔχωσιν ἀντίθετον ἰδίαν περιστροφὴν. Εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν ὁ στροβιλισμὸς τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι ὁμόρροπος, τότε τὰ ἄτομα ἀπωθοῦνται καὶ δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ σχηματίσωσι σταθερὸν μόριον.

Τὰς σχέσεις ταύτας θὰ ἐννοήσωμεν πληρέστερον διὰ τῆς παρακολουθήσεως τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας διατομικοῦ τινος μορίου, συναρτήσει τῆς ἀποστάσεως τῶν πυρήνων αὐτοῦ.

Ἐκτὸς τῆς ἐλκτικῆς δυνάμεως μεταξὺ τῶν ἀτόμων πρέπει νὰ ὑπάρχωσι καὶ δυνάμεις ἀπώσεως μεταξὺ αὐτῶν, εἰς τὸ σχῆμα 92 ἡ καμπύλη α παριστᾶ τὴν ἐξάρτησιν τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος ἀπὸ τὴν ἀπόστασιν τῶν πυρήνων, ὅταν δρῶσι μόνον αἱ δυνάμεις ἀπώσεως, ἡ δὲ καμπύλη β ὅταν δρῶσι μόνον αἱ ἐλκτικαὶ δυνάμεις. Διὰ συμβολῆς τῶν δύο αὐτῶν καμπυλῶν προκύπτει ἡ καμπύλη γ, ἣτις παριστᾶ τὴν πορείαν τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας συναρτήσει τῆς ἀποστάσεως τῶν ἀτόμων,

ὅταν δρῶσι ταυτόχρονως αἱ δυνάμεις ἀπόσεως καὶ ἔλξεως. Ἡ καμπύλη γ ἐμφανίζει ἐλάχιστον τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας, δι' ὠρισμένην ἀπόστασιν τῶν πυρήνων εἰς τὴν ὁποίαν ἀνταποκρίνεται ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας τῶν ἀτόμων, δηλαδὴ τὸ σταθερὸν μόριον. Ἡ ἀπόστασις r_0 εἰς τὸ ἐλάχιστον εἶναι ἡ ἀπόστασις τῶν πυρήνων τοῦ ἀτόμου εἰς κανονικὴν κατάστασιν ἰσορροπίας. Διὰ τῶν παραλλήλων γραμμῶν συμβολίζομεν τὰς ἐνεργητικὰς στάθμας, ἃς προσλαμβάνει τὸ μόριον εἰς τὰς διαφόρους καταστάσεις παλμικῆς διεγέρσεως. Ὄταν ἡ διεγερσις προσλάβῃ τιμὰς ἀνωτέρας τῆς



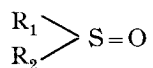
Σχ 92.

ὑψηλότερας στάθμης ἐκ τῶν ἀναγεγραμμένων, τότε ἐπέρχεται διάσπασις τοῦ μορίου διὰ παλμικῆς κινήσεως.

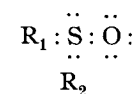
Ὅπως ἀντιθέτως πρὸς τὸ μόριον τοῦτο, μόρια τῶν ὁποίων τὰ ἄτομα ἔχουσι μὲν ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια, τῆς αὐτῆς ὅμως ἰδίας περιστροφῆς, ἐμφανίζουσι καμπύλας δυναμικῆς ἐνεργείας, αἵτινες δὲν διέρχονται δι' ἐνὸς ἐλαχίστου καὶ συνεπῶς δὲν εἶναι σταθερά. Βασικὸν λοιπὸν διὰ τὸν σχηματισμὸν σταθερῶν μοριακῶν συγκροτημάτων, κατὰ τὰς

κυματομηχανικὰς ἐξισώσεις τοῦ London, μὲ τὰς ὁποίας ὅμως δὲν δυνάμεθα νὰ ἀσχοληθῶμεν εἰς τὸ παρὸν βιβλίον, εἶναι ἡ κατασκευὴ τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ περιβλήματος τῶν συνερχομένων ἀτόμων, καὶ δὴ ὁ στροβιλισμὸς τῶν ἠλεκτρονίων δηλ. ἡ περιστροφή αὐτῶν περὶ τὸν ἴδιον ἄξονα.

3) Ἡμιπολικὸι δεσμοί. Ἐνδιάμεσον θέσιν μεταξὺ ἑτεροπολικῶν καὶ ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν καταλαμβάνουσι οἱ ἡμιπολικὸι διπλοῖ δεσμοί, οἵτινες συνδυάζουν ἰοντικὸν δεσμὸν μεθ' ὁμοιοπολικῶν ἐν τῷ αὐτῷ μορίῳ. Τὰ σουλφοξείδια π. χ. πρέπει νὰ γραφῶσι συμφώνως πρὸς τὸν κλασικὸν τύπον ὡς ἀκολούθως:



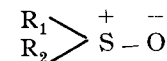
Κατὰ τὸν ἠλεκτρονιακὸν ὅμως τύπον τὰ σουλφοξείδια πρέπει νὰ γραφῶσι ὡς ἑξῆς:



σχηματιζομένων δύο σταθερῶν ἠλεκτρονιακῶν ὀκτάδων. Τοῦτο ὅμως δὲν συμβιβάζεται μὲ τὸν διπλοῦν δεσμὸν μεταξὺ θείου καὶ ὀξυγόνου, διότι τότε, καθὼς ἀνωτέρω ἀνεπτύχθη, θὰ ἔπρεπε, μεταξὺ αὐτῶν νὰ ὑπάρχωσι τέσσαρα κοινὰ ἠλεκτρόνια.

Ἀριθμοῦντες τὰ περὶ τὸ θεῖον καὶ ὀξυγόνον ὑπάρχοντα ἠλεκτρόνια, εὐρίσκομεν, ὅτι τὸ μὲν θεῖον πρέπει νὰ εἶναι θετικῶς φορτισμένον, τὸ δὲ ὀξυγόνον ἀρνητικῶς. Διότι ἐκ τῶν ὀκτῶ ἠλεκτρονίων, ἅτινα περιβάλλουσι τὸ θεῖον, πέντε μόνον ἀνήκουν καθ' ὀλοκληρίαν εἰς αὐτό, ἐνῶ τὰ ἄλλα τρία ὑπάρχοντα καὶ εἰς τὸ ὀξυγόνον καὶ τὰς ομάδας R, καὶ R₂. Συνεπῶς τὸ θεῖον ὑστερεῖ τῆς οὐδετέρας αὐτοῦ καταστάσεως, ἔνθα περιέχει ἕξ ἠλεκτρόνια, κατὰ ἓν ἠλεκτρόνιον καὶ συνεπῶς ὀφείλει νὰ εἶναι θετικῶς φορτισμένον. Ὅμοίως εὐρίσκομεν, ὅτι τὸ ὀξυγόνον εἶναι ἀρνητικῶς φορτισμένον, διότι ἐκ τῶν ὀκτῶ ἠλεκτρονίων, ἅτινα περιβάλλουσιν αὐτὸ σχηματίζοντα σταθερὸν φλοιὸν εὐγενοῦς ἀερίου, μόνον 7 ἀνήκουσιν εἰς αὐτό, ἀφοῦ τὸ ἓν ἀνήκει εἰς τὸ θεῖον. Συνεπῶς τὸ ὀξυγόνον περιέχει ἓν ἠλεκτρόνιον περισσότερον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα ἔχει εἰς τὴν οὐδετέραν κατάστασιν.

Ἐὰν ἠθέλαμεν νὰ γράψωμεν τὸ σουλφοξείδιον κατὰ τὴν παλαιὰν γραφήν, θὰ ἔπρεπε νὰ δώσωμεν εἰς αὐτὸ τὸν τύπον:



Παρατηροῦμεν, ὅτι τὸ θεῖον καὶ τὸ ὀξυγόνον συγκρατοῦνται δι' ἐνὸς ἑτεροπολικῶν καὶ ἐνὸς ἰοντικῶν δεσμοῦ, δι' ὃ καὶ ὁ σύνδεσμος ὠνομάσθη ἡμιπολικὸς διπλοῦς δεσμός. Μετρῶντες τὸ παραχωρικὸν (βλ. σελ. 111) τῶν σουλφοξειδίων εὐρίσκομεν τιμὰς, αἵτινες στεροῦνται τοῦ χαρακτηριστικοῦ προσαυξήματος, ὅπερ ἀπαιτεῖ ὁ διπλοῦς δεσμός καὶ αἱ ὁποῖαι συμφωνοῦν μὲ τὸν τύπον τὸν περιέχοντα τὸν ἡμιπολικὸν διπλοῦν δεσμὸν.

4) Μεταλλικὸς δεσμός. Ἐτερος τρόπος συγκρατήσεως τῶν ἀτόμων εἰς κρυσταλλικὸν πλέγμα εἶναι καὶ ὁ δεσμός διὰ τοῦ ὁποίου ὑφίστανται τὰ μέταλλα εἰς στερεὰν κατάστασιν. Πρέπει νὰ παραδεχθῶμεν, ὅτι ταῦτα ἀποτελοῦνται ἐκ θετικῶν ἰόντων καταλαμβανόντων σταθερὰς θέσεις εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα καὶ ἕξ ἀντιστοίχων ἠλεκτρονίων, ἅτινα περιφέρονται ἐλεύθερως εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα. Κατὰ ποῖον ὅμως τρόπον τὰ θετικὰ ἰόντα κρατοῦνται εἰς τὰς θέσεις τῆς ἰσορροπίας τῶν δὲν ἔχει μέχρι σήμερον τελείως διαλευκανθῆ.

5) Αἱ δυνάμεις συνοχῆς τοῦ van der Waals (βλέπε 94).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Ζ΄.

ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ

§ 1. Γενικός χαρακτηρισμός των φωτοχημικών αντιδράσεων.

Ἡ Φωτοχημεία, ἀποτελοῦσα τὸν νεώτερον κλάδον τῆς Φυσικοχημείας, ἀσχολεῖται μὲ τὴν δρᾶσιν τοῦ φωτὸς ἐπὶ τῶν χημικῶν ἐνώσεων ὡς καὶ ἀντιθέτως μὲ τὴν ἐκπομπὴν φωτὸς κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις. Καίτοι φωτοχημικαὶ ἀντιδράσεις, δηλαδὴ ἀντιδράσεις αἰτινες λαμβάνουν χώραν μόνον τῇ ἐπιδράσει τοῦ φωτὸς ἢ καὶ ἀπλῶς ἐπιταχύνονται δι' αὐτοῦ, ἦσαν ἀπὸ παλαιωτάτων χρόνων γνωσταί, ἐν τούτοις δύναται νὰ λεχθῆ, ὅτι ἡ φωτοχημεία εἰσηλθεν εἰς στάδιον ὄραδαίας ἐξελίξεως κατὰ τὰς ἀρχὰς τοῦ παρόντος αἰῶνος, ἀφ' ὅτου ἐφηρμώσθησαν εἰς αὐτὴν ἰδέαι καὶ συλλογισμοὶ τῆς ἀτομικῆς θεωρίας καὶ τῆς θεωρίας τῶν κουάντων.

Βασικὴ προϋπόθεσις διὰ μίαν φωτοχημικὴν ἀντίδρασιν εἶναι τὸ γεγονός, ὅτι οὐσία τις δὲν δύναται νὰ ὑποστῇ ἀλλοιώσει ὑπὸ τοῦ φωτός, ἐὰν τοῦτο δὲν ἀπορροφᾶται ὑπ' αὐτῆς. Ὁ νόμος αὐτὸς ἀποτελεῖ βασικὴν ἀρχὴν ὅλων ἐν γένει τῶν φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων καὶ ἐξεφράσθη τὸ ἔτος 1818 ὑπὸ τῶν Grotthus καὶ Draper. Κατ' αὐτὸν μόνον αἱ ἀκτίνες, αἰτινες ἀπορροφῶνται ὑπὸ χημικῆς τινος οὐσίας εἶναι ἱκαναὶ νὰ προκαλέσωσι χημικὰς ἀλλοιώσεις ὥστε ἀπορρόφησης φωτὸς εἶναι ἀναγκαῖα προϋπόθεσις διὰ κάθε φωτοχημικὴν ἀντίδρασιν.

Ἡ πρότασις αὕτη δὲν πρέπει νὰ ἐννοηθῆ, ὡς ἐὰν ἡ ἀπορρόφησης τοῦ φωτὸς ἠκολουθεῖτο ἀναγκαίως καὶ ὑπὸ χημικῆς ἀλλοιώσεως τῆς ἀπορροφώσεως οὐσίας. Διότι εἶναι γνωσταὶ πολυάριθμοι περιπτώσεις ἀπορροφῆσεως φωτεινῶν ἀκτίνων, αἰτινες ὅμως δὲν συνοδεύονται ὑπὸ χημικῆς ἀλλοιώσεως τοῦ συστήματος. Οὕτω π.χ. διάλυμα ὑπερμαγγανικοῦ καλίου ἀπορροφᾷ τὸ μῆκος κύματος 5500 Å χωρὶς τοῦτο νὰ δύναται νὰ ἐπιφέρῃ οἰανδήποτε μεταβολὴν εἰς τὴν χημικὴν σύστασιν τοῦ ἁλατος. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ δι' ὅλα ἐν γένει τὰ ἐγχρωμα ἀνόργανα ἅλατα.

Θὰ ἐξετάσωμεν νῦν κατὰ πόσον τὸ φῶς εἶναι, ἀπὸ ἐνεργητικῆς ἀπόψεως, ἱκανὸν νὰ ἐπιφέρῃ χημικὰς ἀλλοιώσεις, τοῦτέστιν κατὰ πόσον τοῦτο δύναται νὰ ὑπερνηκίῃ τὰς «χημικὰς τριβάς», αἰτινες προκαλοῦσι τὴν ἀδράνειαν τῶν χημικῶν ἐνώσεων. Ὡς ἀνεπτύχθη εἰς τὴν παράγραφον περὶ

χημικῶν ἀντιδράσεων, (σελ. 124) ἡ χημικὴ ἀδράνειαν τῶν στοιχείων, ἣτις συνήθως συγκαλύπτει τὴν τάσιν αὐτῶν πρὸς ἔνωσιν, δύναται νὰ ὑπερνηκίῃ διὰ προσφορᾶς ποσοῦ τινος θερμότητος, ὅπερ ἐκλήθη θερμότης ἐνεργοποιήσεως. Ἡ θερμότης αὕτη κυμαίνεται συνήθως μεταξὺ 20.000 καὶ 50.000 θερμίδων. Ἴνα ὑπολογίσωμεν κατὰ πόσον τὸ ἀπορροφώμενον φῶς παρέχει τὸ ποσὸν τοῦτο, θέτομεν ὡς βᾶσιν τὴν θεμελιώδη ἐξίσωσιν τῆς κουαντικῆς θεωρίας:

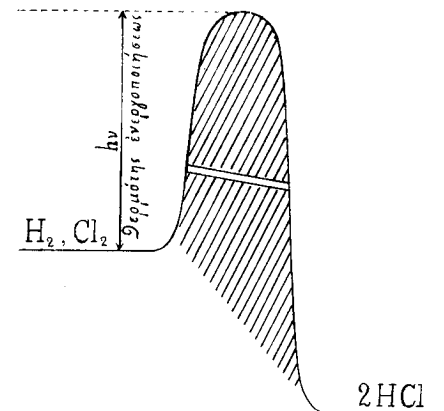
$$ε = hν$$

καθ' ἣν ἡ ἐνέργεια τοῦ φωτὸς ὑπολογίζεται διὰ τοῦ γινομένου τῆς συχνότητος $ν$ ἐπὶ τὸ στοιχεῖον τῆς δράσεως h . Ὑποθέσωμεν νῦν, ὅτι ἐν γραμμομόριον τῆς οὐσίας ἀπορροφᾷ τόσα φωτόνια ὅσος εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων εἰς τὸ γραμμομόριον, τοῦτέστιν ὅσος ὁ ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt N . Ἡ ἐνέργεια τοῦ ἀπορροφηθέντος γραμμομορίου φωτονίων θὰ ἀνέροχεται εἰς:

$$Q = N \cdot hν$$

τὸ ὁποῖον ὑπολογιζόμενον διὰ τὴν συχνότητα 10^{15} , τοῦτέστιν διὰ τὸ μῆκος κύματος 2980 Å εὐρίσκειται ἴσον πρὸς 95.000 θερμίδας. Ἐὰν ὑποθέσωμεν, ὅτι τὸ ἀπορροφοῦν σύστημα εἶναι ἐν γραμμομόριον ἰδανικοῦ τινος ἀερίου, τοῦ ὁποίου ἡ μοριακὴ θερμότης εἶναι 5 μ. θερ., τότε ὑπολογίζομεν, ὅτι ἡ θερμοκρασία, ἣτις θὰ ἠδύνατο νὰ ἀναπτυχθῆ ἐντὸς τοῦ ἀερίου ἐὰν ἡ ἀπορροφηθεῖσα ἀκτινοβολία μετετρέπετο καθ' ὁλοκληρίαν εἰς θερμότητα, θὰ ἀνήρχετο εἰς 20.000° περίπου.

Βλέπομεν, ὅτι ἡ δρᾶσις τοῦ φωτὸς εἶναι ἀπὸ ἐνεργητικῆς ἀπόψεως ἐπαρκής, ἵνα ὑπερνηκίῃ τὴν χημικὴν ἀδράνειαν τῶν στοιχείων, τὴν ὁποίαν εἰκονικῶς δυνάμεθα νὰ παραστήσωμεν δι' ἐνὸς ὄρου ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον ἀποχωρίζει τὰς ἐνεργητικὰς στάθμας τῆς ἀρχικῆς καὶ τῆς τελικῆς καταστάσεως, ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 93, διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς ἐνώσεως τοῦ ὑδρογόνου καὶ χλωρίου πρὸς ὑδροχλωρίον. Εἰς τὴν ἀριστερὰν πλευρὰν εἶναι ἀναγεγραμμένα τὰ ἀρχικὰ προϊόντα, ὑδρογόνον καὶ χλωρίον, τὰ ὁποῖα, ὡς γνωστόν, δὲν ἀντιδρῶσιν εἰς τὸ σκότος, καίτοι ἡ στάθμη τῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας τῆς τελικῆς καταστάσεως δηλ. τοῦ



Σχ. 93.

ὕδροχλωρίου εἶναι πολὺ κατωτέρα τῆς στάθμης τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, δηλαδὴ καίτοι ἡ πιθανώτερα κατάσταση συνυπόστασις τοῦ ὑδρογόνου καὶ χλωρίου εἶναι τὸ ὑδροχλωρίον. Ἴνα μεταπέσῃ τὸ ἀρχικὸν σύστημα εἰς ὑδροχλωρίον, πρέπει νὰ ὑπερνηκῆθῃ τὸ παρεμβλλόμενον ὄρος ἐνεργείας, τοῦτέστιν ἡ ἐνεργητικὴ στάθμη τοῦ ἀρχικοῦ συστήματος πρέπει νὰ ὑψωθῇ μέχρι τῆς κορυφῆς τῆς καμπύλης. Τὸ πρὸς τοῦτο ἀπαιτούμενον ποσὸν ἐνεργείας εἶναι ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως, ἣτις προσφέρεται ὑπὸ τοῦ φωτός.

Ὁ πίναξ 39 περιέχει τὰς τιμὰς τῶν συχνοτήτων, τῶν μηκῶν κύματος φωτός καὶ τὰς εἰς αὐτὰς ἀντιστοιχοῦσας τιμὰς τῶν θερμίδων.

Εἰς τὴν παραπλευρῶς στήλην εἶναι ἀναγεγραμμένη ἡ ἐνέργεια ὑπὸ μορφήν Volt-ἠλεκτρονίων. Ἡ ὀνομασία δηλοῖ ἐκείνην τὴν κινητικὴν ἐνέργειαν τὴν ὁποίαν θὰ ἐλάμβανον τὰ ἠλεκτρόνια ἐὰν διήρχοντο δι' ἐνὸς δυναμικοῦ ἴσου πρὸς τὰ ἀναφερόμενα Volt.

Πίναξ 39.

Συχνότης	Μῆκος κύματος εἰς Å	Ἀριθμὸς μηκῶν κύματος καθ' ἑκατοστὸν	Μεγάλαι θερμίδες	Volt-ἠλεκτρονία
0,3151.10 ¹⁵	9521	10500	29,85	1,296
0,3751.10 ¹⁵	7997	12500	35,54	1,543
0,4350.10 ¹⁵	6895	14500	41,20	1,789
0,5102.10 ¹⁵	5880	17000	48,27	2,096
0,5851.10 ¹⁵	5127	19500	55,41	2,406
0,6602.10 ¹⁵	4544	22000	62,53	2,715
0,7352.10 ¹⁵	4080	24500	69,62	3,023
0,9752.10 ¹⁵	3076	32500	92,37	4,011
1,1853.10 ¹⁵	2531	39500	112,25	4,874
1,3357.10 ¹⁵	2246	44500	126,46	5,941

§ 2. Ὁ νόμος τοῦ φωτοχημικοῦ ἰσοδυναμίου τῶν Einstein — Stark.

Τὸ ἔτος 1905 οἱ φυσικοὶ Einstein καὶ Stark ἐξέφρασαν τὴν σκέψιν, ὅτι ἡ ἀπορρόφηση τοῦ φωτός καὶ ἡ ὑπ' αὐτῆς ἀκολουθουμένη φωτοχημικὴ ἀλλοίωσις λαμβάνει χώραν κατὰ τὸν ἐξῆς μηχανισμόν:

Ἐκαστον φωτόνιον ἀπορροφᾶται ὑπὸ ἐνὸς μορίου, ὅπερ ἀκολούθως δύναται νὰ ἀποσυντεθῇ.

Συμφώνως πρὸς τὴν πρότασιν ταύτην ὁ λόγος τῶν ἀντιδρώντων μορίων πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀπορροφωμένων φωτονίων πρέπει νὰ ἰσοῦ-

Πίναξ 40.

Ἐλεγχος φωτοχημικοῦ ἰσοδυναμίου.

Ἀντίδρασις εἰς ἀέριον φάσιν	γ	Μῆκος κύματος εἰς Å
$2O_3 \rightarrow 3O_2$	1,07	2530
$2 NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	0,23	2090
$2 Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2$	2,0	4300
$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl$	~10 ⁵	4000-4360
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	~10 ³	4000-4360
$Br_2 + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}Br + HBr$	1	4700
$COBr_2 \rightarrow CO + Br_2$	1	<3200
$NO_2 \rightarrow NO + \frac{1}{2} O_2$	0,0092	4350
	0,72	4050
	1,54	3660
$NOCl \rightarrow NO + \frac{1}{2} Cl_2$	2	—
$2N_3H \rightarrow H_2 + 3 N_2$	3	1990
$N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2$	1-1,7	1990
$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3$	3,1	1860
Ἀντίδρασις εἰς ὑγρὰν φάσιν		
$2H_2 \rightarrow H_2 +]_2$	1,84	3000
$2Fe^{++} +]_2 \rightarrow 2 Fe^{+++} + 2]^-$	1,0	5790
$Cl_2 + 2 CCl_3 Br \rightarrow 2 CCl_4 + Br_2$	0,9	4100
$Cl_2O \rightarrow Cl_2 + \frac{1}{2} O_2$	0,9	4450
$H_2S \rightarrow H_2 + S$ ἄμορφον	1	2070
$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$	7-80	3110

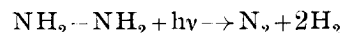
ἀναλόγως
μὲ τὴν
συγκέντρωσιν
τοῦ H₂O₂.

ται πρὸς τὴν μονάδα. Τὸ πηλίκον τοῦτο ὀνομάζεται φωτοχημικὴ ἀπόδοσις καὶ συμβολίζεται διὰ τοῦ γ . Ὁ νόμος τῶν Einstein—Stark ἐκλήθη νόμος τοῦ φωτοχημικοῦ ἰσοδυνάμου.

Ἡ πρότασις τῶν Einstein καὶ Stark ἐπροκάλεσε πληθὺν ἐργασιῶν ἀποσκοποῦσάν τὸν ἔλεγχον τῆς ἰσχύος τοῦ νόμου τούτου. Αἱ ἐργασίαι αὗται ἀφωροῦν κυρίως ἀποσυνθέσεις χημικῶν ἐνώσεων τῇ ἐπιδράσει τοῦ φωτός, τὸ δὲ ἀποτέλεσμα αὐτῶν ὑπῆρξεν οὐχὶ μὲν ἐπιβεβαιωτικὸν τοῦ νόμου τοῦ ἰσοδυνάμου δι' ὅλας τὰς περιπτώσεις, λίαν καρποφόρον ὅμως διὰ τὴν ἔρευναν τοῦ μηχανισμοῦ τῶν φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων. Ὡς βλέπομεν ἐκ τοῦ πίνακος 40 εἰς ὀλίγας μόνον περιπτώσεις ὁ λόγος τῶν ἀποσυντιθεμένων μορίων πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀπορροφωμένων φωτονίων, ὅστις ὑπολογίζεται διὰ διαιρέσεως τῆς ἀπορροφηθείσης ἐνεργείας E διὰ τοῦ $h\nu$, ἦτοι :

$$\text{ἀριθμὸς ἀπορροφωμένων φωτονίων} = \frac{E}{h\nu} \quad (216)$$

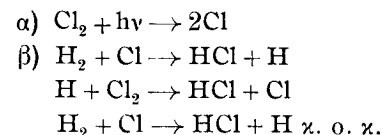
εὐρίσκεται ἴσος πρὸς τὴν μονάδα. Ἡ φωτοχημικὴ ἀποσύνθεσις τῆς ὑδραζίνης π.χ. εἰς ἄζωτον καὶ ὑδρογόνον ἀκολουθεῖ πρᾶγματι τὸν νόμον τοῦτον, ἦτοι τὸν τύπον :



ὅπερ σημαίνει, ὅτι ἕκαστον ἀπορροφώμενον φωτόνιον τῆς συχνότητος ν , ἀποσυνθίεται ἐν μόριον ὑδραζίνης. Τοῦναντίον ὅμως ἡ ἀποσύνθεσις τοῦ ἄζωμεθανίου ἀπαιτεῖ πρὸς διάσπασιν δύο μορίων αὐτοῦ τὴν ἀπορρόφησιν ἑνὸς μόνου φωτονίου. Διὰ δὲ τὴν ἔνωσιν ὑδρογόνου καὶ χλωρίου πρὸς ὑδροχλωρίον ἀρκεῖ ἐν μόνον φωτόνιον ἵνα προκαλέσῃ τὸν σχηματισμὸν 100.000 μορίων ὑδροχλωρίου, ἀφοῦ τὸ γ ἰσοῦται πρὸς 10.

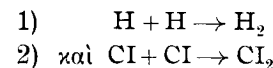
Ἡ κριτικὴ ἐπισκόπησις τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν ἠγαγεν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι πρέπει νὰ διακρίνωμεν μεταξὺ μιᾶς πρωτεύουσας καθαρῶς φωτοχημικῆς ἀντιδράσεως καὶ μιᾶς δευτερευούσης ἀντιδράσεως προερχομένης ἐξ ἀντιδράσεων τῶν προϊόντων τῆς φωτοχημικῆς ἀποσυνθέσεως.

Θὰ ἐρμηνεύσωμεν τοῦτο διὰ τοῦ παραδείγματος τῆς ἐνώσεως τοῦ ὑδρογόνου καὶ χλωρίου πρὸς ὑδροχλωρίον. Σειρὰ συστηματικῶν ἐρευνῶν ἔδειξεν, ὅτι ἡ ἀπορρόφησις τοῦ φωτός διασπᾷ τὸ μόριον τοῦ χλωρίου εἰς δύο ἄτομα, ἅτινα ἀντιδρῶσι μετὰ τοῦ H_2 σχηματίζοντα ὑδροχλωρίον καὶ ἀτομικὸν ὑδρογόνον, τὸ ὁποῖον δι' ἄλυσιδωτῆς ἀντιδράσεως ἀντιδρᾷ ἐκ νέου μετὰ τοῦ χλωρίου σχηματίζον πληθὺν μορίων ὑδροχλωρίου, ὡς δεικνύουσιν οἱ ἀκόλουθοι τύποι :

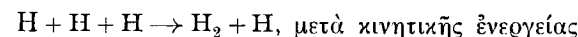


Εἶναι προφανές, ὅτι ἐπιβάλλεται ὁ χωρισμὸς τῶν ἀντιδράσεων εἰς τὴν ἀντίδρασιν α , ἣτις εἶναι καθαρῶς φωτοχημικὴ καὶ εἰς τὰς ἀκολουθούσας ἀντιδράσεις τῶν προϊόντων αὐτῆς. Διὰ τὴν πρώτην καθαρῶς φωτοχημικὴν ἀντίδρασιν ἰσχύει αὐστηρῶς ὁ νόμος τοῦ ἰσοδυνάμου, διότι δι' ἕκαστον ἀπορροφώμενον φωτόνιον ἀποσυντίθεται ἐν μόριον χλωρίου. Δὲν δυνάμεθα ὅμως νὰ ἀναμείνωμεν ἰσοδυναμίαν μεταξὺ ἀπορροφωμένων φωτονίων καὶ σχηματιζομένων μορίων ὑδροχλωρίου, καθ' ὅσον ταῦτα προκύπτουσι ἐκ τῆς δευτερογενοῦς ἄλυσιδωτῆς ἀντιδράσεως β , κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἐν μόνον ἄτομον χλωρίου νὰ παραγάγῃ πληθῶραν μορίων ὑδροχλωρίου.

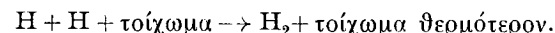
Διατὶ ὅμως ἡ ἀντίδρασις αὕτη δὲν βαίνει ἐπ' ἄπειρον, ἀλλὰ σταματᾷ ὅταν δι' ἕκαστον ἀπορροφηθὲν φωτόνιον σχηματισθῶσι περίπου 10⁵ μόρια ὑδροχλωρίου, ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ ὅτι τὰ ἄτομα τοῦ χλωρίου καὶ ὑδρογόνου, ἅτινα διατηρῶσι τὴν ἄλυσιδωτὴν ἀντίδρασιν, δύνανται νὰ ἀντιδράσῃ μεταξύ των κατὰ τοὺς τύπους :



σχηματίζοντα μοριακὸν ὑδρογόνον καὶ μοριακὸν χλωρίον, τὰ ὁποῖα ἵνα ἀντιδράσῃ ἐκ νέου, ἔχουσιν ἀνάγκην προσβολῆς ὑφ' ἑνὸς νέου φωτονίου. Αἱ ἀντιδράσεις 1 καὶ 2 διακόπτουσι τὴν ἄλυσιν. Τὸ ὅτι ἡ ἔνωσις τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου καὶ χλωρίου πρὸς μοριακὸν χλωρίον καὶ ὑδρογόνον, δὲν λαμβάνει χώραν συχνότερον ὀφείλεται εἰς τὴν μικρὰν συγκέντρωσιν αὐτῶν καὶ εἰς τὸ ὅτι πρὸς σταθεροποίησιν τοῦ μορίου ἀπαιτεῖται, ὡς ἔδειχθη εἰς τὸ κεφάλαιον τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, σύγκρουσις τριῶν μορίων, ἢ συνάντησις τῶν ἀτόμων ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου κατὰ τοὺς τύπους :

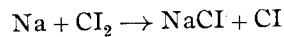


καὶ



Ὁ ἀναπτύχθεις μηχανισμὸς τῆς ἐνώσεως ὑδρογόνου καὶ χλωρίου πρὸς ὑδροχλωρίον ἀποδεικνύεται καὶ διὰ τοῦ ἑξῆς πειράματος. Δυνάμεθα νὰ δημιουργήσωμεν τὰ ἄτομα τοῦ χλωρίου, ἅτινα χρησιμεύουσιν ὡς ἔναυσμα διὰ τὴν πρόοδον τῆς ἀντιδράσεως οὐχὶ διὰ προσβολῆς φωτός, ἀλλὰ διὰ

προσθήκης μικρᾶς ποσότητος μεταλλικοῦ νατρίου, τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ μοριακοῦ χλωρίου κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον:



Τὰ σχηματιζόμενα ἄτομα τοῦ χλωρίου δημιουργοῦσι τὴν ἀλυσιδωτὴν ἀντίδρασιν β, καθ' ὃν τρόπον ἐδείχθη ἀνωτέρω.

Ἐκάστη φωτοχημικὴ ἀντίδρασις πρέπει λοιπὸν νὰ χωρισθῇ εἰς δύο διαφόρους βαθμίδας 1) τὴν ἀπορρόφησιν τοῦ φωτὸς μετὰ τῶν χημικῶν ἀλλοιώσεων, αἵτινες ἀκολουθοῦσιν ἀμέσως μετὰ αὐτήν, καὶ 2) τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις τὰς προερχομένας ἐκ τῶν προϊόντων τῆς πρώτης ἀντιδράσεως ὡς δευτερεύουσα ἀκολουθία.

§ 3. Τὸ φαινόμενον τῆς προδιαστάσεως καὶ ἡ ἐρμηνεία αὐτοῦ διὰ τῆς ἀρχῆς τῆς ἀβεβαιότητος τοῦ Heisenberg.

Τὸ ἔτος 1925 ὁ φυσικοχημικὸς Henri παρατήρησε τάξιν τινὰ μοριακῶν φασμάτων, τὰ ὁποῖα ὡς πρὸς τὴν δομὴν αὐτῶν καταλαμβάνουσι ἐνδιάμεσον θέσιν μεταξὺ γραμμικῶν καὶ συνεχῶν φασμάτων, διότι ἀποτελοῦνται ἐξ σειρᾶς φασματικῶν γραμμῶν τόσον διαχύτων, ὥστε διὰ τῆς συχνῆς διαδοχῆς αὐτῶν νὰ σχηματίζεται συνεχὲς φάσμα. Παρατηρήθη εἰς τινὰ μοριακὰ φάσματα, ὡς τὸ φάσμα τοῦ NO_2 , NH_3 , PH_3 κτλ. ὅτι αἱ γραμμαὶ αἱ ἀνταποκρινόμεναι εἰς τὰς παλμικὰς δονήσεις τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ ὑφίστανται ἐπιπλάτυνσίν τινα, ἧτις γίνεται ὄλοεν ἐντονωτέρα ἐφ' ὅσον βαίνομεν πρὸς τὸ ὑπεριώδες. Οὕτω φθάνομεν εἰς ὀρισμένον σημεῖον, ἔνθα ἡ ἐπιπλάτυνσις εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε αἱ γραμμαὶ νὰ συγγέωνται τελείως καὶ νὰ προκαλῶσι ἐντύπωσιν συνεχοῦς φάσματος, τὸ ὁποῖον δὲν δύναται νὰ ἀναλυθῇ ὅσονδήποτε μεγάλον σκεδασμὸν φασματογράφου καὶ ἐὰν θέλωμεν ἐφαρμώσει. Ἐντὸς τῶν διαχύτων ὁμως τούτων ταινιῶν ἡ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας κυμαίνεται κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ προσδίδεται ἡ συγκεκαλυμμένη ἀσυνεχῆς δομὴ τοῦ φάσματος. Τὰ φάσματα ταῦτα ὀνομάσθησαν ὑπὸ τοῦ Henri φάσματα προδιαστάσεως.

Τὸ φαινόμενον τῆς προδιαστάσεως ἡρμηνεύθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τῶν Bonhöffer, Farkas καὶ Kronig δι' ἐφαρμογῆς τοῦ ἀρχῆς τῆς ἀβεβαιότητος Heisenberg. Οὗτοι συνέλαβον τὴν ὑπόνοιαν, ὅτι τὸ διάχυτον τῶν γραμμῶν αὐτῶν προέρχεται ἐκ τῆς ἀσαφείας τῆς ἐνεργητικῆς στάθμης τῶν ἀτόμων, λόγῳ συντομεύσεως τοῦ χρόνου παραμονῆς τοῦ μορίου εἰς τὴν κατάστασιν διεγέρσεως.

Ἴνα ἐννοήσωμεν τὴν ὑπὸ τῶν ἐρευνητῶν αὐτῶν δοθεῖσαν ἐρμηνείαν πρέπει προκαταρκτικῶς ν' ἀσχοληθῶμεν μετὰ τὰς συνθήκας, αἵτινες ὀρίζουσι τὸν χρόνον παραμονῆς ἐνὸς μορίου εἰς τὴν κατάστασιν διεγέρσεως. Ὡσαύ-

τως πρέπει νὰ ἀναπτύξωμεν ἐν συντομίᾳ τὴν ἀρχὴν τῆς ἀβεβαιότητος ἢ τοῦ ἀκαθορίστου τοῦ Heisenberg.

Ὡς ἀνεπτύχθη εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς ἀτομικῆς θεωρίας, τὸ ἄτομον ἔχει ὀρισμένας ἐνεργητικὰς στάθμας εἰς τὰς ὁποίας δύναται νὰ μεταπέσῃ δι' ἀπορροφήσεως ἢ ἐκπομπῆς φωτὸς. Ἡ ἔντασις τῶν ἐκπεμπομένων ἀκτίνων παριστᾷ τὴν πιθανότητα τῆς μεταβάσεως ἀπὸ τῆς μιᾶς καταστάσεως εἰς τὴν ἄλλην. Ἡ πιθανότης μεταβάσεως εἰς τὴν κατάστασιν A ἐξαρτᾶται κατὰ τρόπον πολύπλοκον ἀπὸ τὰς συντεταγμένας τῶν ἠλεκτρονίων εἰς τὰς δύο ἐνεργητικὰς στάθμας καὶ ἀπὸ τὴν συχνότητα ν τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας, κατὰ τὸν τύπον:

$$A = \frac{64\pi^4 e^2}{3c^3} \nu^3 \left(|x|^2 + |y|^2 + |z|^2 \right) \quad (217)$$

Ἐπολογίζεται, ὅτι ἡ πιθανότης αὕτη A_{ik} τῆς μεταπτώσεως τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τῆς τροχιάς i εἰς k ἀνέρχεται εἰς 10^9 κατὰ sec διὰ συχνότητα 10^8 cm τοῦτέστιν διὰ ἐν Å . Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἕκαστον ἠλεκτρονιον εἶναι εἰς θέσιν νὰ μεταπέσῃ 10^9 φορὰς κατὰ δευτερόλεπτον ἀπὸ τῆς τροχιάς i εἰς τὴν τροχίαν k . Ὄταν ὑπάρχῃ μόνον μία ὁδὸς ἐπανόδου τοῦ ἐν διεγέρσει ἀτόμου εἰς τὴν ἀρχικὴν αὐτοῦ κατάστασιν, τότε ἡ διάρκεια ζωῆς τῆς καταστάσεως διεγέρσεως τ ἀνέρχεται προφανῶς εἰς $\tau = \frac{1}{A_{ik}} = 10^{-9}$ τοῦ δευτερολέπτου.

Διερευνοῦντες τὴν σχέσιν (217) παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ διάρκεια ζωῆς τῶν δι' ἠλεκτρικῆς διεγέρσεως ἐνεργῶν ἀτόμων εἶναι κατὰ πολὺ μικρότερα τῆς διαρκείας ζωῆς δονουμένων μορίων, καθ' ὅσον ἡ συχνότης τῆς δονήσεως ἀνέρχεται εἰς 10^{13} sec , ὅπερ ἀντιστοιχεῖ εἰς διάρκειαν ζωῆς $\frac{1}{100}$ sec .

Ὁ ὀρισμένος χρόνος ζωῆς ἐν διεγέρσει τοῦ ἀτόμου συνεπάγεται ὁμως καὶ ἀσάφειάν τινα εἰς τὴν ἐκπεμπομένην συχνότητα ν , ἧτις ἐκδηλοῦται ὡς τὸ εὐρος τῆς φασματικῆς γραμμῆς. Ἡ συσχέτισις μεταξὺ χρόνου διεγέρσεως καὶ ἀσαφείας τῆς ἐνεργητικῆς στάθμης ἀπορρέει ἐκ τῆς γενικῆς ἀρχῆς τῆς ἀβεβαιότητος τοῦ Heisenberg.

Κατὰ τὴν γενικὴν αὐτὴν ἀρχὴν τὸ γινόμενον τῶν λαθῶν δύο ἀντιστοιχοῦσιν συντεταγμένων εἶναι πάντοτε σταθερὸν καὶ ἰσοῦται μετὰ τὴν σταθερὰν τοῦ Planck h , ἧτοι:

$$\Delta q \cdot \Delta p = h \quad (218)$$

Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ ἀξήσωμεν τὴν ἀκρίβειαν

τοῦ προσδιορισμοῦ μιᾶς μεταβλητῆς q , ἢ ἀκριβεία τῆς ἄλλης p ἐλαττοῦται αὐτομάτως (βλέπε σελ. 5).

Εἰς τὴν παροῦσαν περίπτωσιν αἱ δύο μεταβληταὶ p καὶ q εἶναι ἀφ' ἑνὸς μὲν ἢ ἐνέργεια τοῦ ἀτόμου E_i εἰς μίαν οἰανδήποτε κουαντικήν στάθμην i , ἀφ' ἑτέρου δὲ ὁ χρόνος ζωῆς τ αὐτοῦ εἰς τὴν στάθμην αὐτήν. Συνεπῶς τὸ γινόμενον τοῦ χρόνου τ ἐπὶ τὴν ἀσάφειαν τῆς ἐνεργείας ΔE πρέπει νὰ ἰσοῦται μὲ τὴν σταθερὰν τοῦ Planck, ἥτοι :

$$\Delta E_i \cdot \tau = h \quad (219)$$

Κατ' ἀκολουθίαν ἐλαττουμένου τοῦ τ αὐξάνει τὸ ΔE .

Κατὰ τοὺς Bonhöffer, Farkas καὶ Kronig πρέπει λοιπὸν, ἐφαρμοζόντες τὴν ἀρχὴν τῆς ἀβεβαιότητος εἰς τὸ φαινόμενον τῆς προδιαστάσεως, νὰ ἀναζητήσωμεν τὴν αἰτίαν τοῦ μεγάλου εὗρους τῶν γραμμῶν, δηλαδὴ τὴν αἰτίαν τῆς μεγάλης ἀσαφείας τῆς μιᾶς τοῦλάχιστον τῶν δύο ἐνεργητικῶν σταθμῶν τοῦ ἀτόμου E_i καὶ E_k , μεταξὺ τῶν ὁποίων γίνεται τὸ ἠλεκτρονιακὸν ἄλμα κατὰ τὴν σχέσιν τοῦ Bohr :

$$\frac{E_i - E_k}{h} = \nu,$$

εἰς τὸ λίαν βραχύβιον τῆς ἐν διεγέρσει καταστάσεως. Ἐὰν θέσωμεν εἰς τὴν ἑξίσωσιν (219) τὴν παρατηρουμένην ἐπιπλάτυνσιν $\Delta \nu$ τῶν γραμμῶν ἴσην πρὸς 10 \AA , μετατρέποντες αὐτὴν εἰς τὸ ἀντίστοιχον ΔE ὑπολογίζομεν τὴν διάρκειαν τῆς ζωῆς τοῦ ἐνδιεγέρσει μορίου ἴσην πρὸς 10^{-13} τοῦ δευτερολέπτου. Τὸ κανονικὸν εὖρος τῶν φασματικῶν γραμμῶν, ἰσοῦται πρὸς $0,0003 \text{ \AA}$, ἀνταποκρινόμενον εἰς διάρκειαν ζωῆς τῆς ἐν διεγέρσει καταστάσεως 10^{-8} sec. Πρόκειται λοιπὸν νὰ ἐρμηνεύσωμεν πόθεν προέρχεται ἡ συντόμευσις αὕτη τοῦ χρόνου τῆς διεγέρσεως τῶν μορίων, ἅτινα δεικνύουν τὸ φαινόμενον τῆς προδιαστάσεως. Ὁ μηχανισμὸς τῆς προδιαστάσεως ἐξηγεῖ τὴν συντόμευσιν τοῦ χρόνου διεγέρσεως τοῦ μορίου ὡς ἀκολούθως: Ἡ προδιαστάσις εἶναι διάσπασις τοῦ μορίου εἰς ἄτομα προερχομένη ἐκ συντονισμοῦ τῶν παλμικῶν δονήσεων τῶν πυρήνων μεθ' ἑνὸς ἠλεκτρονιακοῦ ἄλματος.

Τὸ ἀκόλουθον μηχανικὸν παράδειγμα καθιστᾷ παραστατικὸν τὸν μηχανισμὸν τῆς διασπάσεως τῶν πυρήνων διὰ τῆς ἠλεκτρονιακῆς συζεύξεως.

Δύο ἔκκρεμῆ, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ἐν κρέματα δι' ἰσχυροῦ τὸ δὲ ἕτερον διὰ λεπτοτάτου νήματος, εὐρίσκονται ἐν συζεύξει, δηλ. εἶναι συνδεμένα διὰ νήματος καὶ τίθενται εἰς δόνησιν. Τὰ ἔκκρεμῆ δονούμενα μεταβιβάζουσι λόγῳ τῆς συζεύξεως τὴν ἐνέργειαν αὐτῶν ἀμοιβαίως, δηλ. παρατηροῦμεν, ὅτι εἰς χρονικὴν τινα στιγμήν ὀλόκληρος ἢ ἐνέργεια δονή-

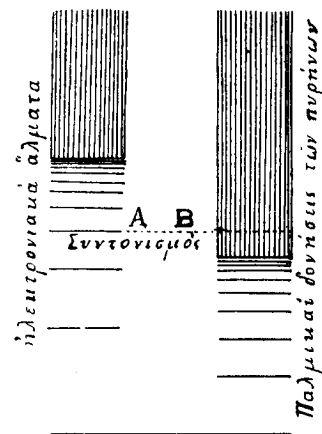
σεως συσσωρεύεται ἐπὶ τοῦ ἐνὸς ἔκκρεμοῦς, ἐνῶ τὸ ἄλλο ἔκκρεμὸς ἠρεμεῖ. Μετὰ πάροδον χρονικοῦ τινος διαστήματος τὸ ἠρεμοῦν ἔκκρεμὸς τίθεται εἰς κίνησιν μεταβιβαζομένης εἰς αὐτὸ ὀλοκλήρου τῆς ἐνεργείας τοῦ ἑτέρου ἔκκρεμοῦς.

Ὅταν ὅμως ἡ ἐνέργεια δονήσεως συσσωρευθῇ ἐπὶ τοῦ ἔκκρεμοῦς, ὅπερ κρέματα διὰ τοῦ λεπτοῦ νήματος, τοῦτο ρίγγνται, εἰς διάστημα μικρότερον τοῦ ἡμίσεως μιᾶς περιόδου. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς προδιαστάσεως τὸ ἔκκρεμὸς μὲ τὸ ἰσχυρὸν νήμα εἶναι τὸ ἠλεκτρόνιον, ὅπερ διεξάγει τὸ ἄλμα, τὸ δὲ ἔκκρεμὸς μὲ τὸ ἀσθενὲς νήμα εἶναι ὁ δεσμὸς μεταξὺ τῶν ἀτόμων τῶν ἀποτελούντων τὸ μόριον. Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἡ ἐνέργεια τῶν δονουμένων ἠλεκτρονίων μεταβιβάζεται εἰς τὸν δεσμὸν τῶν ἀτόμων καὶ προκαλεῖ διάσπασιν αὐτοῦ. Πρὶν ἢ τὸ ἐν διεγέρσει μόριον ζῆσιν τὸ προδιαγεγραμμένον χρονικὸν διάστημα τοῦ 10^{-8} τοῦ δευτερολέπτου, ἀποσυντίθεται λόγῳ διασπάσεως αὐτοῦ, οὕτως ὥστε ἡ διάρκεια ζωῆς τῆς καταστάσεως τῆς διεγέρσεως νὰ εἶναι μόνον 10^{-13} τοῦ sec.

Πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ συντονισμοῦ πρέπει νὰ ὑπάρχη σύμπτωσις τῶν ἐνεργητικῶν ὅρων τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ ἄλματος καὶ τῶν παλμικῶν κινήσεων τῶν ἀτόμων. Δεδομένου, ὅτι ἡ διάσπασις τοῦ μορίου εἰς ἄτομα, ἅτινα ἀποχωρίζονται μετὰ τινος κινητικῆς ἐνεργείας, παριστᾷ φάσμα συνεχές, ἢ σύμπτωσις τῆς συχνότητος ἐνὸς ἠλεκτρονιακοῦ ἄλματος μετὰ μιᾶς τῶν συχνοτήτων τοῦ συνεχοῦς φάσματος εἶναι βεβαία. Ἡ εἰκὼν (94) δεικνύει σχηματικῶς ἀριστερὰ μὲν τὰς ἐνεργητικὰς στάθμας τοῦ μορίου, αἵτινες ἀνταποκρίνονται εἰς ἠλεκτρονιακὰς διεγέρσεις, δεξιὰ δὲ τὰς στάθμας ἐκ δονήσεων τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου. Ἡ γραμμὴ AB συμπίπτει μὲ τὸ συνεχὲς φάσμα δονήσεως καὶ δίδει ἀφορμὴν εἰς τὸ ἀναπτυχθὲν φαινόμενον συντονισμοῦ.

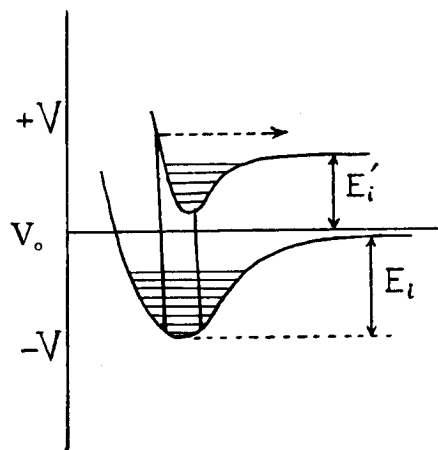
Φάσματα προδιαστάσεως παρατηρήθησαν μέχρι τοῦδε εἰς τὰς ὑδρογονούχους ἐνώσεις τῶν στοιχείων τῆς 5^{ης} στήλης τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Θὰ ἔπρεπε δὲ νὰ ἐμφανίζονται πολὺ συχνότερα, ἀλλ' ὑπάρχουσι κανόνες τινὲς ἐπιλογῆς, οἵτινες ὀυθμίζουσι τὴν συχνότητα τῆς μεταπτώσεως ἀπὸ τὴν μίαν κατάστασιν εἰς τὴν ἄλλην.

Τὰ ἀνωτέρω λεχθέντα καθίστανται παραστατικώτερα διὰ τῆς παρακο-



Σχ. 94.

λουθήσεως τῶν καμπυλῶν τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας διατομικοῦ τινος μορίου. Τὸ σχῆμα 95 ἔχει ὡς τεταγμένην τὴν δυναμικὴν ἐνέργειαν τοῦ μορίου, ὡς τετημένην δὲ τὴν ἀπόστασιν τῶν δύο πυρήνων ἀπ' ἀλλήλων. Ἡ καμπύλη α παριστᾷ τὸ μόριον εἰς τὴν κανονικὴν αὐτοῦ κατάστασιν. Τὸ ἐλάχιστον τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἀπόστασιν τῶν πυρήνων εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας. Αἱ ὀριζόντιοι γραμμαὶ παριστῶσι τὰς διαφόρους παλμικὰς διεγέρσεις τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου. Ἡ ὀριζόντιος ἢ τείνουσα πρὸς τὸν ἄξονα $V=0$ ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν διάσπασιν τοῦ μορίου εἰς δύο ἄτομα ἐν κανονικῇ καταστάσει, ἥτις ἀπαιτεῖ τὸ ποσὸν ἐνεργείας E_i . Ἡ καμπύλη β παριστᾷ τὴν δυναμικὴν ἐνέργειαν τοῦ συστήματος



Σχ. 95.

συναρτήσεως τῆς ἀποστάσεως τῶν πυρήνων, ὅταν τὸ μόριον εὐρίσκειται εἰς τὴν κατάστασιν διεγέρσεως. Παρατηροῦμεν, ὅτι, ἐκτὸς τῆς ἀνυψώσεως, ἡ καμπύλη ὑφίσταται καὶ ἐλάττωσιν τοῦ ποσοῦ τῆς ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖται πρὸς διάσπασιν τῶν ἀτόμων E_i' . Εἶναι λοιπὸν προφανές, ὅτι ἡ ἠλεκτρονιακὴ ἐνέργεια μεταβιβαζομένη διὰ τοῦ μηχανισμοῦ τοῦ συντονισμοῦ ἀπὸ τὸ δονούμενον ἠλεκτρόνιον εἰς τοὺς πυρήνας εἶναι ἱκανὴ νὰ φέρῃ αὐτοὺς εἰς ἄπειρον ἀπόστασιν, δηλαδή νὰ διασπᾷ τὸ μόριον εἰς ἄτομα, ὡς δεικνύει τὸ βέλος.

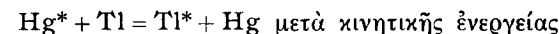
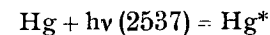
§ 4. Τύποι φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων.

Μέχρι τοῦδε ἐξητάσαμεν τοὺς διαφόρους ὅρους ὑπὸ τοὺς ὁποίους τὰ ἄτομα καὶ τὰ μόρια προσλαμβάνουσιν ἐνέργειαν δι' ἀπορροφήσεως φωτός. Νῦν θέλομεν ἐξετάσει κατὰ ποῖον τρόπον ταῦτα διαθέτουσι τὴν ἐνέργειαν αὐτήν. Μέχρι σήμερον παρατηρήθησαν οἱ ἐξῆς τύποι φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων:

1) Ἡ ἐνέργεια τοῦ ἐν διεργεῖται ἀτόμου μεταδίδεται εἰς ἕτερον ἄτομον, τὸ ὁποῖον διεγείρεται ἠλεκτρονιακῶς. Τὸ δευτέρον ξένον ἄτομον εἰς τὴν δευτέραν φάσιν τοῦ φαινομένου ἐκπέμπει τὴν προσληφθεῖσαν ἐνέργειαν ὑπὸ μορφήν ἀκτινοβολίας. Ἡ ἐκπεμπομένη ἀκτινοβολία ἔχει πάντοτε μεγαλύτερον μῆκος κύματος τῆς προσπιπτούσης. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀνομάζεται φθορισμὸς ὃ δὲ ἀναφεροῖς κανὼν κανὼν τοῦ Stock.

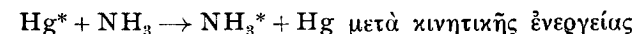
Παράδειγμα τοιοῦτου εἴδους φθορισμοῦ εἶναι ἡ διεγέρσις ἀτμῶν θαλίου πρὸς ἀκτινοβολίαν, ὅταν τοῦτο φωτισθῇ διὰ μήκους κύματος 2537 παρουσίᾳ ἰχνῶν ὑδραργύρου.

Καίτοι τὸ θάλιον δὲν ἀπορροφᾷ τὴν προσφερθεῖσαν ἀκτινοβολίαν ἐν τούτοις προσβαλλόμενον ὑπ' αὐτῆς παρουσίᾳ Hg ἐκπέμπει τὰς χαρακτηριστικὰς ἀτομικὰς του γραμμὰς. Ὁ μηχανισμὸς τοῦ φθορισμοῦ τούτου ἐξημενεύεται διὰ τῶν ἀκολουθῶν σειρῶν μεταδόσεως ἐνεργείας:



Κατ' αὐτὰς ὃ ὑδραργυρὸς ἀπορροφῶν τὴν ἀκτινοβολίαν 2537 μεταφέρεται εἰς τὴν μετασταθῆ κατάστασιν Hg^* , ἐνθα παραμένει σχετικῶς ἀρκετὸν χρονικὸν διάστημα, μὴ δυνάμενος νὰ μεταπέσῃ εἰς τὴν κανονικὴν του κατάστασιν. Οὕτω εὐρίσκει εὐκαιρίαν νὰ συγκρουσθῇ μετὰ τῶν ἀτόμων τοῦ θαλίου, ἅτινα καὶ διεγείρει πρὸς ἀκτινοβολίαν, μεταδίδων εἰς αὐτὰ μέρος τῆς ἐνεργείας του. Μετὰ τὴν σύγκρουσιν παραμένει θάλιον ἐν διεγέρσει καὶ ἀτομικὸς ὑδραργυρὸς μὲ ποσὸν κινητικῆς ἐνεργείας. Τὸ ἐν διεγέρσει θάλιον ἐπανέρχεται εἰς τὴν κανονικὴν του κατάστασιν διὰ μέσου ὄλων τῶν ἐνεργητικῶν σταθμῶν, ἐκπέμπον τὰς ἀντιστοιχοῦς φασματικὰς γραμμὰς.

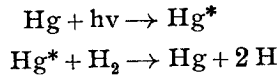
2) Ἐνας δευτέρος τύπος φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων συνίσταται εἰς τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ ἀπορροφηθέντος φωτός πρὸς διέγερσιν τῶν μοριακῶν παλμικῶν κινήσεων ξένων μορίων. Τοιοῦτου εἴδους παράδειγμα εἶναι καὶ ἡ δράσις μετὰξὺ ὑδραργύρου καὶ ἀμμωνίας, καθ' ὃ ὃ ἐνεργὸς ὑδραργυρὸς συγκρονούμενος μετὰ τῶν μορίων τῆς ἀμμωνίας μεταφέρει αὐτὴν εἰς ὑψηλὴν ἐνεργητικὴν στάθμην παλμικῆς κινήσεως, κατὰ τὸν τύπον:



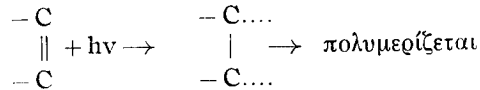
Τὸ εἶδος αὐτὸ τῶν συγκρούσεων, καθ' ὃ ἠλεκτρονιακὴ ἐνέργεια ἀτόμου τινός, δηλ. κουαντοποιημένη ἐνέργεια μετατρέπεται εἰς ἐνέργειαν εὐθυγράμμου κινήσεως, ὀνομάζεται κρούσις δευτέρου εἴδους.

3) Ἐτερος τύπος φωτοχημικῆς ἀντιδράσεως συνίσταται εἰς τὴν λεγομένην εὐαίσθητοποίησιν διὰ φωτός. Κατ' αὐτὴν μοριακὸν τι συγκρότημα δύναται νὰ ἀποσυντεθῇ εἰς τὰ ἄτομά του, ὅταν προσβληθῇ ὑπὸ φωτός παρουσίᾳ μιᾶς οὐσίας δυναμένης νὰ μεταφέρῃ ὀλόκληρον τὸ ποσὸν τῆς ἐνεργείας τῆς εἰς τὸ ἄτομον. Φωτίζοντες π.χ. μοριακὸν ὑδρογόνον παρουσίᾳ ἀτμῶν ὑδραργύρου ἐπιτυγχάνομεν τὴν διάσπασιν αὐτοῦ εἰς ἄτομα, καίτοι ἡ χρησιμοποιηθεῖσα ἀκτινοβολία δὲν ἀπορροφᾶται ὑπὸ τοῦ ὑδρογόνου, ἥτοι:

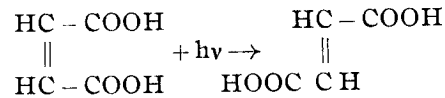
ΠΑΡΟΡΑΜΑΤΑ



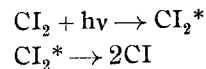
4) Μία ιδιαίτερη δραστική ουσία του φωτός συνίσταται και εις τον πολυμερισμόν ενώσεων. Υπεριώδεις ακτίνες π.χ. μετατρέπουσι το άνθρακένιον εις διανθρακένιον. Η αντίδρασις αυτή είναι αντιστρεπτή, δηλαδή το διανθρακένιον αποσυντίθεται πάλιν εις δύο μόρια μόνο-άνθρακένιου όταν παραμείνη εις το σκοτός. Η πολυμεριστική δραστική ουσία του φωτός δέν περιορίζεται μόνον εις το άνθρακένιον, άλλ' εμφανίζεται εις πλείστας όσας οργανικάς ενώσεις, αίτινες φέρουσι διπλοῦν δεσμόν. Κατά πᾶσαν πιθανότητα τὰ απορροφώμενα φωτόνια διασπῶσι τὸν ἕνα τῶν δεσμῶν, ὁ ὁποῖος κορέννεται μετὰ τῶν δεσμῶν τῶν ἄλλων μορίων πρὸς σχηματισμὸν ὑψιμοριακῶν ενώσεων, κατὰ τὸν τύπον:



Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν πρέπει νὰ κατατάξωμεν τὴν μετατροπὴν ἰσομερῶν, φερόντων διπλοῦν δεσμόν. Οὕτω εἶναι δυνατόν νὰ μετατρέψωμεν τὸ φουμαρικόν δξὺν εις μηλεϊνικόν δξὺν δι' ἀπορροφήσεως φωτὸς μήκους κύματος 2054 καὶ 2820, ἥτοι:



5) Τὸ ἀπορροφώμενον φῶς εἶναι ἰκανὸν νὰ διασπάσῃ τὸ μοριακὸν σύστημα ἀπ' εὐθείας εις ἄτομα. π.χ. ἡ ἀπορροφήσις τοῦ φωτὸς ὑπὸ τοῦ χλωρίου καὶ βρωμίου συνεπάγεται τὴν διάσπασιν τοῦ μορίου εις τὰ δύο ἄτομα, κατὰ τὸν τύπον:



Ἀσφαλὲς κριτήριον μιᾶς τοιαύτης διασπάσεως εἶναι ἡ μορφή τοῦ φάσματος τῆς ἀπορροφήσεως. Ὄταν τὸ φάσμα τῆς ἀπορροφήσεως εἶναι συνεχὲς τότε τὸ στοιχειῶδες φαινόμενον συνίσταται εις διάσπασιν μορίου εις ἄτομα. Ἀντιθέτως ὅταν ἡ ἀπορροφήσις δέν γίνεται εις φάσμα συνεχές, ἀλλὰ κατὰ σειρὰν γραμμῶν, τότε αὕτη συνεπάγεται οὐχὶ διάσπασιν, ἀλλὰ μόνον διέγερσιν τοῦ μορίου, ὅπερ δύναται νὰ διαθέσῃ τὴν ἐνεργειάν του κατὰ τοὺς ἀνωτέρω ἀναφερθέντας τρόπους.

ΣΕΛΙΣ	ΣΤΙΧΟΣ	ΑΝΤΙ	ΝΑ ΓΡΑΦΗ
1	9	ὑπένδυσιν	ἔπένδυσιν
1	τελευταῖος	§ 8	§ 10
16	ἔξισωσις (3')		$Q_T = (C_A - C_T) T + Q_0$
20	7	4600	4800
21	9	συντελεστοῦ ὑπὸ . . .	συντελεστοῦ ὄγκου ὑπὸ :
21	18		$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT$
23	8	$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_v$	$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$
35	14	$T v_1^{\gamma-1}$	$T_1 v_1^{\gamma-1}$
45		ὁ λόγος $\frac{v_4}{v_3}$ εἰς ὅλας τὰς ἔξισώσεις	$\frac{v_3}{v_4}$
49	ἔξισωσις (28)		$\int d \ln p = \int \frac{\lambda}{RT^2} dT$
50	16		$\ln p = \int_0^T \frac{\lambda_0 dT}{RT^2} + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_v - C_p)$
52	6	φέρει	ἔφερε
61	19	ἀπορροφᾷ	ἐκλύει
63	ἔξισωσις (44)		$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{U}{RT^2} dT$
64	3	$\frac{d \ln K}{dU} =$	$\frac{d \ln K}{dT} =$
64	5	$\int_0^T \frac{U_0}{RT^2}$	$\int_0^T \frac{U_0}{RT^2} dT$
64	6	$\int_0^T (C_A - C_T)$	$\int_0^T (C_A - C_T) dT$
66	15	χαμηλοτέρας	ὑψηλοτέρας
72	ἔξισωσις (61)	C_B	C_T
73	ἔξισωσις (62) καὶ (63)	α καὶ β	a καὶ b
74	ἔξισωσις (66)	$\int_0^T (C_A - C_T)$	$\int_0^T (C_A - C_T) dT$

ΣΕΛΙΣ	ΣΤΙΧΟΣ	ΑΝΤΙ	ΝΑ ΓΡΑΦΗ	ΣΕΛΙΣ	ΣΤΙΧΟΣ	ΑΝΤΙ	ΝΑ ΓΡΑΦΗ
75	3	$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dA}{dT}$	$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = 0$	134	9, 12 και 14	NOCl_2	NOCl
79	28	ατόμων	μορίων	155	19 και 31	$\frac{n_o}{n_i}$	$\frac{n_i}{n_o}$
79	32	(70)	(70')	156	2 και 8	$\frac{n_o}{n_i}$	$\frac{n_i}{n_o}$
84	9 και 11	$\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}$	$\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$	158	21	των ατμών δύναται	των ατμών του διαλύτου δύναται
85	εις τους δύο τελευταίους τύπους της σελίδος το m να γίνει παντού M.			158	26 και 31	$(T_s - T_4)$	$(T_4 - T_s)$
89	ξίσωσις (85)	$(h_1 - h_2)$	$(h_2 - h_1)$	159	1	$(T_s - T_4)$	$(T_4 - T_s)$
90	10, 15, 16 και 23	$(h_1 - h_2)$	$(h_2 - h_1)$	159	12	$\frac{RT^2}{Q \cdot 1000}$	$\frac{RT^2 \cdot M_o}{Q \cdot 1000}$
92	27	$3,774 \cdot 10^{-10}$	$4,774 \cdot 10^{-10}$	159	14	μανάδα	μονάδα
99	ξίσωσις (94)	$v^3 - \left(6 + \frac{R'T}{p}\right) v^2 + \frac{\alpha}{p} v - \frac{\alpha\delta}{p} = 0$		160	3	$c = \frac{gr_i \cdot 1000}{gr_o}$	$c = \frac{gr_i \cdot 1000}{gr_o \cdot M_i}$
100	22	$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_k = \frac{3\alpha}{v_k^2} - \frac{R'T_k}{(v_k - \delta)^2} = 0$		162	13	κατά λίτρον	ανά 1000 gr διαλύτου
100	24	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_k = \frac{2R'T_k}{(v_k - \delta)^3} - \frac{6\alpha}{v_k^3} = 0$		163	23	αφθόρμητος	αυθόρμητος
101	ξίσωσις (97)	$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) (3\varphi - 1) = 8\theta$		163	29	ανάμιξις	άποχωρισμός
105	4	πίπτει	αυξάνει	166	7	να διαγραφῆ: διθειάνθρακος - άκετόν	
103	17	6×33	$6 \times 5,5$	180	39	άλογονούχον	άλογόνον
103	33		της άπολύτου θερμοκρασίας του σημείου της ζέσεως,	184	πίναξ 15	θερμοκρασίας	συγκεντρώσεως
111	πίναξ 9	H_2, O_2, N_2	H, O, N	193	25	$Na +$	$Li +$
111	πίναξ 9	13.3 και 23.5	20.0 και 23.2	210	7	άσθενές δεξ με ισχυράν βάσιν	ισχυρόν δεξ με άσθενή β
112	3	1 · 13,3	1 · 20,0	210	30	ισχυράς βάσεως με άσθενές δεξ	άσθενοῦς βάσεως με ισχυρόν δεξ
112	34	33	23,2	226	πίναξ 25	10^{-28}	10^{-18}
113	7	46,2	46,6	241	18	ήλεκτροφόρεσις	ήλεκτροφόρησις
114	5	αι εξ αυτών	αι εξ αυτης	248	11	κολλοειδη	κρυσταλλοειδη
119	6		$\frac{1}{t} \ln \frac{\alpha - \tau}{\sigma - \tau}$	250	14	II	I
120	6		$\frac{1}{c} + C = k_2 t$	250	16	I	II
120	ξίσωσις (112)		$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_o} \right)$	262	9	Abbe	Abegg
122	4	ισορροπίας	ταχύτητος	303	4	ήλεκτρονομικης	ήλεκτρονιακης
125	7 και 8	A	A''	307	17	2	1
127	21	(124)	(125)	307	26	διαταράξη	διατρέξη
				318	32	μορίων	ατόμων
				323	4	ούτος είναι συνδεδεμένος	τούτο είναι συνδεδεμ
				340	37	μικρότερον	μεγαλύτερον
				340	38	να διαγραφῆ: περι του χυτέρου των έκπεμπου ακτίνων,	

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ

Α	Σελις	Α	Σελις
Ἀβεβαιότης	5, 332, 333	Ἀπόλυτος θερμοκρασία	24
Ἀγωγιμότης ἠλεκτρικὴ	184	Ἀπολύτου θερμοκρασίας κινή- τικὴ ἔρμηνεία	78
Ἀδιαβατικὴ ἐκτόνωσις	34	Ἀπολύτου θερμοκρασίας κλίμαξ	24
Ἀεικίνητον β ^{ον} εἴδους	41	Ἀπορρόφησις φωτὸς	182, 328
Ἀέρια ἰδανικὰ	24	Ἀπόσταξις ἰδανικὴ	282
Ἀέρια πραγματικὰ	94	Ἀπόσταξις κλασματικὴ	163
Ἀερίων σταθερὰ	27	Ἀπόσταξις μεθ' ὕδατιμῶν	167
Ἀερίων συνάφεια	95	Ἀριθμοὶ κουαντικοὶ	307
Ἀκτινοβολία α, β, γ	267	Ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt	88
Ἀκτινοβολία διαυλικὴ	275	Ἀριθμὸς μεταφορᾶς	196
Ἀκτινοβολία μέλανος σώματος	285	Ἀριθμὸς συγκρούσεων ἀτόμων	128
Ἀλλοτροπία	17	Ἀρχὴ διατηρήσεως ἐνεργείας	6
Ἀλυσιδωταὶ ἀντιδράσεις	135, 333	Ἀρχὴ ἰσοκατανομῆς ἐνεργείας	85
Ἀμετάβολα συστήματα	172	Ἀρχὴ τοῦ Heisenberg	5, 332, 333
Ἀμμωνιακὴ σύνθεσις	62	Ἀρχὴ τοῦ Pauli	307
Ἀμφοτερίζων ἠλεκτρολύτης	248	Ἀρχὴ τοῦ Le Chatelier	60
Ἀνάλυσις θερμικὴ	173	Ἀτομικὰ βάρη φασματογραφι- κῶς	278
Ἀναστροφή καλαμοσακχάρου	118	Ἀτομικὰ φάσματα	297
Ἀναστροφή σημείου θερμοκρα- σίας	102	Ἀτομικὴ διάθλασις	322
Ἀναφύρησις	253	Ἀτομικὴ συχνότης	265
Ἀνηγμένα δεδομένα	101	Ἀτομικὸν πρότυπον τοῦ Bohr	293
Ἀντιδράσεις τοιχωμάτων	136	Ἀτομικὸν πρότυπον τοῦ Ru- therford	283
Ἀντιδράσεων τάξεις	116	Ἀτομικὸς ὄγκος	263
Ἀντιδράσεις ἰσόθερμοι	54	Ἀτομικὸς ἀριθμὸς	265
Ἀντιδράσεις ἰσόχωροι	61	Ἀτομικὸς πυρῆν	284
Ἀντιστρέπτον φαινόμενον	40	Ἀυτοδιάσπασις τοῦ ὕδατος	201
Ἀνύψωσις σημείου ζέσεως	158		
Ἀπόλυτον δυναμικὸν	225		

Β	Σελίς	Ε	Σελίς
β — Ἀκτινοβολία	267	ε = κούαντον ἐνεργείας	286
Βάσεων ἰσχύς	189	Ἐκκολαπτική περίοδος	129
Γ			
γ — Ἀκτινοβολία	267	Ἐκτόνωσις ἀδιαβατική	34
γ — Προσδιορισμὸς τοῦ λόγου	40	Ἐκτόνωσις ἀντιστρεπτή	30
Γαλβανικοῦ στοιχείου ὠσμωτι-		Ἐκτόνωσις ἰσόθερμος	30
κῆ θεωρία	214	Ἐκφυλισμὸς δονήσεως	
Γραμμικὸν φάσμα	297	Ἐλευθερίας βαθμοὶ	86
Γραμμικὸς δονητὴς	290	Ἐμβέλεια τῶν ἀκτίνων	268
Γωνία σθένους	318	Ἐνδοθερμικαὶ ἀντιδράσεις	63
Δ			
Δευτερεύων κουαντικός ἀριθ-		Ἐνέργεια δεσμευμένη	58
μὸς	307	Ἐνέργεια ἐλευθέρη	58
Δευτερογενῆ φωτοχημικὰ φαι-		Ἐνέργεια ἐπιφανειακῆ	110
νόμιστα	332	Ἐνέργεια ἐσωτερικῆ	18
Δηλητηριάσεις καταλυτῶν	253	Ἐνεργείας ἰσοδύναμα	7
Διαγράμματα τήξεως	175	Ἐνεργείας ἰσοκατανομὴ	85
Διαλύσεως φαινόμενον	148	Ἐνεργείας κατανομὴ μέλανος	
Διαλυτότητος γινόμενον	222	ἀκτινοβολίας	285
Διαπερατότης	250	Ἐντροπία	64
Διάσπασις μορίων	302, 326	Ἐξάτμισις - θερμότης	48
Διάστασις ἠλεκτρολυτικῆ	180	Ἐξουδετερώσεως θερμότης	204
Διάσπασις θερμικῆ	27	Ἐξώθερμοι ἀντιδράσεις	62
Διασπορὰ κolloειδῆς	240	Ἐπιφανειακῆ τάσις	111
Διαστάσεως βαθμὸς	29, 185	Ἔργον μέγιστον γαλβ. στοι-	
Διαστάσεως σταθερὰ ἀσθενῶν		χειῶν	19, 59, 224
ἠλεκτρολυτῶν	189	Ἔργον μέγιστον ἐκτονώσεως	
Διαχωριστικὰ ἐπιφάνεια	213	ἀερίων	32
Διηλεκτρικῆ σταθερὰ	315	Ἔργον ὡς μέτρον χημικῆς συγ-	
Διμετάβολα συστήματα	172	γενείας	55
Διπλῆ ἠλεκτρικῆ στοιβάς	215, 253	Ἔργου θερμικὸς συντελεστής	58
Διπολικὴ ὄσπῃ	314	Ἐτερογενεῖς ἀντιδράσεις	137
Δράσεως στοιχείου τοῦ Planck	286	Ἐτεροπολικὸς δεσμὸς	325
Δυναμικὸν ἀπόλυτον	225	Εὐδαισθητοποίησης φωχημικῆ	339
		Εὐγενῆ ἀέρια θέσις εἰς περι-	
		οδικὸν σύστημα	261
		Εὐκίνησις ἰόντων	192
		Εὐκίνησις, ἐφυδάτωσις ἰόντων	193
		Εὐτήκτον	175
		Ἐφυδάτωσις	193

Z	Σελίς	Σελίς	
Ζέσεως σημείου ἀνύψωσις	158	Θερμοχημεία	12
Η			
Ἠλεκτρόδια δευτέρου εἴδους	227	Θεώρημα ἀντιστοιχῶν καταστά-	
Ἠλεκτρόδιον καλομέλανος	227	σεων	102
Ἠλεκτρόδιον κινυδρόνης	233	Θεώρημα τοῦ Nernst	70
Ἠλεκτρόδιον ὕδρογόνου	225	Ι	
Ἠλεκτρολύται	179	Ἰξῶδες	193
Ἠλεκτρολύται ἀμφοτερίζοντες	248	Ἴοντικὴ προσρόφησις	258
Ἠλεκτρολύται ἀσθενεῖς	182	Ἴοντικὸν πλέγμα	181, 322
Ἠλεκτρολύται ἰσχυροὶ	182	Ἴόντων γινόμενα	222
Ἠλεκτρολυτῶν ἀγωγιμότης	184	Ἴσοβαρῆ στοιχεῖα	272
Ἠλεκτρολυτῶν ταπείνωσις ση-		Ἴσοηλεκτρικὸν σημεῖον	248
μείων τήξεως	180	Ἰσόθερμος ἀντίδρασις	54
Ἠλεκτροκινητικὴ δύναμις	253	Ἰσοκατανομὴ τῆς ἐνεργείας	85
Ἠλεκτρόνια ἐλεύθερα	329	Ἰσοροπία - κατάστασις	51
Ἠλεκτρόνια σθένους	311	Ἰσοροπία καθιζήσεως	91
Ἠλεκτρονιακῆ τροχιά	298	Ἰσοροπίας σταθερὰ	53
Ἠλεκτρονίου φορτίον	92	Ἰσότοπα στοιχεῖα	273
Ἠλεκτροδιαλυτικὴ τάσις	214	Ἰσοχῶρων νόμος	60
Ἠλεκτροσυστολή	194	Ἰσχύς ὀξέων καὶ βάσεων	189
Ἠλεκτροτριχοειδὲς	230	Κ	
Ἠλεκτροφόρησις	253	Κ - σταθερὰ	84
Ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον	196	Κανονικὰ δυναμικὰ	226
Ἠλεκτροώσμωσις	253	Κανονικὸν στοιχεῖον	225
Θ			
Θερμιδοδυναμικὰ ἀξιώματα 1 ^{ον}	6	Κανὼν κατανομῆς Nernst	170
» » 2 ^{ον}	40	Κατῶν σθένους τοῦ Abegg	262
» » 3 ^{ον}	70	Κανὼν τριάδων	260
Θερμιδομετρία	12	Κατάλυσις	131
Θερμιδομετρικὴ ὀβίς Berthelot	12	Καταλύται - Ὅμογενεῖς ἐτερογε-	
Θερμότης ἐξατμίσεως λανθάνου-		νεῖς	137
νουσα	48	Καταστατικὰ ἐξισώσεις	20
Θερμότης καύσεως	12	» » ἰδανικῶν	
Θερμότης σχηματισμοῦ ἐνώσεων	12	ἀερίων	24
		Καταφόρησις	253
		Κινητικὴ θεωρία τῶν ἀερίων	76

	Σελίς		Σελίς
Κολλοειδής χημεία	239	Μοριακός ὄγκος	108
Κουαντική θεωρία	285		
Κουαντική τροχιά	294	N	
Κουαντικοὶ ἀριθμοὶ	307		
Κουάντον	286	N - ἀριθμὸς	88
Κρίσιμα δεδομένα	101	Νόμος ἀραιώσεως τοῦ Ost-	
Κρίσιμος θερμοκρασία	101	wald	182
Κροκίδωσις	243	Νόμος μετατοπίσεως τοῦ Fa-	
Κρούσεις πρώτου καὶ δευτέρου		jans - Soddy	270
εἶδους	340	Νόμος φωτοχημικοῦ ἰσοδυνα-	
Κυματομηχανικὴ ἐρμηνεία κου-		μου	
αντικῶν ἀριθμῶν	295		
Κύριος κουαντικός ἀριθμὸς	307	O	
		Ὅγκομετρικὴ ὀξύτης	210
A		Οἰκογένεια ραδιενεργῶν στοι-	
Λανθάνουσα θερμότης ἑξατιμῆ-		χείων	270
σεως	48	Ὀκτάδων ἠλεκτρονιακὴ θεω-	
Λανθάνουσα θερμότης τήξεως	161	ρία	325
» » ἑξαχλώ-		Ὀλικὴ πίεσις μιγμάτων	164
σεως	161	Ὀλικὴ συγκέντρωσις ἰόντων	239
Λυόφοβα κολλοειδῆ	247	Ὀμογενεῖς ἀντιδράσεις	115
Λυοφυλῆ κολλοειδῆ	247	Ὀμοιοπολικὸς δεσμὸς	325
		Ὄξειδωτικὴ ἄλυσις	231
M		Ὄξύτης ὀγκομετρικὴ	210
Μάζα καὶ ἐνέργεια - Ἴσοδυνα-		Ὄξύτης πραγματικὴ	210
μία	8,277	Ὄριον φασματικῶν σειρῶν	296,302
Μάζης ἀπώλεια	277		
Μαζῶν φασματογράφος	274	Π	
Μέλανος σώματος ἀκτινοβολία	286	Παραχωρικὸν	111
Μεμβράνη ἡμιπερατῆ	250	Περιοδικὸν σύστημα στοιχείων	259
Μικτοὶ κρύσταλλοι	175	Περιστροφῆς φασματικαὶ γραμ-	
Μονομετάβολα συστήματα	172	μαὶ	302
Μονομοριακαὶ ἀντιδράσεις	116	Πίεσης ὠσωτικῆ	150
Μοριακὴ διάθλασις	322	Πλέγματος κρυσταλλικοῦ ἐνερ-	
Μοριακὴ συνάφεια	84	γεια	11
Μοριακὴ ταχύτης	80		

	Σελίς		Σελίς
Πλέγματος κρυσταλλικοῦ στα-		Συσσωρευτῆς	235
θερὰ	89	Συχνότης κρυσταλλικοῦ πλέγ-	
Πολλαπλότης φασματικῶν γραμ-		ματος	293
μῶν	263,298	Σταθερὰ ταχύτητος χημικῆς ἀν-	
Πολυμερισμὸς	110, 319	τιδράσεως	116
Πόλωσις	314	Σταθερὰ ἠαδιενεργοῦ ἀποσυν-	
Πολώσιμον	316	θέσεως	117
Πόλωσις ἐκ παραμορφώσεως	316	Στοιχεῖον καύσεως	225
Πόλωσις διὰ προσανατολισμοῦ	316	Στοιχεῖον δράσεως τοῦ Planck	286
Προδιάστασις	336		
Προσρόφησης	256	T	
Προσρόφησης - Ἰσόθερμος καμ-		Ταινία ἀπορροφήσεως	301
πύλη	247	Τάξεις χημικῶν ἀντιδράσεων	116
Προστατευτικὰ κολλοειδῆ	247	Ταχύτης ἀντιδράσεων	116
		Ταχύτης πορείας ἰόντων	192
P		Τόνος ἀντιδράσεων	14
Ραδιενέργεια	266	Τριχειειδὲς ἠλεκτρόμετρον	230
Ραδιενεργὰ στοιχεῖα	267		
Ρυθμιστικὰ διαλύματα	208	Y	
Ροπὴ διπολική	314	Υγροποίησης ἀερίων	104
		Υδάτινα περιβλήματα ἰόντων	193
S		Υδροχλωρίου φωτοχημικ. σχη-	
Σαπωνοποίησης ἐστέρος	120	ματισμὸς	333
Σθένος χημικῶν	325	Υδρογόνου ἰόντα	201
Σειρὰ Balmer,		— Σημασία διὰ κατάλυσιν	137
» Paschen κ.τ.λ.	297	Υδρόλυσις	211
Σημεῖον τήξεως ταπεινώσεως	158	Υδροξείλιόντων συγκέντρωσις	212
Συγκέντρωσις κορεσμοῦ ἐν προ-		Υπερμικροσκοπίον	242
σροφήσει	257	Υψομετρικὸς νόμος τοῦ La-	
Συγκέντρωσις χαρακτηριστικῆ	215	place	90
Συγκρούσεων ἀριθμὸς	128		
Σύννεφον φορτίσεως	315	Φ	
Συντελεστῆς ἐνεργότητος	237	Φαινόμενα ἀντιστρέπτα καὶ μὴ	40
Συντονισμὸς	338	Φάσις ἐν διασπορᾷ	240

	Σελίς	X	Σελίς
Φάσεων διάγραμμα	171	Χημική συγγένεια	55
Φάσεων κανὼν τοῦ Gibbs . .	168	Χρῶμα ἰόντων	182
Φασματικαὶ ταινίαι	301		
Φασικὸν κῶμα	295	Y	
Φθορισμὸς	340	Ψευδομονομοριακαὶ ἀντιδράσ.	118
Φωτοηλεκτρικὸν φαινόμενον .	299	Ψευδοξέα	214
Φωτοχημικὸν ἰσοδύναμον . . .	332		