

VI. ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΣ ΚΑΤΑΜΕΡΙΣΜΟΥ ΔΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΝ ΚΑΙ ΣΠΙΝ ΠΥΡΗΝΟΣ

VI. 1. Μοριακή συνάρτησις καταμερισμοῦ περιστροφικῆς ἐνεργείας

Εἶδομεν ὅτι ἡ ἰδιοτιμὴ τῆς περιστροφικῆς ἐνεργείας δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$E_r = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

ὅπου J ὁ κβαντικός ἀριθμὸς τῆς περιστροφῆς με τιμὰς $0, 1, 2, 3, \dots$ καὶ I ἡ ροπή ἀδρανείας τοῦ μορίου.

Τὸ στατιστικὸν βάρος εἶναι $2J+1$ καὶ συνεπῶς ἡ μοριακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ τῆς περιστροφικῆς ἐνεργείας εἶναι:

$$f_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-E_r/kT} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I kT} J(J+1)\right] \quad (\text{VI.1})$$

Μολονότι αἱ ἀποστάσεις μεταξύ τῶν διαδοχικῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν εἶναι πολὺ μεγαλύτεραι τῶν ἀντιστοίχων τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας, ἐάν $kT \gg \hbar^2/8\pi^2 I$ δύναμεθα νὰ θεωρήσωμεν ταύτας ὡς λίαν πλησίον, μεταξύ των, κειμένας καὶ τὸ ἀθροισμα νὰ ἀντικαταστήσωμεν με ὀλοκλήρωμα.

Ἐάν θέσωμεν εἰς τὴν ἐξ. (VI.1) $J(J+1)=z$, $B=\hbar^2/8\pi^2 I kT$ καὶ ὀλοκληρώσωμεν λαμβάνομεν

$$f_r = \int_0^{\infty} e^{-Bz} dz = \frac{1}{B}$$

Ἐπομένως

$$f_r = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \quad (\text{VI.2})$$

Ἡ σχέσηις αὐτὴ ἰσχύει δι' ἑτεροπυρηνικά διατομικά μόρια (π.χ. CO, HCl, HD κ.λ.π.) ἢ διὰ μὴ συμμετρικά εὐθύγραμμα πολυατομικά μόρια τὰ ὁποῖα συμπεριφέρονται ὡς ἐλεύθεροι περιστροφεῖς. Διὰ διατομικά ὁμοιοπυρηνικά μόρια (ὡς H₂, N₂, O₂) εὐρίσκομεν διπλασίαν τιμὴν. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον εἰσάγεται ὁ ἀριθμὸς συμμετρίας σ ὁ ὁποῖος εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰσοδυνάμων θέσεων κατὰ τὴν περιστροφὴν τοῦ μορίου κατὰ 360°.

Διὰ ὁμοιοπυρηνικά διατομικά μόρια σ=2 καὶ δι' ἑτεροπυρηνικά μόρια σ=1.

Ἐπομένως ἔχομεν

$$f_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \quad (\text{VI.3})$$

$$E_r = RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_r}{\partial T} \right)_V = RT^2 \frac{d}{dT} \left[\ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right] = RT \quad (\text{VI.4})$$

καὶ

$$c_V(r) = \left(\frac{\partial E_r}{\partial T} \right)_V = R \quad (\text{VI.5})$$

Ἀπὸ κυματομηχανικῆς πλευρᾶς εἰς ὁμοιοπυρηνικά μόρια ἔχομεν καταστάσεις εἴτε μὲ ἀρτίας τιμὰς J εἴτε μὲ περιττὰς τιμὰς J ἀλλ' ὄχι ἀμφοτέρας, καὶ τοῦτο εἶναι ἰσοδύναμον μὲ τὴν εἰσαγωγὴν τοῦ ἀριθμοῦ συμμετρίας. Διὰ τὰ ἑτεροπυρηνικά μόρια ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς περιστροφῆς J δύναται νὰ λάβῃ τὰς τιμὰς J=0,1,2,3... ἐνῶ διὰ τὰ ὁμοιοπυρηνικά μόρια εἴτε τὰς τιμὰς J=0,2,4... (†† π-μορφὴ) εἴτε τὰς τιμὰς J=1,3,5... (†† ο-μορφὴ).

Γενικῶς ἐάν τὸ σπῖν τοῦ πυρῆνος ἐνὸς ὁμοιοπυρηνικοῦ διατομικοῦ μορίου, ὡς π.χ. τοῦ H₂, εἶναι I θὰ ἔχωμεν ὀρθο-καταστάσεις (††) μὲ στατιστικὸν βάρος

$$(I+1)(2I+1) = \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \left(2 \frac{1}{2} + 1 \right) = 3$$

καὶ παρα-καταστάσεις (†) μὲ στατιστικὸν βάρος

$$I(2I+1) = \frac{1}{2} \left(2 \frac{1}{2} + 1 \right) = 1$$

Ἄρα ὁ λόγος εἶναι

$$\frac{o-H_2}{\pi-H_2} = \frac{3}{1}$$

Δηλαδή τό κανονικόν H_2 εἶναι μίγμα 3 μερῶν $o-H_2$ καί 1 μέρους $\pi-H_2$. Κατά συνέπειαν

$$f_r(o-H_2) = (I+1)(2I+1) \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{\theta_r}{T}} \quad (VI.6)$$

καί

$$f_r(\pi-H_2) = I(2I+1) \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{\theta_r}{T}} \quad (VI.7)$$

$$f_r(H_2) = 1 \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{\theta_r}{T}} + 3 \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{\theta_r}{T}} \quad (VI.8)$$

Εἰς τήν περιοχὴν τῶν $50^\circ K$ (ἦτοι κάτωθεν τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας περιστροφῆς τοῦ μορίου H_2), τὰ μόρια τοῦ H_2 εὐρίσκονται πρακτικῶς εἰς τήν θεμελιώδη περιστροφικὴν στάθμην καί ἄρα $C_v(r)(o-H_2)$ καί $C_v(r)(\pi-H_2)$ θὰ εἶναι μηδέν, ἦτοι ἡ γραμμομοριακὴ θερμοχωρητικότης περιστροφῆς τοῦ κανονικοῦ ὑδρογόνου θὰ εἶναι μηδέν εἰς θερμοκρασίας κάτωθεν τῶν $50^\circ K$.

Μολονότι τό σύνθηες ὑδρογόνον εἶναι μίγμα 75% μορίων $o-H_2$ καί 25% μορίων $\pi-H_2$, δηλαδή ἀποτελεῖ τήν σύνθεσιν ἰσορροπίας τοῦ H_2 εἰς θερμοκρασίαν δωματίου καί ἀνωθεν αὐτῆς, ἐκ τῆς σχέσεως

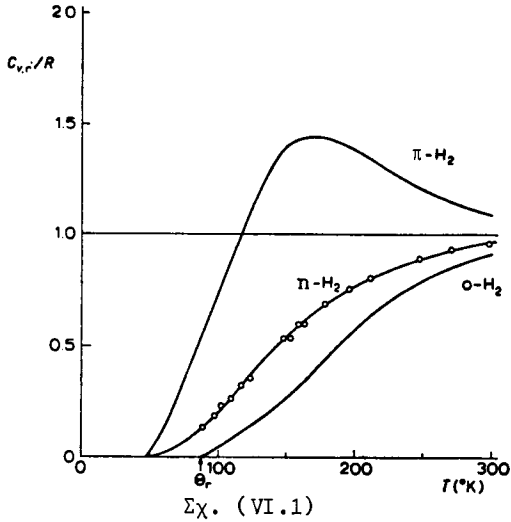
$$\frac{N(o-H_2)}{N(\pi-H_2)} = \frac{3 \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)}}{1 \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)}} \quad (VI.9)$$

προκύπτει ὅτι μέ ἐλάττωσιν τῆς θερμοκρασίας ἡ σύνθεσις ἰσορροπίας συνεχῶς ἐλαττοῦται ὡς πρὸς τό $o-H_2$ ἐν σχέσει πρὸς τήν σύνθεσιν εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν. Ὅσον ἡ θερμοκρασία προσεγγίζει τό ἀπόλυτον μηδέν, θὰ ἔχωμεν:

$$\frac{N(o-H_2)}{N(\pi-H_2)} \rightarrow 0 \quad (VI.10)$$

καθ' ὅσον ὅλα σχεδόν τὰ μόρια εὐρίσκονται εἰς τήν κατωτάτην περιστροφικὴν στάθμην ($J=0$) ἡ ὁποία ὡς ἐκ τούτου εἶναι παρακατάστασις. Ἄρα τό ἐν ἰσορροπία H_2 εἰς λίαν χαμηλᾶς θερμοκρασίας συνίσταται σχεδόν μόνον ἐκ μορίων $\pi-H_2$. Ἡ παρουσία καταλύτου, ὡς π.χ. ἐνεργοῦ ἀνθρακος, ἐπιταχύνει τήν μετατροπὴν. Ἐάν, μετὰ ταῦτα, ἀπομακρύνομεν τὸν καταλύτην καί

μετρήσωμεν τήν θερμοχωρητικότητα, θά λάβωμεν τήν θερμοχωρητικότητα τοῦ π-H₂ ὡς ἐμφαίνεται εἰς το σχ.(VI.1). Ἐκ τῆς ἐξ. (VI.9) προκύπτει ὅτι εἰς 20,4⁰K τό ἐν ἰσορροπία H₂ ἀποτελεῖται ἀπό 0,208% ο-H₂ καί 99,792% π-H₂.

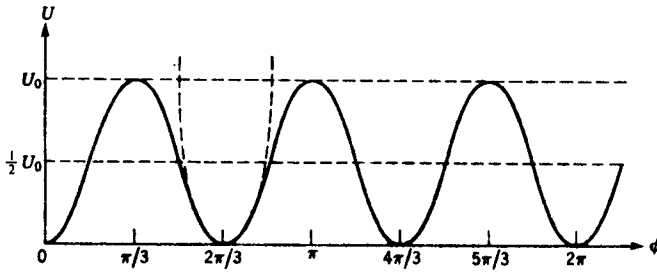


VI. 2. Ἐσωτερική περιστροφή

Ὡς ἐτονίσθη εἰς τήν δόνησιν τῶν μορίων, ἡ ἀνάλυσις τῶν 3N-5 ἢ 3N-6 δονητικῶν βαθμῶν ἐλευθερίας πολυατομικῶν μορίων εἶναι συχνά πολύπλοκος. Εἰς ἄλλας περιπτώσεις μία τῶν κινήσεων ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν σχετικήν περιστροφὴν δύο τμημάτων τοῦ μορίου περί τόν ἀπλοῦν δεσμόν ὃ ὁποῖος ἐνώνει τά τμήματα. Κλασσικόν παράδειγμα εἶναι τό αἰθάνιον τοῦ ὁποίου αἱ δύο μεθυλομάδες δύνανται νά περιστρέφονται περί τόν δεσμόν CH₃-CH₃. Ἡ εἰσαγωγή τοῦ ἀριθμοῦ συμμετρίας καί ἡ σύγκρισις μέ τά πειραματικά δεδομένα ὁδήγησαν εἰς τήν διατύπωσιν τῆς ἀπόψεως ὅτι ἡ ἐσωτερική περιστροφή παρεμποδίζεται ἀπό τήν ἀπώσιν τῶν περιστρεφόμενων ὁμάδων. Ἡ δυναμική ἐνέργεια μεταβάλλεται μέ τήν σχετικήν γωνίαν περιστροφῆς κατά τό σχῆμα (VI.2).

Ἡ δυναμική συνάρτησις διὰ τό αἰθάνιον ἀποδίδεται ἀπό τήν ἐξίσωσιν

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos 3\varphi) \quad (\text{VI.11})$$



Σχ. (VI.2)

Τό μέγιστον ὕψος τοῦ φράγματος U_0 δυσκόλως ὑπολογίζεται. Ἐφ' ὅσον μεταπτώσεις περιλαμβάνουσαι ἑσωτερικὴν περιστροφὴν σπανίως εἶναι ἐνεργοί εἰς τὴν περιοχὴν Raman ἢ τὴν ὑπέρυθρον, ἡ τιμὴ U_0 εὐρίσκεται μετὰ τὴν φασματοσκοπίαν μικροκυμάτων. Ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις περιστροφέως περί ὠρισμένον ἄξονα εἶναι

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 I_{red}}{h^2} (E-U) \psi = 0 \quad (VI.12)$$

ὅπου I_{red} ἡ ἀνηγμένη ροπή ἀδρανείας τῶν δύο ὁμάδων περί τόν ἄξονα περιστροφῆς. Ἡ δυναμικὴ συνάρτησις διὰ τὴν περιωρισμένην ἑσωτερικὴν περιστροφὴν εἶναι γενικῶς

$$U = \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos n\varphi) \quad (VI.13)$$

ὅπου n ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐλαχίστων εἰς τὴν δυναμικὴν συνάρτησις. Ἄρα ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις τοῦ περιστροφέως μετὰ τὸ ὡς ἄνω δυναμικόν εἶναι

$$\frac{\partial^2 \psi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 I_{red}}{h^2} \left[E - \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos n\varphi) \right] \psi = 0 \quad (VI.14)$$

θέτοντες $\frac{2x}{n} = \varphi$, $M(x) = \psi(\varphi)$
λαμβάνομεν

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + \frac{32\pi^2 I_{red}}{n^2 h^2} \left[E - \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos n\varphi) \right] M = 0 \quad (VI.15)$$

Ὅριζοντες τὰς ποσότητας

$$\alpha = \frac{32\pi^2 I_{red}}{n^2 h^2} \left(E - \frac{1}{2} U_0 \right) \quad (VI.15a)$$

καί

$$q = \frac{8\pi^2 I_{red} U_0}{n^2 h^2} \quad (VI.15a)$$

θά ἔχωμεν

$$\frac{\partial^2 M(x)}{\partial x^2} + (\alpha + 2q \cos 2x) M(x) = 0 \quad (VI.16)$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τήν διαφορικήν ἐξίσωσιν Mathieu. Ἡ ἐξίσωσις ἔχει λύσεις μόνον δι' ὠρισμένας τιμάς τῆς συναρτήσεως $M(x)$. Αὐταί μέ τās ἀντιστοίχους τιμάς $\alpha_1, \alpha_2 \dots$ δίδουν τās τιμάς E βάσει τῆς ἐξισώσεως (VI.15a).

Ἐάν θεωρήσωμεν τās ἐνεργειακάς στάθμας διὰ τās ὁποίας $E \ll U_0$, αἱ "περιστρεφόμεναι" ὁμάδες δέν περιστρέφονται ἀλλά ταλαντοῦνται περί τήν θέσιν ἐλαχίστης ἐνεργείας. Ἀπό τήν ἐξ. (VI.13) προκύπτει ὅτι ἡ δύναμις $F(\varphi)$ ἡ δρῶσα ἐπί τοῦ περιστροφέως εἰς γωνίαν φ ἀπό τήν θέσιν ἰσορροπίας εἶναι:

$$F(\varphi) = -\frac{\partial U}{\partial \varphi} = -\frac{nU_0 \sin n\varphi}{2} \quad (VI.17)$$

Διὰ μικράν ἀπομάκρυνσιν ἀπό τήν θέσιν ἰσορροπίας

$$\sin n\varphi \approx n\varphi$$

καί

$$F(\varphi) = -\frac{n^2 U_0 \varphi}{2} \quad (VI.18)$$

Ἀπό τήν γενικήν σχέσιν ζεύγους σωμάτων τό ὁποῖον ἐκτελεῖ ἄρμονικήν ταλάντωσιν περί ἄξονα μέ ροπάς I_1 καί I_2 ἔχωμεν

$$F(\varphi) = -k(\varphi)\varphi \quad (VI.19)$$

καί ἀντίστοιχον συχνότητα ταλαντώσεως

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(\varphi)}{I_{red}}} \quad (VI.20)$$

ὅπου

$$\frac{1}{I_{red}} = \frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} \quad (VI.21)$$

Ἄρα ἡ ἐξ. (VI.18) παριστᾶ ἄρμονικήν ταλάντωσιν μέ σταθεράν δυνάμεως

$$k(\varphi) = \frac{n^2 U_0}{2} \quad (VI.22)$$

καί συχνότητα

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n^2 U_0}{2I_{red}}} = \frac{n}{2\pi} \sqrt{\frac{U_0}{2I_{red}}} \quad (\text{VI.23})$$

‘Από τήν ἄλλην πλευράν, εἰς τήν περιοχὴν τῶν ὑψηλῶν ἐνεργειῶν εἶναι δυνατόν νά παραλείψωμεν τήν δυναμικὴν ἐνέργειαν U καί ἡ ἐξ. (VI.12) γράφεται

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 I_{red} E}{h^2} \psi = 0 \quad (\text{VI.24})$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ ἐξίσωσιν ἐλευθέρου περιστροφέως ἀνευ φράγματος δυναμικοῦ.

Εἰς θερμοκρασίας ἐπαρκῶς χαμηλάς, ὅτε $U_0 \gg kT$, τὸ δυναμικὸν τῆς μορφῆς τοῦ σχ. (VI.2) δίδει τυπικὴν ἁρμονικὴν ταλάντωσιν, ὡς φαίνεται διὰ τῆς ἐστιγμένης παραβολῆς. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐσωτερικὴ περιστροφή εἶναι ἀπλῶς μία ἄλλη ἰδιοταλάντωσις.

Εἰς ἐνδιαμέσουσ θερμοκρασίας αἱ ἐνεργειακαὶ στάθμαι κἀνωθεν τῆς U_0 ὁμοιάζουσ πρὸς τὰς δονητικὰς, ἀνωθεν δέ τῆς U_0 ὁμοιάζουσ πρὸς τὰς περιστροφικὰς στάθμας.

VI. 3. Ἡλεκτρονιακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ

Ἡ ἠλεκτρονιακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ f_e τῶν διατομικῶν μορίων δίδεται ὑπὸ τῆς ἰδίας σχέσεως

$$f_e = g_0 e^{-\epsilon_0/kT} + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + \dots = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (\text{VI.25})$$

Ἄλλὰ αἱ ἀποστάσεις τῶν ἠλεκτρονιακῶν σταθμῶν ἐνεργείας εἶναι συνήθως τόσοσ μεγάλαι ἐναντι τοῦ kT , ὥστε εἰς συνήθη θερμοκρασίαν μόνον ἡ θεμελιώδης στάθμη εἶναι κατειλημμένη. Ὡς ἐκ τούτου παραλείπονται ὅλοι οἱ ὅροι, ἐκτός τοῦ πρώτου, καί συνεπῶς

$$f_e = g_0 \quad (\text{VI.26})$$

Συνήθως $g_0=1$. Διὰ τὸ O_2 ἔχομεν $g_0=3$ (τριπλῆ κατάστασις), $f_e=3$, καί διὰ τὸ NO , $g_0=2, f_e=2$. Ἄλλὰ τοῦτο δέν ἔχει σημασίαν εἰς τήν θερμοχωρητικότητα διότι αἱ ἐνεργειακαὶ ἀποστά-

σεις είναι πολύ μεγάλοι εν σχέσει προς τό kT . Συνεπώς εις θερμοκρασίας κάτωθεν περίπου τών $2000^{\circ}K$ ή ήλεκτρονιακή συνεισφορά εις τήν θερμοχωρητικότητα είναι άμελητέα δι'όλα τά σταθερά διατομικά μόρια.

Εις τήν περίπτωσιν ατόμων καί μονατομικών αερίων ή δολική στροφομή, ή όποία καθορίζεται από κβαντικόν άριθμόν J , έμφανίζει έκφυλισμόν $2J+1$ καί ή ήλεκτρονιακή συνάρτησις καταμερισμού γράφεται

$$f_e = \sum_i (2J+1) e^{-\epsilon_i/kT} \quad (VI.27)$$

Διά τήν θεμελιώδη κατάστασιν $\epsilon_0=0$, καί $f_0=2J+1$. Ός κανών (όχι πολύ άκριβής) εάν $h\bar{v}_c/k$ τής πρώτης ήλεκτρονιακής στάθμης άνωθεν τής θεμελιώδους είναι μεγαλύτερον του $5T$, τότε ή συνεισφορά τής στάθμης αύτης εις τήν συνάρτησιν καταμερισμού δύναται νά παραληφθή, διότι $e^{-5}=0,0067$. Διά τό άτομικόν ύδρογόνον $J=\frac{1}{2}$ καί $2J+1=2$. Διά τήν πρώτην διηγευμένην κατάστασιν $h\bar{v}_c/k=1,18 \cdot 10^5$ καί συνεπώς άπαιτείται θερμοκρασία μερικών χιλιάδων βαθμών διά νά καταστή έμφανής ή συνεισφορά τής στάθμης αύτης εις τήν συνάρτησιν καταμερισμού. Έπομένως $f_0=2$. Διά τό άτομικόν χλώριον $J=3/2$ καί άρα $2J+1=4$. Διά τήν πρώτην διηγευμένην ήλεκτρονιακήν στάθμην $h\bar{v}_c/k=1268$ καί $J=\frac{1}{2}$, άρα $2J+1=2$. Η στάθμη αύτή συνεισφέρει εις τήν συνάρτησιν καταμερισμού εις θερμοκρασίας $250^{\circ}K$ καί άνω. Η f_0 συνεπώς γράφεται

$$f_e = 4+2e^{-1268/T}$$

Η ήλεκτρονιακή συνεισφορά εις τήν θερμοχωρητικότητα είναι $0,128R$ εις $300^{\circ}K$ καί $0,236R$ εις $500^{\circ}K$.

VI. 4. Όλική συμμετρία του μόριου

Διά τόν καθορισμόν τών έπιτρεπομένων σταθμών ενός μόριου μεγάλην σημασίαν έχουν αι συνθήκαι συμμετρίας τής όλικής κυματοσυναρτήσεως τήν όποιαν, ως έβδομεν, παραστήσαμεν κατά προσέγγισιν ως τό γινόμενον τεσσάρων κυματοσυναρτή-

σεων $\Psi_T = \Psi_t \Psi_r \Psi_u \Psi_e \Psi_s$. Ἡ ὀλική κυματοσυνάρτησις πρέπει νά εἶναι συμμετρική ἢ ἀντισυμμετρική ὡς πρὸς τήν ἐναλλαγὴν τῶν συντεταγμένων τῶν ὁμοίων πυρήνων τοῦ μορίου, ἀναλόγως τῆς στατιστικῆς τὴν ὁποίαν ἀκολουθοῦν (BE ἢ FD ἀντιστοίχως).

Δηλαδή ἡ Ψ_T θά εἶναι συμμετρική $(\Psi_T)_s$ ἐάν τὸ σπῖν τοῦ πυρήνος εἶναι μηδέν ἢ ἀκέραιον καὶ ἀντισυμμετρική $(\Psi_T)_a$ ἐάν τὸ σπῖν τοῦ πυρήνος εἶναι ἡμιπεριττόν. Διὰ τὸ H_2 ἔχομεν $I = 1/2$, διὰ τὸ $D_2 = 1$ κλπ.

Ἐστὼ ἓν ὁμοιοπυρηνικὸν διατομικὸν μόριον μέ σπῖν πυρήνος I . Λόγω τῆς κβαντώσεως κατευθύνσεως θά ἔχωμεν δι' ἕνα-στον πυρήνα $2I+1$ τιμάς καὶ ἐπομένως $(2I+1)^2$ καταστάσεις σπῖν διὰ τὸ μόριον. Ἐπὶ παραδείγματι διὰ τὸ μόριον τοῦ H_2 ἔχομεν 4 συναρτήσεις τοῦ σπῖν,

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \alpha(1)\alpha(2) \\ \psi_2 &= \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \\ \psi_3 &= \beta(1)\beta(2) \\ \psi_4 &= \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} (s) \\ (a) \end{array} \quad (VI.28)$$

ὅπου τὸ σύμβολον α ἀντιστοιχεῖ εἰς $M_1 = \frac{1}{2}$ καὶ τὸ σύμβολον β εἰς $M_1 = -\frac{1}{2}$. Ἐξ αὐτῶν αἱ 3 συναρτήσεις (s) τῆς ἐξιώσεως εἶναι συμμετρικαί (ο- H_2) ὡς πρὸς τήν ἐναλλαγὴν τῶν πυρήνων (1) καὶ (2), ἐνῶ ἡ συνάρτησις (a) εἶναι ἀντισυμμετρική (π- H_2).

Τὸ ὀλικὸν σπῖν S ὁμοιοπυρηνικοῦ διατομικοῦ μορίου δύναται νά λάβῃ γενικῶς τὰς τιμάς

$$S = 2I, 2I-1, 2I-2, \dots, 1 \text{ ἢ } 0$$

Αἱ συναρτήσεις τοῦ σπῖν εἶναι συμμετρικαί ὡς πρὸς τήν ἐναλλαγὴν τῶν πυρήνων ὅταν τὸ ὀλικὸν σπῖν λαμβάνει τιμάς

$$S = 2I, 2I-2, 2I-4, \dots \quad (VI.29)$$

καὶ ἀντισυμμετρικαί εἶναι ἐκεῖναι διὰ τὰς ὁποίας τὸ ὀλικὸν σπῖν λαμβάνει τὰς τιμάς

$$S = 2I-1, 2I-3, 2I-5, \dots \quad (VI.30)$$

Ο λόγος τών δύο είναι

$$R = \frac{[2(2I)+1] + [2(2I-2)+1] + \dots}{[2(2I-1)+1] + [2(2I-3)+1] + \dots}$$

καί ὁ ὁποῖος δι'οιανδήποτε τιμὴν τοῦ I δίδει

$$R = \frac{I+1}{I} \quad (\text{VI.31})$$

Ἐξετάζοντες τὴν $\psi_T = \psi_t \psi_e \psi_r \psi_s$ παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ψ_t δέν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς συντεταγμένας τῶν ὁμοίων μορίων. Ἡ ψ_e διὰ τὰ πλεῖστα διατομικά μόρια, ὡς π.χ. H_2 , D_2 κλπ, μέ ἐξαιρέσειν τό O_2 κλπ, εἰς τὴν βασικὴν κατάστασιν εἶναι ὁμοίως συμμετρικὴ. Ἡ ψ_e εἶναι συμμετρικὴ ἐάν τό μόριον εἶναι εἰς τὴν κατάστασιν Σ_g^+ ἢ Σ_u^- καί ἀντισυμμετρικὴ ἐάν τό μόριον εἶναι εἰς Σ_u^+ ἢ Σ_g^- κατάστασιν. Εἶναι σαφές ὅτι καταστάσεις εἰς τὴν διαμόρφωσιν τῶν ὁποίων συμβάλλουν μόνον σ-ἠλεκτρόνια εἶναι καταστάσεις Σ^+ . Καταστάσεις Σ^- , δηλαδή ἀντισυμμετρικαί ὡς πρὸς τυχόν ἐπίπεδον διερχόμενον δι'ἀμφοτέρων τῶν πυρήνων, δύνανται νά προκύψουν ἐξ ἀπεικονίσεων αἱ ὁποῖαι περιέχουν π ἢ δ ἠλεκτρόνια. Ἡ θεμελιώδης κατάστασις τοῦ N_2 ἢ ὁποία ἀπαρτίζεται ἀπὸ συμπληρωμένα τροχιακά εἶναι εἰς κατάστασιν ${}^1\Sigma_g^+$. Ἡ θεμελιώδης κατάστασις τοῦ O_2 λόγω τῶν δύο ἐπί πλέον ἠλεκτρονίων, ἕκαστον τῶν ὁποίων τοποθετεῖται ἐπὶ τῶν δύο ἐκφυλισμένων τροχιακῶν (κανῶν τοῦ Hund) ὥστε νά λάβουν σπίν παράλληλα ($S=1$), εἶναι ${}^3\Sigma_g^-$ καί ἄρα ψ_e εἶναι ἀντισυμμετρικὴ. Ἡ θεμελιώδης κατάστασις τῶν πλείστων σταθερῶν ὁμοιοπυρηνικῶν καί ἰσοπυρηνικῶν διατομικῶν μορίων εἶναι ἢ ${}^1\Sigma_g^+$, ἥτοι ἡ ψ_e εἶναι συμμετρικὴ. Εἰς τὰ διατομικά μόρια ἡ δονητικὴ κυματοσυνάρτησις ψ_r εἶναι πάντοτε συμμετρικὴ, καθ' ὅσον ἡ μόνη μεταβλητὴ, ἢ ὁποία εἶναι ἡ διαπυρηνικὴ ἀπόστασις $r-r_e$ τοῦ μορίου, δέν ἐπηρεάζεται ἀπὸ οἰανδήποτε συμμετρικὴν διεργασίαν. Δηλαδή ἡ δόνησις τοῦ διατομικοῦ μορίου συνίσταται εἰς κινήσεις τῶν δύο πυρήνων τοῦ μορίου κατὰ μῆκος τοῦ ἄξονος αὐτοῦ, καί ὡς ἐκ τούτου ἡ ψ_r εἶναι πάντοτε συμμετρικὴ, ἀνεξαρτήτως τοῦ δονητικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ. Τοῦτο ὁμῶς δέν ἰσχύει κατ'ἀνάγκην διὰ τὰς δονήσεις πολυπλόκων μορίων. Συνεπῶς, εἰς ὁμοιοπυρηνικά καί ἰσοπυρηνικά διατομι-

κά μόρια (είς τήν θεμελιώδη κατάστασιν) μέ συμμετρικήν κυματοσυνάρτησιν ψ_e τό γινόμενον τῶν κυματοσυναρτήσεων $\psi_r \psi_e \psi_s$ εἶναι συμμετρική συνάρτησις καί ἡ συμμετρία τῆς ὀλικῆς κυματοσυναρτήσεως καθορίζεται εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν μόνον ἀπό τούς δύο παράγοντας ψ_r καί ψ_s .

Αἱ κυματοσυναρτήσεις περιστροφῆς ψ_r μέ ἄρτίας τιμάς J , δηλαδή $J=0, 2, 4, \dots$ εἶναι συμμετρικαί καί μέ περιττάς τιμάς $J=1, 3, 5, \dots$ εἶναι ἀντισυμμετρικαί.

Ἐπί παραδείγματι θεωρήσωμεν τό μόριον τοῦ ὕδρογόνου. Τοῦτο εὐρίσκεται εἰς τήν $^1\Sigma_g^+$ θεμελιώδη κατάστασιν. Ἡ ὀλική κυματοσυνάρτησις αὐτοῦ εἶναι ἀντισυμμετρική καθ' ὄσον οἱ πυρῆνες αὐτοῦ ἔχουν σπίν $I = \frac{1}{2}$. Ἐφ' ὅσον ἡ συμμετρία τῆς ψ_T καθορίζεται μόνον ἀπό τούς δύο τελευταίους παράγοντας, ἦτοι τάς ψ_r καί ψ_s , τοῦτο συνεπάγεται ὅτι ἐάν ὁ κβαντικός ἀριθμός περιστροφῆς J τοῦ μορίου H_2 εἶναι ἄρτιος, διά νά εἶναι ἡ ψ_T ἀντισυμμετρική πρέπει ἡ ψ_s νά εἶναι ἀντισυμμετρική,

$$\psi_T^a = \psi_r^s \psi_e^s \psi_r^s \psi_s^a$$

Ἐάν J εἶναι περιττός ἀριθμός, τότε ἡ ψ_s πρέπει νά εἶναι συμμετρική, ἦτοι

$$\psi_T^a = \psi_r^s \psi_e^s \psi_r^a \psi_s^s$$

Συνεπῶς συμπεραίνομεν ὅτι αἱ στάθμαι περιστροφῆς τοῦ μορίου H_2 μέ J =περιττόν (1, 3, 5, ...) συνδέονται μέ συμμετρικάς πυρηνικάς καταστάσεις ἦτοι μέ ὀρθο-καταστάσεις καί ὅτι αἱ στάθμαι περιστροφῆς μέ J =ἄρτιον (0, 2, 4, 6, ...) συνδέονται μέ ἀντισυμμετρικάς πυρηνικάς καταστάσεις ἦτοι μέ παρα-καταστάσεις, πιν. (VI.1).

	Συμμετρία	Στατ. βάρος
$J=5$ — ὀρθο	$\psi_r \times \psi_s$	
	ἀντισυμκ.συμ	$7 \times 3 = 33$
$J=4$ — παρα	συμ κ.αντισυμ	$9 \times 1 = 9$
$J=3$ — ὀρθο	ἀντισυμκ.συμ	$7 \times 3 = 21$
	παρα	
$J=2$ — παρα	συμ κ.αντισυμ	$5 \times 1 = 5$
$J=1$ — ὀρθο	ἀντισυμκ.συμ	$3 \times 3 = 9$
$J=0$ — παρα	συμ κ.αντισυμ	$1 \times 1 = 1$

Τό μόριον D_2 εἶναι εἰς τήν ${}^1\Sigma_g^+$ θεμελιώδη κατάστασιν ἀλλ' ἕκαστος πυρήν ἔχει σπίν $I=1$. Ἐπομένως ἡ ψ_T εἶναι συμμετρική. Ἡ ψ_e εἶναι συμμετρική.

Ἄρα

$$\psi_T^s = \psi_U^s \psi_e^s \psi_r^s \psi_s^s$$

καί

$$\psi_T^s = \psi_U^s \psi_e^s \psi_r^a \psi_s^a$$

Διά $J=ἄρτιον (0, 2, 4, \dots)$ θά ἔχωμεν τό $o-D_2$. Τό $\pi-D_2$ θά συνδέεται μέ τάς καταστάσεις περιστροφῆς μέ περιττόν $J=(1, 3, 5, \dots)$. Ἡ σχέσις μεταξύ $o-D_2$ καί $\pi-D_2$ εἶναι $2:1$, $R=(I+1)/I=2/1$. Τό αὐτό παρατηροῦμεν διά τό ὁμοιοπυρηνικόν μόριον ${}^{14}N_2$.

Τό ${}^{16}O_2$ εὐρίσκεται εἰς τήν θεμελιώδη ἠλεκτρονιακῆν κατάστασιν ${}^3\Sigma_g^-$ καί τοῦτο σημαίνει ὅτι ψ_e εἶναι ἀντισυμμετρική. Ἐφ' ὅσον τό σπίν τοῦ πυρήνος εἶναι μηδέν, ἤτοι $I=S=0$, θά ἔχωμεν ψ_s^s . Ἡ ψ_T πρέπει νά εἶναι συμμετρική καί τοῦτο δύναται νά γίνη, μόνον ἐάν ψ_r εἶναι ἀντισυμμετρική, ἤτοι

$$\psi_T^s = \psi_U^s \psi_e^a \psi_r^a \psi_s^s$$

Ἄρα ὅλα τά μόρια τοῦ ὀξυγόνου (${}^{16}O_2$) τῆς θεμελιώδους καταστάσεως εἶναι εἰς περιστροφικᾶς στάθμης μέ $J=$ περιττόν. Εἰς τό φάσμα περιστροφῆς τοῦ ${}^{16}O_2$ θά ἔλλείπουν περιστροφικαί στάθμαι μέ ἄρτίας τιμάς J . Συνεπῶς ἡ f_r τοῦ O_2 γράφεται

$$f_r = \sum_{J=1, 3, 5, \dots} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T} = \frac{1}{2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T}$$

καί ἐπομένως ἡ f_r τοῦ ${}^{16}O_2$ καθίσταται

$$f_r = \frac{8\pi^2 I k T}{2h^2}$$

ἡ ὁποία συμπίπτει μέ τήν κλασσικήν τιμήν.

VI. 5. Ἐντροπία καί ὁ τρίτος θερμοδυναμικός νόμος

Κατά τόν τρίτον νόμον ἡ ἐντροπία τῶν τελείων κρυστάλλων εἰς 0^0K εἶναι μηδέν, ἤτοι $S_0=0$. Τοῦτο εὐρίσκεται ἐν συμφωνία μέ τήν σχέσιν Boltzmann $S=k \ln W_{\max}$. Εἰς 0^0K ὅλα τά σω-

μάτια τῶν τελείων κρυστάλλων εὐρίσκονται εἰς τὴν κατωτάτην ἐνεργειακὴν στάθμην. Ἐφ' ὅσον ἡ στάθμη αὐτὴ εἶναι ἀπλῆ, θὰ ἔχωμεν

$$W_{\max} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} = \frac{N!}{N!0!\dots0!} = 1$$

καὶ ἄρα

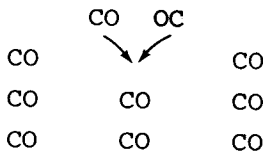
$$S_0 = k \ln W_{\max} = k \ln 1 = 0 \quad (\text{VI.32})$$

Ἐπίσης εἶδομεν, ἐξ. (V. 45), ὅτι διὰ $T \rightarrow 0$ $Q \rightarrow \Omega_0 e^{-\beta E_0}$ καὶ συνεπῶς

$$S \rightarrow k [(\ln \Omega_0 - \beta E_0) + \beta E_0] = k \ln \Omega_0$$

Εἰς τὸν τέλειον κρυστάλλον εἰς 0°K $\Omega_0=1$ καὶ ἐπομένως ἡ S εἰς 0°K καθίσταται μηδενικὴ.

Ἐν τούτοις εὐρέθη ὅτι ἡ ἔντροπία πολλῶν καθαρῶν κρυσταλλικῶν οὐσιῶν, ὡς π.χ. CO , NO , N_2O , H_2 , D_2 , κλπ εἰς 0°K εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός. Μία δυνατὴ ἐξήγησις εἶναι ὅτι ἡ τοποθέτησις τῶν μορίων, π.χ. CO , εἰς τὸ πλέγμα εἶναι τῆς μορφῆς



Ἄντι λοιπόν νά ἔχωμεν προσανατολισμὸν εἰς τὸ πλέγμα κατὰ μίαν διεύθυνσιν, ἔχομεν δύο ἐξ ἴσου δυνατοὺς προσανατολισμούς καὶ συνεπῶς ἀντὶ $S_0=0$ (εἰς 0°K) ἔχομεν $R \ln 2 =$

$$= 1,38 \frac{\text{cal}}{\text{mole}^\circ\text{K}}$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τὴν ἔντροπία μίξεως. Διὰ

τὸν ὑπολογισμὸν αὐτῆς θεωροῦμεν, γενικῶς, μίγμα δύο εἰδῶν μορίων A καὶ B . Ἐστω $N_A + N_B = N$.

Ἄρα

$$W = \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

καὶ

$$S = k \ln W = k (\ln N! - \ln N_A! - \ln N_B!)$$

Χρησιμοποιούντες τήν προσεγγιστικήν σχέσιν Stirling θά έχω-
μεν

$$S = -kN(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (\text{VI.33})$$

καί κατά mole $S_m = -R \sum_j x_j \ln x_j$ (VI.34)

Διά δύο είδη μορίων

$$S_m = R \ln 2 = 1,38 \frac{\text{cal}}{\text{mole}^\circ \text{K}}$$

Τό NO είς στερεάν φάσιν ὑπάρχει ὡς διμερές N_2O_2 μέ δύο μορ-
φάς



Συνεπῶς εὐρίσκομεν

$$S_m = k \ln 2^{N/2} = \frac{1}{2} R \ln 2$$

Ἐτέρα πηγή ἔντροπίας μίξεως εἰς 0°K προκύπτει ἀπό τήν ἰσο-
τοπικήν σύνθεσιν τῶν στοιχείων. Ἡ ἐπίδρασις αὐτή δύναται
συνήθως νά παραμεληθῇ ἐφ' ὅσον εἰς μίαν διεργασίαν δέν μετα-
βάλλεται ἡ ἰσοτοπική σύνθεσις.

Ἡ ἀπόκλισις τοῦ H_2 (ὡς καί τοῦ D_2) ὀφείλεται εἰς ἄλ-
λην αἰτίαν. Τό κανονικόν ὑδρογόνον συνίσταται ἀπό τέσσαρα
διακρινόμενα μοριακά "εἶδη". Τρία ἐξ αὐτῶν ἔχουν συμμετρικά κυ-
ματοσυναρτήσεις τοῦ σπίν τοῦ πυρῆνος καί συνιστοῦν τό $o\text{-}H_2$.
Τό τέταρτον εἶδος ἔχει ἀντισυμμετρικήν κυματοσυναρτήσιν τοῦ
σπίν τοῦ πυρῆνος καί ἀποτελεῖ τό $p\text{-}H_2$. Ἐκαστον εἶδος ἔχει
γραμμομοριακόν κλάσμα $x_i = \frac{1}{4}$.

Ἐπομένως ἔχομεν

$$S_r = \frac{3}{4} R \left[\ln f_r^{(o)} + T \left(-\frac{d \ln f_r^{(o)}}{dT} \right) \right] + \frac{1}{4} R \left[\ln f_r^{(n)} + T \left(-\frac{d \ln f_r^{(n)}}{dT} \right) \right] \quad (\text{VI.35})$$

όπου αι συναρτήσεις καταμερισμού $f_r^{(0)}$ και $f_r^{(n)}$ δίδονται υπό τών έξ. (VI.6), (VI.7). Ο προσδιορισμός της S_r εις 298°K και πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαιρας δίδει 3,13 cal/mole°K. Ἡ μεταφορική και δονητική έντροπία συνεισφέρουν 28,09 cal/mole°K, και ἄρα ἡ γραμμομοριακή (πρακτική) έντροπία εἶναι 31,22cal/mole°K. Εἰς τήν τιμήν αὐτήν πρέπει νά προστεθῆ και ἡ έντροπία μίξεως ὑπολογιζομένη ἐκ τῆς έξ. (VI.34).

$$S_m = -R \sum_{i=1}^4 x_i \ln x_i \quad \text{μέ} \quad x_i = \frac{1}{4}$$

εἴτε ἐκ τῆς $S_m = R \ln(2I_1+1)(2I_2+1)$ μέ $I_1=I_2=\frac{1}{2}$ ἡ ὁποία δίδει $S_m = R \ln 4 = 2,75$ cal/mole°K. Ἐπομένως ἡ στατιστική γραμμομοριακή έντροπία υπό τὰς ἀνωτέρω συνθήκας εἶναι $S_r = 31,22 + 2,75 = 33,97$ cal/mole°K. Ἡ πειραματική έντροπία υπό τὰς αὐτὰς συνθήκας εὐρέθη ὅτι εἶναι 29,64 cal/mole°K, ἥτοι ἔχομεν μίαν διαφοράν 4,33 cal/mole°K. Εἰς θερμοκρασίας κάτωθεν τοῦ σημείου πήξεως τό κανονικόν ὕδρογόνον συνίσταται ἀπό στερεόν διάλυμα π-H₂ και ο-H₂ υπό τήν ἀναλογίαν 1:3. Ἐφ' ὅσον ἡ κατωτάτη τιμή τοῦ J τοῦ ο-H₂ εἶναι J=1 ἔχομεν 2J+1=3 περιστροφικές καταστάσεις τῆς αὐτῆς πρακτικῶς ἐνεργείας. Πέραν αὐτοῦ, ἐφ' ὅσον ἔχομεν 3 εἴδη ο-H₂ και ἕκαστον εἶδος δύναται νά εὐρίσκεται εἰς μίαν τῶν τριῶν περιστροφικῶν καταστάσεων, στατιστικῶς ὑπάρχουν ἐννέα εἴδη ὀρθο-μορίων τῆς αὐτῆς πιθανότητος· μέ ἄλλους λόγους 9 κυματοσυναρτήσεις ἀντιστοιχοῦν εἰς τό ο-H₂. Ἐπειδή ὅλα αὐτά τά εἴδη συνιστοῦν τά 3/4 τοῦ ὀλικοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων, ἕκαστον εἶδος ο-H₂ συνιστᾶ τό 1/12 τοῦ ὀλικοῦ ἀριθμοῦ αὐτῶν. Ἐφ' ὅσον τό π-H₂ τό ὁποῖον ἀποτελεῖ τό 1/4 τοῦ ὀλικοῦ ἔχει J=0, ὑπάρχει μία μόνον περιστροφική κατάσταση τοῦ π-H₂, δηλαδή ἔχει μίαν κυματοσυνάρτησιν περιστροφῆς ἀντιστοιχοῦσαν εἰς μίαν ἀντισυμμετρικήν κυματοσυνάρτησιν τοῦ σπίν. Ἐπομένως ἡ γραμμομοριακή έντροπία μίξεως τοῦ στερεοῦ H₂ εἶναι

$$\begin{aligned} S_m &= -R \left[9 \cdot \frac{1}{12} \ln \frac{1}{12} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right] \\ &= R \ln 4 + \frac{3}{4} R \ln 3 = 4,39 \frac{\text{cal}}{\text{mole}^\circ\text{K}} \end{aligned}$$

Άρα αναμένεται ότι η στατιστική γραμμομοριακή έντροπία του κανονικού υδρογόνου εις 298,15°K και πίεσιν 1 άτμ. θα είναι 33,97-4,39=29,58 cal/mole°K. Η τιμή αυτή συγκρινομένη προς την πειραματικήν, υπό τας ώς άνω συνθήκας, 29,64 cal/mole°K ευρίσκεται εις έξαιρετικήν συμφωνίαν.

Εις τό D₂ έχομεν έννέα είδη διακρινόμενα ώς προς τας κυματοσυναρτήσεις σπίν και 6 έξ αύτών, αι όποϊαι έχουν J=0 και συμμετρικήν κυματοσυνάρτησιν άντιστοιχοϋν εις τό ο-D₂. Τά άλλα 3, τά όποϊα έχουν J=1 και άντισυμμετρικήν κυματοσυνάρτησιν, άντιστοιχοϋν εις τό π-D₂.

Άρα η συνάρτησις καταμερισμοϋ τοϋ έν ίσορροπία D₂ ει-
ναι

$$f_r = 6f_r^{(0)} + 3f_r^{(n)}$$

$$= 6 \sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1)e^{-J(J+1)\theta_r/T} + 3 \sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1)e^{-J(J+1)\theta_r/T} \quad (\text{VI.36})$$

Επίσης

$$S_r = \frac{6R}{9} \left[\ln f_r^{(0)} + T \left(-\frac{d \ln f_r^{(0)}}{dT} \right) \right]$$

$$= \frac{3R}{9} \left[\ln f_r^{(n)} + T \left(-\frac{d \ln f_r^{(n)}}{dT} \right) \right] \quad (\text{VI.37})$$

Ο ύπολογισμός δίδει S_r = 4,20 cal/mole°K. Ο ύπολογισμός τής μεταφορικής και δονητικής έντροπίας, εις 298,15°K και πίεσιν 1 άτμ., δίδει 30,16 cal/mole°K. Άρα η πρακτική έντροπία ει-
ναι 34,36 cal/mole°K. Η έντροπία μίξεως δίδει Rln9=4,39 cal/mole°K και συνέπώς η γραμμομοριακή έντροπία υπό τας συν-
θήκας αύτάς είναι 38,83 cal/mole°K. Η γραμμομοριακή έν-
τροπία μίξεως τών διαφόρων ειδών τοϋ στερεοϋ D₂ είναι

$$S_m = -R \left[6 \cdot \frac{2}{18} \ln \frac{2}{18} + 9 \cdot \frac{1}{27} \ln \frac{1}{27} \right] = R \left[\ln 9 + \frac{1}{3} \ln 3 \right] = 5,09 \frac{\text{cal}}{\text{mole}^\circ\text{K}}$$

Η πειραματική τιμή τής γραμμομοριακής έντροπίας υπό τας ά-
νωτέρω συνθήκας είναι 33,65 cal/mole°K. Επομένως η ύπολο-
γιζομένη γραμμομοριακή έντροπία τοϋ κανονικοϋ D₂, 38,83-5,09=
=33,74 cal/mole°K ευρίσκεται εις έξαιρετικήν συμφωνίαν με
την πειραματικήν τοιαύτην.