

VII. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

VII. 1. Σταθερά ισορροπίας διά τών συναρτήσεων καταμερισμού

Μία χημική αντίδρασις αποδίδεται γενικῶς ἀπό τήν ἔξ.
(1.16)

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

Εἰς τήν ἰσορροπίαν ἰσχύει

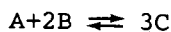
$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

εἴτε

$$\Delta G = 0$$

(VII.1)

Διά τήν αντίδρασιν εἰς ἰδανικήν ἀέριον φάσιν



ἡ συνθήκη ἰσορροπίας ἀπαιτεῖ

$$\mu_A + 2\mu_B = 3\mu_C \quad (\text{VII.2})$$

εἴτε

$$\ln \left(\frac{f_A}{N_A} \right) + 2 \ln \left(\frac{f_B}{N_B} \right) = \ln \left(\frac{f_C}{N_C} \right)^3 \quad (\text{VII.3})$$

Ἐξ αὐτῆς λαμβάνομεν

$$K_N (V, T) \equiv \frac{N_C^3}{N_A N_B^2} = \frac{f_C^3}{f_A f_B^2} \quad (\text{VII.4})$$

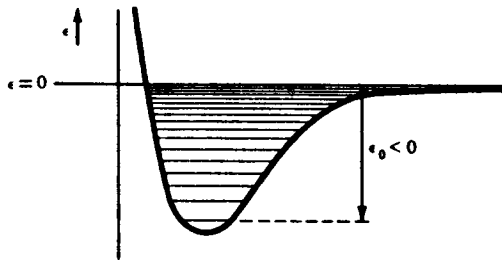
Διαιρούντες αριθμητήν καί παρονομαστήν εις άμφοτέρας τας πλευράς τής έξιώςσεως διά V^3 λαμβάνομεν

$$K_c \equiv \frac{C_c^3}{C_A C_B^2} = \frac{(f_c/V)^3}{(f_A/V)(f_B/V)^2} \quad (\text{VII.5})$$

καί γενικῶς

$$K_c(T) = \prod_i c_i^{v_i} = \prod_i (f_i/V)^{v_i} \quad (\text{VII.6})$$

Ἡ σταθερά ίσορροπίας ὑπολογίζεται από τήν έλευθέραν ένθαλπίαν τῶν συστατικῶν τής αντίδράσεως (άντιδρώντων καί προϊόντων) εις τήν κατάστασιν άναφορᾶς αὐτῶν. Βεβαίως, κατά τόν ὑπολογισμόν τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ, πρέπει νά γίνη μία έπιλογή τοῦ μηδενός τής ένεργείας δι' ὅλα τά συστατικά τοῦ συστήματος. Ἡ συνήθης έπιλογή εἶναι νά θέσωμεν μηδενικήν ένέργειαν εις τά άντιδρώντα καί προϊόντα όταν αὐτά ἔχουν διασπασθῆ εις άτομα εις άπειρον μεταξύ των άπόστασιν καί δέν ἔχουν κινητικὴν ένέργειαν (SSA, stationary separated atoms) Σχ. (VII.1)



Σχ. (VII.1)

Εἶναι σαφές ὅτι εις μίαν τοιαύτην έπιλογήν αἱ σταθεραί άπεικονίσεις τῶν ατόμων εις τά μόρια θά ἔχουν άρνητικὴν ένέργειαν έν σχέσει πρὸς τό μηδέν. Ἐφ' ὅσον ὅμως αἱ ένέργειαί τῶν κβαντικῶν καταστάσεων μετροῦνται από εκείνην τής θεμελιώδους καταστάσεως τοῦ συστήματος πρέπει νά εἰσαχθῆ εις παράγων διορθώσεως τής έννεργείας.

Δηλαδή ἔχομεν

$$f = f' e^{-\epsilon_0/kT} \quad (\text{VII.7})$$

ὅπου εις τήν συνάρτησιν καταμερισμοῦ f' αἱ ένέργειαί μετροῦν-

ται από την κατωτέρα ενεργειακήν στάθμην. Διά τὸ διατομικόν μόριον τὸ ϵ_0 εἶναι ἡ ἐνέργεια διασπάσεως αὐτοῦ εἰς 0°K . Λόγω τῆς μετατοπίσεως τοῦ μηδενός τῆς ἐνεργείας εἰς τὴν κατάστασιν SSA ἔχομεν ἓνα νέον προσθετικόν ὄρον εἰς τὰς καταστατικὰς συναρτήσεις, ἐκτός τῆς S καὶ θερμοχωρητικότητος αἱ ὁποῖαι εἶναι ἀνεξάρτητοι τοῦ μηδενός τῆς ἐνεργείας.

Ἡ μοριακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ, κατὰ ταῦτα, εἶναι :

$$f = f_t' f_r' f_v' f_e' e^{-\epsilon_0/kT} \quad (\text{VII.8})$$

Παραλείποντες τὸν τόνον διὰ λόγους ἀπλότητος δυνάμεθα νὰ γράψωμεν διὰ ἰδανικόν ἀέριον N ὁμοίων μορίων

$$Q = \frac{1}{N!} (f_t)^N f_r^N f_v^N f_e^N e^{-\beta\epsilon_0} \quad (\text{VII.9})$$

καὶ κατὰ γραμμομόριον

$$\begin{aligned} F &= -RT \ln \left(\frac{fe}{N} \right) \\ F+PV &= G = \mu = -RT \ln \left(\frac{f}{N} \right) \\ S &= R \ln \left(\frac{fe}{N} \right) + \frac{E}{T} \end{aligned} \quad (\text{VII.10})$$

Ἄρα διὰ τὸ ἰδανικόν μονατομικόν ἀέριον ἔχομεν $f=f_t e^{-\beta\epsilon_0}$

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2} RT + E_0 \\ S &= \frac{5}{2} R + R \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V}{N} \right] \\ F &= -RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V}{N} \right] - RT + E_0 \\ \mu &= -RT \ln \left(\frac{f}{N} \right) = -RT \ln \left(\frac{f_t}{N} \right) + E_0 \end{aligned} \quad (\text{VII.11})$$

Ἡ σταθερά E_0 ἀπουσιάζουσα εἰς τὴν ἐκφρασιν τῆς ἐντροπίας, ἐπανεμφανίζεται εἰς τὰς συναρτήσεις F , G .

Γνωρίζομεν ἤδη ὅτι ἡ μοριακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας ἰδανικοῦ ἀερίου εἶναι

$$f_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{RT}{P}$$

Είς τήν κατάστασιν αναφορᾶς, $P=1$ ἄτμ.,

$$f^0 \equiv [f_t f_i]_{std} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} RT f_i \quad (\text{VII.12})$$

ὅπου f_i ἀναφέρεται εἰς ἐσωτερικούς βαθμούς ἐλευθερίας. Πρέπει νά σημειωθῇ ὅτι τό k ἐκφράζεται εἰς $\text{erg/mole}^\circ\text{K}$ ἐνῶ τό R εἰς $\text{cm}^3\text{atm/mole}^\circ\text{K}$. Ἐκ τῶν προηγουμένων ἐξισώσεων ἔχομεν

$$\begin{aligned} \mu &= -RT \ln \frac{f}{N} \\ &= -RT \ln \left[\left(\frac{f^0}{N} \right) e^{-\beta \epsilon_0^0} \right] + RT \ln P \end{aligned} \quad (\text{VII.13})$$

εἴτε

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P \quad (\text{VII.14})$$

Καταλήγομεν συνεπῶς εἰς τήν στατιστικὴν ἐκφρασιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ εἰς τήν κατάστασιν αναφορᾶς

$$\mu^0 = -RT \ln \left[\left(\frac{f^0}{N} \right) e^{-\beta \epsilon_0^0} \right] \quad (\text{VII.15})$$

Ἄρα ἔχομεν

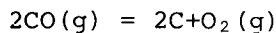
$$\Delta G^0 = \sum_j \nu_j \mu_j^0 = -RT \ln \prod_j \left[\left(\frac{f_j^0}{N} \right)^{\nu_j} e^{-\beta \nu_j \epsilon_{0j}^0} \right] \quad (\text{VII.16})$$

Ἐάν $\sum_j \nu_j N \epsilon_{0j}^0 = \Delta E_0^0$, ἔπεται ὅτι εἰς τήν κατάστασιν αναφορᾶς

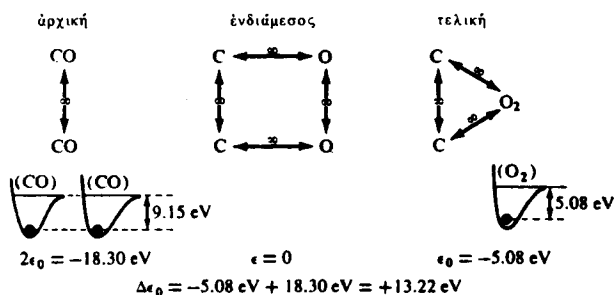
$$\Delta G^0 = -RT \ln \prod_j \left[\left(\frac{f_j^0}{N} \right)^{\nu_j} \right] + \Delta E_0^0 \quad (\text{VII.17})$$

ὅπου ΔE_0^0 εἶναι ἡ γραμμομοριακὴ θερμότης ἀντιδράσεως εἰς τό ἀπόλυτον μηδέν, μέ τήν προϋπόθεσιν ὅτι ὅλα τά μοριακά εἶδη ἐμετρήθησαν ὡς πρὸς κοινήν ἐνεργειακὴν στάθμην αναφορᾶς.

Ἐστω π.χ. ἡ ἀντίδρασις



Ἡ ἐνεργειακὴ κατάστασις εἰς τό ἀπόλυτον μηδέν, πρὸ καί μετὰ τήν ἀντίδρασιν ἐμφαίνεται εἰς τό σχ. (VII.2)



Σχ. (VII.2)

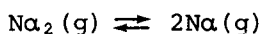
Διά τήν ὀλικήν ἀντίδρασιν ἡ ὁποία περιλαμβάνει τήν διάσπα-
 σιν δύο δεσμῶν C-O καί τόν σχηματισμόν ἑνός δεσμοῦ O-O,
 $\Delta\epsilon_0 = 13,22 \text{ eV}$ καί $\Delta E_0 = N\Delta\epsilon_0 = 304 \text{ kcal /mole}$. Ἐφ' ὅσον ὡς ἐπι-
 λογή τοῦ μηδενός τῆς ἐνεργείας ἐλήφθη ἡ κατάσταση εἰς τήν ὁποίαν τά α-
 τομα εὐρίσκονται εἰς ἀπειρον ἀπόστασιν μεταξύ των, τότε ἡ
 $\Delta\epsilon_0$ τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἡ διαφορά μεταξύ τῆς ἐνεργείας ἡ
 ὁποία πρέπει νά καταναλωθῇ διά τήν διάσπασιν τῶν δύο μορίων
 CO εἰς τήν κατωτάτην ἐνεργειακήν κατάσταση καί τῆς ἐν-
 εργείας ἡ ὁποία ἀποδίδεται κατά τήν συνένωσιν τῶν δύο ἀτό-
 μων ὀξυγόνου εἰς τήν κατωτάτην ἐνεργειακήν κατάσταση.

Ἡ σταθερά ἰσορροπίας διά τήν ὁμογενῆ ἀντίδρασιν εἰς
 ἰδανικήν ἀέριον φάσιν δύναται ἤδη νά γραφῇ

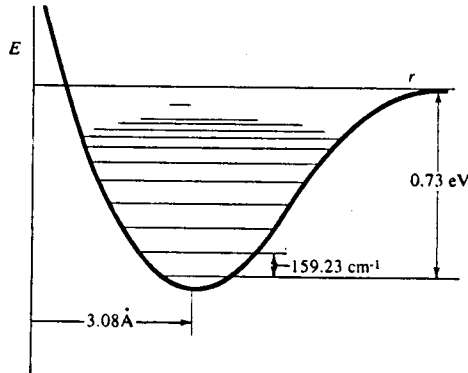
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{f_i^0}{N} \right)^{v_i} e^{-\beta \Delta \epsilon_i^0} \right] \quad (\text{VII.18})$$

$$K_p = \prod_i \left(\frac{f_i^0}{N} \right)^{v_i} e^{-\Delta \epsilon_i^0 / RT}$$

1) Εἰς τήν ἀντίδρασιν



εἰς 1000°K αἱ μοριακαί παράμετροι αἱ ὁποῖαι ἀπαιτοῦνται διά
 τόν ὑπολογισμόν τῆς K_p δεικνύονται εἰς τό σχ. (VII.3). Φα-
 σματοσκοπικά μετρήσεις δίδουν $\epsilon_0 = -0,73 \text{ eV}$. Ἡ θεμελιώδης
 συχνότης δονήσεως εἶναι $\bar{\nu} = 159,23 \text{ cm}^{-1}$ καί ἡ διαπυρηνική ἀ-
 πόστασις ἰσορροπίας εἶναι $3,08 \text{ \AA}$.



Σχ. (VII.3)

$$K_p = \underbrace{\left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} RT \left(\frac{m_{Na}^2}{m_{Na_2}}\right)^{3/2}}_{K_t} \underbrace{\left(\frac{8\pi^2 \sigma h^2}{I_{Na_2} kT}\right)}_{K_r} \underbrace{(1-e^{-x})}_{K_v} \underbrace{e^{-\Delta E_0^0/RT}}_{K_0}$$

Δηλαδή έχουμε:

α) Μεταφορική κίνησης

$$K_t = (2,78 \cdot 10^{60}) \cdot (82,05 \cdot 10^3) \cdot (83,1 \cdot 10^{-36})$$

$$(g^{-3/2} cm^{-3}) \quad (cm^3 atm) \quad (g^{3/2})$$

$$K_t = 1,898 \cdot 10^{31} atm$$

β) Περιστροφή

$$I_{Na_2} = 1,81 \cdot 10^{-38} (gr \cdot cm^2), \quad \frac{8\pi^2 k}{2h^2} = 1,24 \cdot 10^{38} (erg^{-1} K^{-1} sec^{-2})$$

$$K_r = \frac{1}{1,24 \cdot 10^{38} \cdot 10^3 \cdot 1,81 \cdot 10^{-38}} = 4,46 \cdot 10^{-4}$$

γ) Δόνησις

$$x = \frac{h\nu_0}{kT} = \frac{hc\bar{\nu}_0}{kT} = 0,229 \Rightarrow K_v = 1 - e^{-x} = 0,205$$

ήτοι έχουμε μερικήν διεγερσιν.

δ) Ἡ ἠλεκτρονιακὴ διεγερσις δύναται νά ἀγνοηθῆ τελείως.

$$\epsilon) K_0 = e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}} = e^{-\frac{0,73 \cdot 23,053}{1,98 \cdot 10^3}} = 2,10 \cdot 10^{-4}$$

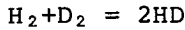
Ἡ σχετικῶς μεγάλη τιμὴ τῆς ἐνεργείας διασπάσεως ὑποδηλοῖ προτίμησιν πρὸς συνένωσιν.

Ἡ ὀλική K_p εἶναι τὸ γινόμενον

$$K_p = K_t K_r K_v K_0 = 3,6410^{23}$$

Εἶναι προφανές ὅτι τὸ νάτριον εἰς ἀέριον φάσιν εἰς 1000^0K εὐρίσκεται κυρίως ὡς μονομερές.

2) Διὰ τὴν ἀντίδρασιν



εἰς 1000^0K ἔχομεν

$$K_c = K_t K_r K_v e^{-\frac{\Delta E_0^0}{kT}}$$

Ἄρα

$$K_t = \left[\frac{(2\pi m_{\text{HD}} kT/h^2)^2}{(2\pi m_{\text{H}_2} kT/h^2)(2\pi m_{\text{D}_2} kT/h^2)} \right]^{3/2} = \left[\frac{M_{\text{HD}}^2}{M_{\text{H}_2} M_{\text{D}_2}} \right]^{3/2}$$

$$K_r = \frac{(8\pi^2 I_{\text{HD}} kT/h^2)^2}{(8\pi^2 I_{\text{H}_2} kT/h^2)(8\pi^2 I_{\text{D}_2} kT/h^2)} \cdot \frac{\sigma_{\text{H}_2} \sigma_{\text{D}_2}}{\sigma_{\text{HD}}^2} = \frac{4I_{\text{HD}}^2}{(I_{\text{H}_2} I_{\text{D}_2})}$$

$$K_v = \frac{[1 - \exp(-\theta_{\text{H}_2}/T)][1 - \exp(-\theta_{\text{D}_2}/T)]}{[1 - \exp(-\theta_{\text{HD}}/T)]^2}$$

$$\Delta E_0^0 = -2D_{0(\text{HD})}^0 + D_{0(\text{H}_2)}^0 + D_{0(\text{D}_2)}^0$$

Ὁ πῖναξ (VII.1) παρέχει τὰς σχετικές τιμὰς.

Ἰδιότης	H ₂	D ₂	HD
Διαπυρηνική ἀπόστασις 10^{10} R/m	0,7414	0,7417	0,7413
Μοριακὸν βάρος	2,015	4,028	3,022
Συχνότης δονήσεως ω/cm^{-1}	4405	3119	3817
Ἐνέργεια δονήσεως D_0^0/ev	4,4763	4,5536	4,5112
f_v εἰς 1000^0K	1,000	1,003	1,001

Πῖναξ VII.1

$$\begin{aligned} \Delta E_0^0 &= (-2 \cdot 4,5112 + 4,4763 + 4,5536) \cdot 96,48 \text{ kJ mole}^{-1} \\ &= +0,0075 \cdot 96,48 = 723 \text{ J mole}^{-1} \end{aligned}$$

Ἄρα ἡ τελική ἔκφρασις διὰ τὴν K_c εἶναι:

$$\begin{aligned}
 K_c &= \left[\frac{M_{HD}^2}{M_{H_2} M_{D_2}} \right]^{3/2} \cdot \left[\frac{\mu_{HD}}{\mu_{H_2} \mu_{D_2}} \right] \cdot 4 \cdot \left[\frac{R_{HD}}{R_{H_2} R_{D_2}} \right]^2 \cdot K_U \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} \\
 &= \left[\frac{3,022^2}{2,015 \cdot 4,028} \right]^{3/2} \left[\frac{1,008^2 \cdot 2,014^2}{3,022^2 \cdot 0,5039 \cdot 1,0070} \right] \cdot 4 \\
 &\cdot \left[\frac{0,7413^2}{0,7414 \cdot 0,7417} \right]^2 \cdot \left[\frac{1,001^2}{1,003 \cdot 1,000} \right] \cdot e^{-\frac{723}{1000 \cdot 8,314}} \\
 &= 1,194 \cdot 3,557 \cdot 0,999 \cdot 0,999 \cdot 0,917 \\
 &= 3,887
 \end{aligned}$$

Ἡ τιμὴ αὐτὴ τῆς K_c εὐρίσκεται εἰς ἐξαιρετικὴν συμφωνίαν μετὰ τὴν πειραματικὴν τιμὴν $3,8 \pm 0,1$. Ἔστιν προφανές ὅτι εἰς τὸ τελικὸν ἀποτέλεσμα σημασίαν ἔχει ὁ ἀριθμὸς συμμετρίας.

Γενικῶς ἐάν εἰς τὴν ἀντίδρασιν ἔχωμεν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν μορίων καί, εἰδικῶς, ἐάν τὰ μόρια αὐτὰ ἔχουν τοὺς αὐτοὺς περιστροφικοὺς βαθμοὺς ἐλευθερίας, τότε ὅλαι αἱ σταθεραὶ εἰς τὰς K_t καὶ K_r ἀπαλείφονται καὶ οἱ ὑπολογισμοὶ ἀπλοποιοῦνται.

* * * *

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Θ.ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ: Χημική Θερμοδυναμική, 'Αθήναι 1974.
- 2) Κ.ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΣ: Μαθήματα Στατιστικής και Κβαντικών Θεμάτων Φυσικής, 'Αθήναι 1958.
- 3) Κ.ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΣ: Στοιχειώδης Κβαντική Χημεία, 'Αθήναι 1971.
- 4) F.SEARS: An Introduction to Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases and Statistical Mechanics. Addison- Wesley Publication Co. USA 1959.
- 5) E.MOELWYN-HUGHES: Physical Chemistry, Pergamon Press, London 1957.
- 6) J.R.PARTINGTON: An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Vol I, Longmann, Green and Co, London 1949.
- 7) J.S.ROWLINSON: The Perfect Gas, Pergamon Press, N.Y. 1963.
- 8) J.JEANS: An Introduction to Kinetic Theory of Gases, Cambridge 1940.
- 9) H. TAYLOR AND S. GLASSTONE: Treatise on Physical Chemistry, Vol II, Van Nostrand, N.Y. 1951.
- 10) E.GUGGENHEIM: Elements of the Kinetic Theory of Gases, Pergamon Press 1960.
- 11) E.MASON AND T.SPURLING: The Virial Equation of State, Pergamon Press, Oxford 1969.
- 12) S.BRUSH: Kinetic Theory, Vol I, Pergamon Press 1966.
- 13) G.CASTELLAN: Physical Chemistry, Addison-Wesley Publishing Co 1971.
- 14) M.ZEMANSKY: Heat and Thermodynamics, McGraw-Hill, 1968.
- 15) F.PILAR: Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill 1968.

- 16) E.KAUFMAN: Advanced Concepts in Physical Chemistry, McGraw-Hill, N.Y. 1966.
- 17) W.JOST: Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung, Verlag von Dr. D.Steinkopff, Darmstadt 1957.
- 18) A.SOMMERFELD: Thermodynamics and Statistical Mechanics: V5, Academic Press N.Y. 1964.
- 19) J.HIRSCHFELDER, CH.CURTIS, R.BIRD: Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons, N.Y. 1964.
- 20) J.E.MAYER AND M.G.MAYER: Statistical Mechanics, John Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1966.
- 21) F.ANDREWS: Equilibrium Statistical Mechanics, John Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1963.
- 22) J.H.KNOX: Molecular Thermodynamics, John Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1971.
- 23) L.LANDAU AND E.LIFSHITZ: Statistical Physics, Pergamon Press, London 1959.
- 24) PH.M.MORSE: Thermal Physics, W.Benjamin Inc. N.Y. 1964.
- 25) G.S.RUSHBROOKE: Introduction to Statistical Mechanics, Oxford at the Clarendon Press, 1962.
- 26) A.H. WILSON: Thermodynamics and Statistical Mechanics, Cambridge University Press, 1966.
- 27) T.L.HILL: An Introduction to Statistical Thermodynamics, Addison-Wesley Publishing Co, Reading, Mass, 1960.
- 28) J.WILKS: The Third Law of Thermodynamics, Oxford University Press, Oxford 1961.
- 29) A.MÜNSTER: Statistische Thermodynamik, Springer-Verlag, Berlin 1956.
- 30) R.H.FOWLER AND E.A.GUGGENHEIM: Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, 1939.
- 31) H.EYRING, D.HENDERSON, W.JOST: Physical Chemistry, An Advanced Treatise, Volume II, Statistical Mechanics, Academic Press N.Y. 1967.

ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	Σελίς	3
ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟΝ - ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΑΕΡΙΩΝ		
1. ΑΕΡΙΟΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΙΣ	"	8
1.1. Άνεξάρτητοι μεταβληταί	"	8
1.2. Έντατικά και έκτατικά ιδιότητες	"	10
1.3. Ίδανικόν αέριον. Καταστατική εξίσωσις	"	11
1.4. Προσδιορισμός μοριακού βάρους	"	12
1.5. Μέση γραμμομοριακή μάζα μίγματος αερίων	"	14
1.6. Άποκλίσεις από την ιδανικήν συμπεριφοράν των αερίων	"	14
1.7. Βαθμός διασπάσεως (ή συζεύξεως) και μεταβλητή προόδου αντίδράσεως	"	15
2. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ	"	25
2.1. Ήξιωσις Van der Waals	"	27
2.2. Δυναμική ενέργεια συναρτήσει των διαμοριακῶν δυνάμεων	"	32
2.3. Δυναμική ενέργεια και ενέργεια διασπάσεως ζεύγους μορίων	"	37
2.4. Άνάπτυξις τῆς ήξιώσεως Van der Waals	"	42
2.5. Καμπύλαι Van der Waals	"	44
2.6. Ήξιώσεις Virial	"	45
2.7. Θεώρημα Virial	"	48
2.8. Δυναμική συνάρτησις και δεύτερος συντελεστής Virial	"	53

3. ΠΙΕΣΙΣ ΑΕΡΙΩΝ	Σελίς 65
3.1. Κινητικός ύπολογισμός τής πιέσεως αερίου ...	" 65
3.2. Άριθμός συγκρούσεων επί τής μονάδος επιφανείας	" 71
4. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΑΕΡΙΟΥ	" 73
4.1. Κατανομή κατά Maxwell	" 75
4.2. Ύπολογισμός τής σταθεράς A	" 81
4.3. Ύπολογισμός τής σταθεράς β	" 82
4.4. Γραφική παράστασις τών $f(u)$ καί $f(c)$	" 83
4.5. Ταχύτητες μορίων	" 88
4.6. Κατανομή ένεργειών κατά Maxwell	" 90
4.7. Μαθηματικόν βοήθημα	" 98
5. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ - ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΣ ΑΕΡΙΩΝ	" 103
5.1. Κινητική ένεργεια ίδανικου αερίου	" 103
5.2. θερμοχωρητικότητες τών αερίων καί βαθμοί έλευθερίας	" 104
5.3. θεώρημα ίσοκατανομής τής ένεργείας	" 109
5.4. Σύγκρισις μετά τών πειραματικῶν τιμῶν θερμοχωρητικότητας	" 112
5.5. Στοιχεῖα κβαντικῆς θεωρίας	" 114
5.6. Στοιχεῖα κυματομηχανικῆς. Έξίσωσις Shrodinger	" 116
5.7. Φορμαλισμός τής κυματομηχανικῆς	" 120
5.8. Λύσις τής εξίσώσεως Shrodinger	" 121
5.9. Μεταφορική ένεργεια ίδανικου αερίου	" 122
5.10. κβάντωσις ένεργείας περιστροφῆς	" 130
5.11. κβάντωσις ένεργείας δονήσεως	" 138
6. ΜΟΡΙΑΚΑΙ ΣΥΓΚΡΟΥΣΕΙΣ	
6.1. Συχνότης συγκρούσεων μεταξύ έλαφρῶν καί βαρέων μορίων μίγματος αερίων	" 147
6.2. Συχνότης συγκρούσεων μεταξύ ὁμοίων μορίων αερίου κινουμένων μέ τήν αὐτήν ταχύτητα	" 150

6.3.	Συχνότης συγκρούσεων μεταξύ μορίων κινουμένων με ταχύτητα καθοριζομένης από την κατανομήν Maxwell - Boltzmann	Σελίς	"	155
6.4.	Μέση έλευθέρα διαδρομή	"	"	160
6.5.	Εύκλινησία ιόντων αερίου	"	"	163
6.6.	Κατανομή τών έλευθέρων διαδρομών	"	"	164
	7. ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ	"	"	167
7.1.	Έσωτερική τριβή αερίων	"	"	169
7.2.	Προσδιορισμός ίξώδους - Έξίωσις Poiseuille	"	"	173
7.3.	Συντελεστής θερμικής άγωγιμότητος	"	"	176
7.4.	Θερμική άγωγιμότης μετάλλων	"	"	179
7.5.	Άέριον έλευθέρων ήλεκτρονίων τών μετάλλων	"	"	182
7.6.	Θερμοχωρητικότης έλευθέρων ήλεκτρονίων	"	"	187
7.7.	Αυτόδιάχυσις ίδανικού αερίου	"	"	189
7.8.	Δεύτερος νόμος του Fick	"	"	191
7.9.	Άνάλυσις Fourier	"	"	194
7.10.	Όλοκλήρωμα Fourier	"	"	198
7.11.	Γενική μέθοδος προσδιορισμού τών συντελεστών διαχύσεως	"	"	201
	8. ΦΡΑΓΜΑΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ - ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΑΙ ΔΥΝΑΜΕΙΣ			
8.1.	Διαπερατότης φράγματος δυναμικού (φαινόμενον σήραγγος)	"	"	214
8.2.	Το θεώρημα Virial κυματομηχανικώς	"	"	220
	ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟΝ - ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ			
	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	"	"	229
	I. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ MAXWELL - BOLTZMANN			
I.1.	Έντροπία καί πιθανότης	"	"	231
I.2.	Ή πλέον πιθανή κατανομή	"	"	232
I.3.	Άνεξάρτητα μή έντοπισμένα σωμάτια (ιδανικόν άέριον)	"	"	243

I.4.	Συνάρτησις καταμερισμού μονατομικοῦ ἰδα- νικοῦ ἀερίου	Σελίς " 244
I.5.	Συνάρτησις καταμερισμοῦ συστήματος N μο- ρίων	" 247
I.6.	Ὀλική μοριακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ .	" 249
I.7.	Στατιστικὴ ἐρμηνεία τοῦ Α ^{ου} θερμοδυναμι- κοῦ νόμου	" 251
I.8.	Ἐκφρασις ἔργου καὶ θερμότητος διὰ τῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ	" 253
II. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ		
II.1.	Συνάρτησις καταμερισμοῦ διὰ μονοδιάστα- τον ἀρμονικὸν ταλαντωτὴν	" 257
II.2.	Σχέσις Einstein διὰ τὴν θερμοχωρητικότη- τα στερεῶν	" 258
II.3.	Θεωρία Debye	" 261
III. ΣΥΝΘΗΚΑΙ ΙΣΧΥΟΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ MAXWELL - BOLTZMANN		
III.1.	Ἰδανικὸν μονατομικὸν ἀέριον	" 267
III.2.	Ἀέριον ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων τῶν μετάλλων	" 270
IV. ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ		
IV.1.	Διαμοριακαὶ δυνάμεις καὶ καταστατικὴ ἐξ- ίσωσις Virial	" 273
IV.2.	Ἀέριον Van der Waals	" 276
IV.3.	Καμπύλαι Van der Waals - Κρίσιμον σημεῖον	" 279
V. ΣΥΝΟΛΑ GIBBS		
V.1.	Μέσαι τιμαί - Εἶδη συστημάτων	" 283
V.2.	Κανονικὸν σύνολον	" 285
V.3.	Διακυμάνσεις εἰς τὴν ἐνέργειαν	" 291
V.4.	Ἀρνητικὴ θερμοκρασία	" 297
V.5.	Μεγάλον κανονικὸν σύνολον	" 299
V.6.	Μεγάλη συνάρτησις καταμερισμοῦ	" 301
V.7.	Διακυμάνσεις εἰς τὴν πυκνότητα	" 306
V.8.	Στατιστικὴ καὶ σπίν	" 307

V.9.	Ίδανικόν κβαντικόν άέριον	Σελίς	308
V.10.	Ύπολογισμός τής θερμοχωρητικότητας άε- ρίου ήλεκτρονίων	"	310
V.11.	Έφαρμογή τής στατιστικής BE	"	318
V.12.	"Συμπύκνωσις" Bose - Einstein	"	320
V.13.	Άκτινοβολία μέλανος σώματος - Άέριον φω- τονίων	"	326

VI. ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΣ ΚΑΤΑΜΕΡΙΣΜΟΥ ΔΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΣΤΡΟ- ΦΗΝ ΚΑΙ ΣΠΙΝ ΠΥΡΗΝΟΣ

VI.1.	Μοριακή συνάρτησις καταμερισμού περιστρο- φικής ένεργείας	"	333
VI.2.	Έσωτερική περιστροφή	"	336
VI.3.	Άλεκτρονιακή συνάρτησις καταμερισμού ...	"	339
VI.4.	Όλική συμμετρία του μόριου	"	340
VI.5.	Έντροπία και ο τρίτος θερμοδυναμικός νό- μος	"	344

VII. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

VII.1.	Σταθερά ίσορροπίας διά τών συναρτήσεων κα- ταμερισμού	"	349
--------	--	---	-----

ΕΚΤΥΠΩΣΕΙΣ OFFSET : Σ.ΑΘΑΝΑΣΟΠΟΥΛΟΣ - Σ.ΠΑΠΑΔΑΜΗΣ -Χ.ΖΑΧΑΡΟΠΟΥΛΟΣ Ο.Ε.
Έμφ. Μπενάκη 76 Τηλ.: 36.22.928 - 36.15.213