

ιδιότης έκτατική και δέν πρέπει νά συγγέεται πρὸς τὴν έντατικήν  $z_r$ . Ἀκόμη καὶ εἰς τὴν ἐξαιρετικήν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ ἀριθμητικαὶ τιμαὶ τῶν δύο ιδιοτήτων συμπλίκουν, αὐταὶ διαφέρουν εἰς τὰς διαστάσεις. Πρέπει πρὸς τούτους νά σημειωθῆ ὅτι ἡ  $z_r$ , ὀριζομένη διὰ τῆς ἐξισώσεως (7), ἀναφέρεται εἰς τὴν στιγμιαίαν περιγραφὴν τῆς καταστάσεως τῆς ἀντιδράσεως, ἔχει δὲ ἔννοιαν καὶ εἰς ἀνοικτὰ συστήματα, ὡς συνδεομένη πρὸς τὰς μερικὰς γραμμομοριακὰς ιδιότητας. Ἀντιθέτως ἡ  $\Delta Z_r$  ἀναφέρεται εἰς πεπερασμένην μεταβολὴν κλειστοῦ συστήματος, ὑπὸ σταθερὰς τιμὰς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως (γενικώτερον συντεταγμένων ἔργου).

Εἰδικῶς διὰ  $Z = G, S, H, V$  ἔχομεν ἐκ τῶν ἐξισώσεων (8), (7) καὶ (4) :

$$\Delta G = \int_0^\xi G_r d\xi' = \int_0^\xi \sum_1^r \nu_i \mu_i d\xi' = - \int_0^\xi Ad\xi' \quad (11.1.11)$$

$$\Delta S = \int_0^\xi s_r d\xi' = \int_0^\xi \sum_1^r \nu_i s_i d\xi' \quad (11.1.12)$$

$$\Delta H = \int_0^\xi h_r d\xi' = \int_0^\xi \sum_1^r \nu_i h_i d\xi' \quad (11.1.13)$$

$$\Delta V = \int_0^\xi v_r d\xi' = \int_0^\xi \sum_1^r \nu_i v_i d\xi' \quad (11.1.14)$$

P, T = σταθ.

Εἰς τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν ἰσχύος τῆς ἐξισώσεως (10) αἱ ἐξισώσεις (11 - 14) γράφονται :

$$\Delta G_r = \sum_1^r \nu_i \mu_i \xi^+ = G_r \xi^+ = - A \xi^+ \quad (11.1.15)$$

$$\Delta S_r = s_r \xi^+, \Delta H_r = h_r \xi^+, \Delta V_r = v_r \xi^+ \quad (11.1.16)$$

P, T = σταθ.

## § 11.2. Ένθαλπία ἀντιδράσεως

Συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (11.1.7) ἡ διαφορική ένθαλπία ἀντιδράσεως  $h_r$  ὀρίζεται ὡς :

$$h_r = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \sum_1^r \nu_i h_i \quad (11.2.1)$$

Ἡ δλοκληρωτικὴ ένθαλπία ἀντιδράσεως  $\Delta H_r$  ἰσοῦται πρὸς τὴν δια-

φορὰν τῆς ἐνθαλπίας μεταξὺ δύο καταστάσεων, ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν, ἀπεχουσῶν κατὰ  $\Delta\xi = 1$ . Ἐὰν ἡ διεργασία μεταβάσεως ἐκ τῆς ἀρχικῆς εἰς τὴν τελικὴν κατάστασιν εἶναι ἰσοβαρῆς καὶ μοναδικὸν ἔργον εἶναι τὸ ἔργον ἐκτονώσεως, ἔχομεν (ἐξίσωσις 3.6.6) :

$$\Delta H_r = q \quad P, T = \text{σταθ.} \quad (11.2.2)$$

Ὡς ἐκ τῆς τελευταίας ἐξισώσεως προκύπτει, ἡ ὀλοκληρωτικὴ ἐνθαλπία ἀντιδράσεως ὀνομάζεται καὶ *θερμότης ἀντιδράσεως ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν*. Εἰς τὰς περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας αἱ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες δὲν ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν σύνθεσιν, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν ἰδανικῶν ἢ ἰδανικῶν ἀραιῶν φάσεων ἢ τὴν περίπτωσιν ἀντιδράσεως μεταξὺ φάσεων ἐκ καθαρῶν συστατικῶν, ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (11.1.10) :

$$\Delta H_r = h_r \xi^+ = \sum_1^r \nu_i h_i \xi^+ \quad (11.2.3)$$

Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς αἱ  $\Delta H_r$  καὶ  $h_r$  ἔχουν τὴν αὐτὴν ἀριθμητικὴν τιμὴν.

Ἡ  $\Delta H_r$  δύναται νὰ προσδιορισθῇ πειραματικῶς διὰ τοῦ θερμιδομέτρου. Ἐστω ὅτι ζητεῖται ἡ αὔξησις τῆς ἐνθαλπίας κατὰ μίαν χημικὴν ἀντίδρασιν λαμβάνουσαν χώραν ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν, δηλαδὴ ἡ διαφορὰ  $\Delta H = H(T, P, \xi_2) - H(T, P, \xi_1)$ . Ὑποθέσωμεν ὅτι ὅταν ἡ ἀντίδρασις λαμβάνῃ χώραν ἰσοβαρῶς εἰς θερμοικῶς μονωμένον δοχεῖον (θερμιδομέτρον), ἡ θερμοκρασία μειοῦται ἀπὸ  $T$  εἰς  $T'$ . Δοθέντος ὅτι ἡ ἀντίδρασις ἔλαβε χώραν ἀδιαβατικῶς καὶ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (3.6.6) :

$$H(P, T', \xi') - H(P, T, \xi_1) = 0 \quad (11.2.4)$$

Ἐκ τῆς καταστάσεως  $H(P, T', \xi')$  διὰ προσφορᾶς ἠλεκτρικοῦ ἔργου ἰσοβαρῶς φέρομεν τὸ σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν θερμοκρασίαν, δηλαδὴ εἰς κατάστασιν  $H(P, T, \xi_2)$ . Διὰ τὴν τελευταίαν αὐτὴν διεργασίαν ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (3.6.8) :

$$H(P, T, \xi_2) - H(P, T', \xi') = -w_{\text{H}}^{\#} \quad (11.2.5)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (4) καὶ (5) λαμβάνομεν :

$$H(P, T, \xi_2) - H(P, T, \xi_1) = -w_{\text{H}}^{\#} \quad (11.2.6)$$

Οὕτως ἡ θερμότης ἀντιδράσεως δύναται νὰ μετρηθῇ πειραματικῶς, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν μὲ σημαντικὴν ταχύτητα,

οὕτως ὥστε νὰ δύναται νὰ συμπληρωθῆ εἰς τὰ χρονικά ὄρια διαρκείας ἐνὸς πειράματος. Τοιαύτας περιπτώσεις ἔχομεν εἰς ἀντιδράσεις καύσεως, ἀντιδράσεις ἐξουδετερώσεως κλπ.

**Νόμος Hess.** Εἰς περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας πειραματικὴ μέτρησης τῆς θερμότητος ἀντιδράσεως εἶναι δυσχερὴς ἢ καὶ ἀδύνατος, ὡς τῆς θερμότητος σχηματισμοῦ τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, ὁ προσδιορισμὸς αὐτῆς δύναται νὰ ἐπιτευχθῆ ἑμμέσως, ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ ἐνθαλπία εἶναι συνάρτησις τῆς καταστάσεως καὶ ἐπομένως ἡ αὐξήσις αὐτῆς εἶναι συνάρτησις τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως.

Ἄς θεωρήσωμεν  $s$  ἀντιδράσεις λαμβανούσας χώραν ὑπὸ τὴν αὐτὴν σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν, δηλαδὴ τὰς ἀντιδράσεις:

$$\sigma^{\alpha} \sum_1^r \nu_i^{\alpha} X_i = 0 \quad (\alpha = 1, \dots, s) \quad (11.2.7)$$

Θεωρήσωμεν πρὸς τούτοις καὶ τὴν ἀντίδρασιν  $s+1$ , προκύπτουσιν ἐκ τῆς ἀθροίσεως τῶν  $s$  ἀντιδράσεων:

$$\sum_1^r \nu_i X_i = 0 \quad (11.2.8)$$

λαμβάνουσιν χώραν ὑπὸ τὴν αὐτὴν σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν πρὸς τὰς  $s$  ἀντιδράσεις.

Οἱ στοιχειομετρικοὶ συντελεσταὶ  $\nu_i$  τῆς  $s+1$  ἀντιδράσεως συνδέονται πρὸς τοὺς στοιχειομετρικοὺς συντελεστάς  $\nu_i^{\alpha}$  διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$\nu_i = \sum_{\alpha=1}^s \sigma^{\alpha} \nu_i^{\alpha} \quad (11.2.9)$$

ὅπου οἱ συντελεσταὶ  $\sigma^{\alpha}$  παριστοῦν τὴν συμβολὴν τῆς ἀντιδράσεως  $\alpha$  εἰς τὴν ἐξ ἀθροίσεως ἀντίδρασιν.

Ἡ θερμότης ἀντιδράσεως τῆς ἀντιδράσεως (8) εἶναι, βάσει τῶν ἐξισώσεων (11.2.3) καὶ (9):

$$\Delta H_r^{s+1} = \xi + \sum_1^r \nu_i h_i = \xi + \sum_1^r \sum_1^s \sigma^{\alpha} \nu_i^{\alpha} h_i \quad (11.2.10)$$

εἴτε δι' ἐναλλαγῆς τῶν ἀθροισμάτων:

$$\Delta H_r^{s+1} = \xi + \sum_1^s \sigma^{\alpha} \sum_1^r \nu_i^{\alpha} h_i \quad (11.2.11)$$

Ἄλλ' ἡ θερμότης ἀντιδράσεως τῆς ἀντιδράσεως  $\alpha$  δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (ἐξισώσις 11.2.3):

$$\Delta H_r^\alpha = \xi + \sum_1^r v_i^\alpha h_i \quad (11.2.12)$$

Ἐπομένως ἡ θερμότης ἀντιδράσεως τῆς  $s + 1$  ἀντιδράσεως εἶναι :

$$q^{s+1} = \sum_1^s q_\alpha = \Delta H_r^{s+1} = \sum_1^s \sigma^\alpha \Delta H_r^\alpha \quad (11.2.13)$$

Ἡ ἐξίσωσις (13) ἐκφράζει τὸν νόμον τῶν σταθερῶν ἀθροισμάτων θερμότητος τοῦ Hess, εἶναι δὲ ἀπόρροια τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ αὔξησις τῆς ἐνθαλπίας ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἰσοῦται πρὸς τὴν ἀπορροφουμένην θερμότητα. Διὰ τοῦ νόμου τούτου εἶναι ἐπομένως δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ ἡ θερμότης ἀντιδράσεως, ἐὰν δίδωνται αἱ θερμότητες ἀντιδράσεως τῶν ἀντιδράσεων ἐκείνων, διὰ γραμμικοῦ συνδυασμοῦ τῶν ὑποίων ἢ ὑπ' ὄψιν ἀντίδρασις δύναται νὰ προκύψῃ.

**Θερμότης ἀντιδράσεως σχηματισμοῦ.** Εἶναι πρὸς τούτοις δυνατόν, νὰ ἐκφράσωμεν τὴν θερμότητα ἀντιδράσεως δεδομένης ἀντιδράσεως διὰ τῶν θερμοτήτων σχηματισμοῦ τῶν ἐνώσεων τῶν ὑπαισερχομένων εἰς τὴν ἀντίδρασιν.

Ἡ ἀντίδρασις ἢ ἐκφράζουσα τὸν σχηματισμὸν ἐνὸς γραμμομορίου μιᾶς ἐνώσεως  $X_i$  ἐκ τῶν στοιχείων τῆς, εὑρισκομένων εἰς εὐσταθῆ κατάστασιν, ὑπὸ δεδομένην πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν, εἶναι :

$$X_i + \sum_k v_k^i \mathcal{E}_k = 0 \quad (11.2.14)$$

ὅπου  $\mathcal{E}_k$  ἀντιπροσωπεύει ἐν γραμμομόριον τοῦ στοιχείου  $k$ , τὸ δὲ ἄθροισμα λαμβάνεται ἐφ' ὅλων τῶν στοιχείων τῶν συνθετόντων τὴν ἐνωσιν  $X_i$ . Δεδομένου ὅτι τὰ στοιχεῖα εἰς τὴν ἐξίσωσιν (14) ἀποτελοῦν τὰ ἀντιδρῶντα εἶδη, οἱ στοιχειομετρικοὶ τῶν συντελεσταὶ  $v_k^i$  εἶναι ἀρνητικοί. Ἡ ἐνθαλπία τῆς ἀντιδράσεως σχηματισμοῦ (14) εἶναι :

$$h_{if} = h_i + \sum_k v_k^i h_k \quad (11.2.15)$$

ὅπου  $h_{if}$  ἡ διαφορικὴ ἐνθαλπία σχηματισμοῦ τῆς  $X_i$ ,  $h_i$  ἡ μερική γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία τῆς ἐνώσεως  $X_i$  καὶ  $h_k$  αἱ γραμμομοριακαὶ ἐνθαλπία τῶν στοιχείων τῶν συνιστῶντων τὴν ἐνωσιν  $X_i$ .

Οἰαδήποτε χημικὴ ἀντίδρασις, ὡς ἡ ἀποδιδομένη διὰ τῆς ἐξισώσεως (11.1.1), δύναται ν' ἀποδοθῇ ἐπίσης διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$\sum_1^r v_i (X_i + \sum_k v_k^i \mathcal{E}_k) = 0 \quad (11.2.16)$$

δοθέντος ότι :

$$\sum_k \sum_1^r \nu_i \nu_k^i \mathcal{E}_k = 0 \quad (11.2.17)$$

είς ὅλας τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις, εἰς τὰς ὁποίας τὰ στοιχεῖα  $\mathcal{E}_k$  διατηροῦνται, ἀποκλειομένων βεβαίως τῶν πυρηνικῶν. Πράγματι ὁ ἀριθμὸς  $\sum_1^r \nu_i \nu_k^i$  ἐκφράζει τὴν μεταβολὴν τοῦ στοιχείου  $k$  εἰς τὴν ἀντίδρασιν, δεδομένου ὅτι  $\nu_k^i$  εἶναι μέτρον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων τοῦ στοιχείου  $k$  εἰς τὴν ἔνωσιν  $i$  καὶ  $\nu_i$  τὸ μέτρον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων τῆς ἐνώσεως  $i$  εἰς τὴν ἀντίδρασιν καὶ ἐπομένως τὸ ὡς ἄνω ἄθροισμα πρέπει νὰ μηδενίζεται.

Οὕτως ἡ διαφορικὴ ἐνθαλπία ἀντιδράσεως τῆς ἀντιδράσεως (16) εἶναι :

$$h_r = \sum_1^r \nu_i (h_i + \sum_k \nu_k^i h_k) \quad (11.2.18)$$

Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (15) εἰς τὴν (18) λαμβάνομεν διὰ τὴν ἐνθαλπίαν ἀντιδράσεως τὴν ἐξίσωσιν :

$$h_r = \sum_1^r \nu_i h_{ir} \quad (11.2.19)$$

Ἐπομένως ἡ διαφορικὴ ἐνθαλπία ἀντιδράσεως δύναται νὰ προκύψῃ ἐκ τῶν ἐνθαλπιῶν τῶν ἀντιδράσεων σχηματισμοῦ τῶν ἐνώσεων τῶν ὑπείσερχομένων εἰς τὴν ἀντίδρασιν. Αἱ ἐνθαλπίαὶ σχηματισμοῦ ἀναγράφονται εἰς σχετικὸν πίνακα διαθερμοκρασίαν  $25^\circ \text{C}$  καὶ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαιρας μὲ τὰ στοιχεῖα εἰς καθαρὰν κατάστασιν καὶ τὴν εὐσταθῆ μορφήν εἰς τὴν ἀναφερθεῖσαν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν (π.χ. ὁ ἄνθραξ ὡς γραφίτης, τὸ δξυγόνον ὡς διατομικὸν μόριον κλπ).

Ἀντιδράσεις, τῶν ὁποίων ἡ ἐνθαλπία ἀντιδράσεως ἔχει θετικὴν τιμὴν, ὀνομάζονται *ἐνδοθερμικαί*, ἐκεῖναι δὲ τῶν ὁποίων ἡ ἐνθαλπία ἀντιδράσεως ἔχει τιμὴν ἀρνητικὴν, *ἐξωθερμικαί*.

**Ἐξάρτησις τῆς ἐνθαλπίας ἀντιδράσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν.** Ἡ ἐξάρτησις τῆς ἐνθαλπίας ἀντιδράσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν προκύπτει διὰ παραγωγίσεως τῆς ἐξισώσεως (1) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν. Οὕτω λαμβάνομεν :

$$\left( \frac{\partial h_r}{\partial T} \right)_P = \sum_1^r \nu_i \left( \frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_P = \sum_1^r \nu_i c_{iP} \quad (11.2.20)$$

ὅπου  $c_{iP}$  ἡ μερική ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν γραμμομοριακὴ θερμοχωρητικότης τοῦ συστατικοῦ  $i$ . Γράφοντες :

$$\Delta c_P = \sum_1^r \nu_i c_{iP} \quad (11.2.21)$$

καὶ εἰσάγοντες αὐτὴν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (20) λαμβάνομεν :

$$\left( \frac{\partial h_r}{\partial T} \right)_P = \Delta c_P \quad (11.2.22)$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις ὀφείλεται εἰς τὸν Kirchhoff.

Κατὰ ταῦτα, ἐὰν ἡ ἐνθαλπία ἀντιδράσεως εἶναι γνωστὴ εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν, δύναται αὕτη νὰ ὑπολογισθῇ εἰς οἰανδήποτε ἄλλην θερμοκρασίαν δι' ὀλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως (22). Διὰ μικρὰς περιοχὰς θερμοκρασιῶν ἡ  $\Delta c_P$  δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας. Διὰ καλύτεραν ὁμως προσέγγισιν ἀπαιτεῖται ἡ ἐξάρτησις τῶν  $c_{iP}$  ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Αὕτη προκύπτει ἐκ πειραματικῶν μετρήσεων, ἀποδίδεται δὲ συνήθως ὑπὸ μορφὴν δυναμοσειρᾶς, ὡς εἰς τὴν πρώτην τῶν ἐξισώσεων (3.7.11). Οὕτω δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$\Delta c_P = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \dots \quad (11.2.23)$$

$$\text{ὅπου} \quad \Delta a = \sum_1^r \nu_i a_i, \quad \Delta b = \sum_1^r \nu_i b_i \text{ κλπ.}$$

Ἡ ἐξάρτησις τῆς  $h_r$  ἀπὸ τὴν πίεσιν δύναται νὰ δοθῇ κατ' ἀνάλογον τρόπον διὰ παραγωγίσεως τῆς ἐξισώσεως (1) ὡς πρὸς τὴν πίεσιν, ὅτε λαμβάνομεν :

$$\left( \frac{\partial h_r}{\partial P} \right)_T = \sum_1^r \nu_i \left( \frac{\partial h_i}{\partial P} \right)_T \quad (11.2.24)$$

Προκειμένου περὶ ἀντιδράσεως μεταξὺ ἀερίων, ἐὰν τὰ τελευταῖα θεωρηθοῦν ὡς ἰδανικά, δεδομένου ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν αὕτην ἰσχύει  $\left( \frac{\partial h_i}{\partial P} \right)_T = 0$ , ἡ ἐνθαλπία ἀντιδράσεως εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πίεσεως. Εἰς τὰς ὑπολοίπους περιπτώσεις, διὰ τὴν ἐκτίμησιν τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ἐνθαλπίας ἀντιδράσεως ἀπὸ τὴν πίεσιν, θὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ ἐξίσωσις (5.6.3) ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν κατάλληλον καταστατικὴν ἐξίσωσιν. Γενικῶς διὰ μετρίας μεταβολᾶς πίεσεων ἡ ἐνθαλπία ἀντιδράσεως δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἀνεξάρτητος τῆς πίεσεως.

### § 11.3. Ἐνέργεια ἀντιδράσεως

Ἐὰν διὰ τὴν περιγραφὴν μιᾶς φάσεως, τῆς ὁποίας τὰ συστατικά ὑπóκεινται εἰς χημικὴν ἀντίδρασιν, χρησιμοποιηθοῦν ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταί, ἐκτὸς τῆς  $\xi$ , ἢ  $V$  καὶ  $T$ , ἀντὶ τῶν  $P$  καὶ  $T$ , ἔχομεν τὴν ἀνάλογον τῆς (11.1.5) ἐξίσωσιν :

$$Z = Z(V, T, \xi) \quad (11.3.1)$$

διὰ τὴν ἐξάρτησιν μιᾶς ἐκτατικῆς ιδιότητος  $Z$  τῆς φάσεως.

Εἰδικώτερον διὰ  $Z=U$  λαμβάνομεν σχέσεις ἀναλόγους πρὸς τὰς τῆς παραγράφου (2). Οὕτως ἔχομεν :

$$u_r = \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{V, T} = \sum_1^r v_i u_i \quad V, T = \text{σταθ.} \quad (11.3.2)$$

$$\Delta U_r = q \quad \Delta \xi = 1 \quad V, T = \text{σταθ.} \quad (11.3.3)$$

ὅπου  $u_r$  εἶναι ἡ διαφορικὴ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια ἀντιδράσεως καὶ  $\Delta U_r$  ἡ ὁλοκληρωτικὴ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια ἀντιδράσεως ἢ θερμοτῆς ἀντιδράσεως ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον.

Ἡ ἐξάρτησις μεταξὺ τῶν  $u_r$  καὶ  $h_r$  προκύπτει ὡς ἐξῆς: Μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν  $U$ ,  $\xi$ ,  $V$  καὶ  $P$  δύο εἶναι ἀνεξάρτητοι, ἐὰν ἡ  $T$  τηρηθῇ σταθερά. Ἐπομένως, δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (Π. 1.10), ἔχομεν :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} \left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, P} \quad (11.3.4)$$

Ἐκ τῆς  $H=U+PV$  διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς  $\xi$ , ὑπὸ  $P$ ,  $T$  σταθερά, λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν :

$$\left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{P, T} + P \left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{P, T} \quad (11.3.5)$$

Εἰσαγωγή τῆς ἐξισώσεως (4) εἰς τὴν (5) δίδει τὴν ἐξίσωσιν :

$$\left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, P} \quad (11.3.6)$$

Λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὰς ἐξισώσεις (2), (11.2.1) καὶ δεδομένου ὅτι :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{P, T} = v_r = \sum_1^r v_i v_i \quad (\text{ἐξίσωσις 11.1.7}), \quad \text{ἔχομεν ἐκ τῆς (6):}$$

$$h_r = u_r + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} + P \right] \sum_1^r \nu_i \nu_i \quad (11.3.7)$$

Ἡ τελευταία αὐτὴ ἐξίσωσις παρέχει τὴν αἰτουμένην ἐξάρτησιν μεταξὺ τῶν  $h_r$  καὶ  $u_r$ .

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν εἰς τὴν ἀντίδρασιν δὲν μετέχουν ἀέρια συστατικά, ὁ δευτέρος ὄρος τοῦ δεξιοῦ μέλους τῆς ἐξισώσεως (7) εἶναι ἀμελητέος καὶ δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$h_r \simeq u_r \quad (\text{συμπεπυκνωμένα φάσεις}) \quad (11.3.8)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀντιδράσεων μεταξὺ ἀερίων ἢ ἀντιδράσεων εἰς τὰς ὁποίας τινὰ ἔστω τῶν συστατικῶν εἶναι ἀέρια, ἡ ἐξίσωσις (7) δύναται νὰ ἀπλοποιηθῇ, ἐὰν τὰ ἀέρια θεωρηθῶν ὡς ἰδανικά. Οὕτω διὰ τὰ τελευταῖα ἰσχύει  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} = 0$  καὶ συνεπῶς ἔχομεν :

$$h_r = u_r + P \sum_1^{r'} \nu_i \nu_i \quad (11.3.9)$$

ὅπου τὸ ἄθροισμα ἐκτείνεται ἐπὶ τῶν ἀερίων συστατικῶν  $r'$  μόνον. Ἀλλὰ δι' ἀέριον ἰδανικὸν μίγμα ἡ ἐξίσωσις (10.3.20) γράφεται  $Pv = RT$  καὶ δοθέντος ὅτι  $v = \frac{V}{\sum_1^{r'} n_i}$  ἔχομεν :

$$PV = RT \sum_1^{r'} n_i \quad (11.3.10)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (10) διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς  $n_i$  ἔχομεν :

$$\nu_i = \frac{RT}{P} \quad (11.3.11)$$

Εἰσαγωγὴ τῆς ἐξισώσεως (11) εἰς τὴν (9) δίδει :

$$h_r = u_r + RT \sum_1^{r'} \nu_i \quad (11.3.12)$$

Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ ἄθροισμα  $\sum_1^{r'} \nu_i$ , λαμβανόμενον ἐπὶ τῶν ἀερίων συστατικῶν, ἰσοῦται πρὸς μηδέν, ἔχομεν  $h_r \simeq u_r$ . Π.χ. εἰς τὴν ἀντίδρασιν καύσεως τοῦ ἀνθρακος πρὸς διοξειδίου ἔχομεν :

$$\nu_{O_2} = -1, \nu_{CO_2} = 1, \sum \nu_i = 0 \text{ καὶ ἐντεῦθεν: } h_r = u_r.$$



## § 11.4. Σχέσεις μεταξύ των ιδιοτήτων αντιδράσεως

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (7.7.25) δι' ἐφαρμογῆς τοῦ κριτηρίου Euler (Π.2.3) δύνανται νὰ προκύψουν σχέσεις μεταξύ παραγῶγων ἀνάλογοι πρὸς τὰς σχέσεις Maxwell. Οὕτως ἐκ τῶν δύο τελευταίων τῶν ἐξισώσεων (7.7.25) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν τὰς ἀκολουθούς σχέσεις :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, \xi} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, \xi}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V, \xi}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, \xi} \quad (11.4.1)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, \xi} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, \xi}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{P, T} = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P, \xi}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T, P} = -\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T, \xi} \quad (11.4.2)$$

Δοθέντος δὲ ὅτι :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P} = G_r = -A, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T, P} = s_r, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{P, T} = v_r \quad (11.4.3)$$

αἱ δύο τελευταῖαι σχέσεις τῆς ἐξισώσεως (2) δύνανται νὰ γραφοῦν ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$-\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P, \xi} = \left(\frac{\partial G_r}{\partial T}\right)_{P, \xi} = -s_r, \quad -\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T, \xi} = \left(\frac{\partial G_r}{\partial P}\right)_{T, \xi} = v_r \quad (11.4.4)$$

Ἐκ τῆς  $G = H - TS$  διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς  $\xi$ , ὑπὸ  $P, T$  σταθερά, λαμβάνομεν :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P, T} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P, T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{P, T}$$

$$\text{εἶτε:} \quad G_r = h_r - Ts_r \quad (11.4.5)$$

Ἐπειδὴ  $G_r = -A$ , ἡ ἐξίσωσις (5) δύναται νὰ γραφῆ ὡς :

$$-A = h_r - Ts_r \quad (11.4.6)$$

Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς πρώτης τῶν ἐξισώσεων (4), αἱ (5) καὶ (6) γράφονται :

$$G_r = h_r + T \left(\frac{\partial G_r}{\partial T}\right)_{P, \xi} \quad (11.4.7)$$

$$A = -h_r + T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P, \xi} \quad (11.4.8)$$

Ἡ ἐξίσωσις (7) δύναται εὐκόλως νὰ μετασχηματισθῇ εἰς τὰς :

$$\left( \frac{\partial \frac{G_r}{T}}{\partial T} \right)_{P, \xi} = - \frac{h_r}{T^2}, \quad \left| \frac{\partial \frac{G_r}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right|_{P, \xi} = h_r \quad (11.4.9)$$

ἢ δὲ ἐξίσωσις (8) εἰς τὰς :

$$\left( \frac{\partial \frac{A}{T}}{\partial T} \right)_{P, \xi} = \frac{h_r}{T^2}, \quad \left( \frac{\partial \frac{A}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{P, \xi} = -h_r \quad (11.4.10)$$

Ἐὰν τὴν ἐξίσωσιν  $G = H - TS$  ἐφαρμόσωμεν εἰς δύο καταστάσεις, εὕρισκομένης ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν, διαφερούσας δὲ κατὰ μονάδα ὡς πρὸς τὴν μεταβλητὴν ἀντιδράσεως  $\xi$ , λαμβάνομεν :

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r \quad (11.4.11)$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις δύναται νὰ γραφῇ καὶ ὑπὸ μορφήν ἀνάλογον πρὸς τὴν τῶν ἐξισώσεων Gibbs-Helmholtz (5.8.10-12), ἦτοι :

$$\Delta H_r = \Delta G_r - T \left( \frac{\partial \Delta G_r}{\partial T} \right)_{P, \xi, \xi+1} \quad (11.4.12)$$

$$\Delta H_r = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G_r}{T} \right) \right]_{P, \xi, \xi+1} \quad (11.4.13)$$

$$\Delta H_r = \left[ \frac{\partial \frac{\Delta G_r}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right]_{P, \xi, \xi+1} \quad (11.4.14)$$

ὁπον  $\Delta G_r$ ,  $\Delta H_r$  καὶ  $\Delta S_r$  εἶναι αἱ ἀντίστοιχοι ὀλοκληρωτικοὶ ἰδιότητες ἀντιδράσεως.

### § 11.5. 'Η σταθερά χημικής Ισορροπίας και ο νόμος δράσεως των μαζών

Εἰς τὴν παράγραφον (7.7) ἐδείχθη ὅτι διὰ φάσιν ἀποτελουμένην ἐξ  $r$  συστατικῶν δυναμένων ν' ἀντιδράσουν χημικῶς, εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας ἰσχύει:

$$\sum_1^r \nu_i \mu_i = 0 \quad \eta \quad A = 0 \quad (\text{χημικὴ ἰσορροπία}) \quad (11.5.1)$$

'Αλλὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν (ἐπομένως καὶ ἡ χημικὴ συγγένεια), ἐὰν θεωρηθῇ ὡς παράγωγος τῆς θεμελιώδους συναρτήσεως  $G(P, T, n_1, \dots, n_r)$ , ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν πίεσιν, τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα  $x_1, \dots, x_{r-1}$ .

'Επομένως ἐὰν ἡ μορφὴ τῆς ἐξισώσεως:

$$\mu = \mu(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (11.5.2)$$

εἶναι γνωστὴ, δυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν ἀριθμητικὰς τιμὰς διὰ τὴν ἐν ἰσορροπία σύνθεσιν μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως.

'Ἦδη εἰς τὰς παραγράφους (10.3) καὶ (10.5 - 7) ἐδόθη ἡ ἐξάρτησις τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ἀπὸ τὴν σύνθεσιν δι' αἲρια μίγματα, ἰδανικὰ διαλύματα, ἰδανικὰ ἀραιὰ διαλύματα καὶ πραγματικὰ διαλύματα.

'Εὰν ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς διὰ τὸ συστατικὸν  $i$  εἰς διάλυμα χρησιμοποιηθῇ ἡ κατάστασις τοῦ καθαρῶν συστατικοῦ  $i$ , ἔχομεν διὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν  $\mu_i$  (ἐξίσωσις 10.7.3):

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (i = 1, \dots, r) \quad (11.5.3)$$

εἴτε, χρησιμοποιοῦντες τὴν ἐξίσωσιν (10.7.4):

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) + RT \ln a_i \quad (i = 1, \dots, r) \quad (11.5.4)$$

Εἰσάγοντες τὰς ἐξισώσεις (3) εἰς τὴν συνθήκην χημικῆς ἰσορροπίας (ἐξίσωσις 1) λαμβάνομεν:

$$\sum_1^r [\nu_i \mu_i^0 + \nu_i RT \ln(\gamma_i x_i)] = G_r^0 + \sum_1^r \nu_i RT \ln(\gamma_i x_i) = 0 \quad (11.5.5)$$

ὅπου:

$$G_r^0 = \sum_1^r \nu_i \mu_i^0 \quad (11.5.6)$$

ἡ ὀνομαζομένη πρότυπος ἐλευθέρᾳ ἐνθαλπία ἀντιδράσεως, δηλαδὴ ἡ ἐλευ-

θέρμα ἐνθαλπία ἀντιδράσεως, ὅταν τὰ συστατικά αὐτῆς εὐρίσκωνται εἰς καθαρὰν κατάστασιν,  $x_i$  καὶ  $\gamma_i$  τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα καὶ ὁ συντελεστῆς ἐνεργότητος τοῦ συστατικοῦ  $i$  εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας. Δεδομένου ὅτι τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα δὲν εἶναι ἀμοιβαίως ἀνεξάρτητα ἀλλὰ, διὰ δεδομένον ἀρχικὸν ἀριθμὸν γραμμομορίων, συνδέονται διὰ τῆς μεταβλητῆς ἀντιδράσεως  $\xi$  (ἐξίσωσις 7.7.14), ἢ σύνθεσις εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας δύναται νὰ προσδιορισθῇ, ἐὰν εἶναι γνωστὴ διὰ τὴν ἀντίδρασιν ἢ  $G_r^0$  καθὼς καὶ οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος.

Ἐὰν ἀντὶ τῆς ἐξίσωσεως (3) χρησιμοποιηθῇ ἢ (4), ἔχομεν :

$$G_r^0 + \sum_1^r \nu_i RT \ln a_i = 0 \quad (11.5.7)$$

ὅπου  $a_i$  ἡ ἐνεργότης τοῦ συστατικοῦ  $i$  εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας.

Ἡ πρότυπος ἐλευθέρη ἐνθαλπία ἀντιδράσεως  $G_r^0$  δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῶν προτύπων ἐλευθέρων ἐνεργειῶν σχηματισμοῦ  $G_{if}^0$  κατ' ἀνάλογον τρόπον πρὸς τὸν ἐκτεθέντα διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς ἐνθαλπίας ἀντιδράσεως (§ 2). Οὕτω διὰ τὴν ἀντίδρασιν σχηματισμοῦ (11.2.14) ἔχομεν, ἀντὶ τῆς (11.2.15), τὴν ἐξίσωσιν :

$$G_{if}^0 = \mu_i^0 + \sum_k \nu_k^i \mu_k^0 \quad (11.5.8)$$

ὅπου  $\mu_i^0$  τὸ χημικὸν δυναμικὸν τῆς ἐνώσεως  $i$  εἰς καθαρὰν κατάστασιν καὶ  $\mu_k^0$  τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ στοιχείου  $\mathcal{E}_k$  εἰς τὴν εὐσταθῆ κατάστασιν εἰς θερμοκρασίαν  $T$  καὶ πίεσιν  $P$ , ἀντὶ δὲ τῆς (11.2.19) τὴν :

$$G_r^0 = \sum_1^r \nu_i G_{if}^0 \quad (11.5.9)$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις παρέχει τὴν δυνατότητα ὑπολογισμοῦ τῆς  $G_r^0$  μιᾶς ἀντιδράσεως ἐκ τῶν  $G_{if}^0$  τῶν ἐνώσεων τῶν ὑπείστροχόμενων εἰς μίαν χημικὴν ἀντίδρασιν. Αἱ ἐλευθέραι ἐνθαλπίαὶ σχηματισμοῦ ἀναγράφονται εἰς σχετικὸν πίνακα διὰ θερμοκρασίαν  $25^\circ \text{C}$  καὶ πίεσιν  $1 \text{ atm}$ .

**Ἡ σταθερὰ χημικῆς ἰσορροπίας.** Πειραματικὰ ἀποτελέσματα ἀφορῶντα εἰς τὴν σύνθεσιν ἐν ἰσορροπία μίγματος ἐξ ἀντιδρώντων συστατικῶν ὑποδίδονται κατὰ εὐχρηστον τρόπον διὰ τῶν σταθερῶν ἰσορροπίας τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων. Ἡ σταθερὰ χημικῆς ἰσορροπίας ὁρίζεται διὰ τῆς σχέσεως :

$$K = \exp \left( \frac{-\sum_1^r \nu_i \mu_i^0}{RT} \right) = \exp \left[ \frac{-G_r^0}{RT} \right] = f(P, T) \quad (11.5.10)$$

'Η σταθερά ισορροπίας δυνατόν νὰ εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας ἢ τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως ἢ τέλος τῆς θερμοκρασίας, τῆς πίεσεως καὶ τοῦ διαλύτου. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀντιδράσεων μεταξὺ ἀερίων, δεδομένου ὅτι τὸ χημικὸν δυναμικὸν  $\mu_i^+$ , ὡς ὀρίζεται διὰ τῆς ἐξίσωσεως (10.3.29), εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας, ἡ σταθερά ισορροπίας εἶναι ἐπίσης συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας. Εἰς ἀντιδράσεις εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, ἐφ' ὅσον ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς δι' ἅπαντα τὰ συμμετέχοντα εἰς τὴν ἀντίδρασιν συστατικὰ λαμβάνεται ἡ τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ (ἐξίσωσις 10.7.15), ἡ σταθερά ισορροπίας εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως, ἐὰν δὲ ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς λαμβάνεται ἡ ἰδανικὴ ἀραιὰ κατάστασις (ἐξίσωσις 10.7.17), ἡ σταθερά ισορροπίας εἶναι πρὸς τούτοις συνάρτησις καὶ τοῦ διαλύτου.

Εἰσάγοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (10) τὴν (5) ἢ τὴν (7) λαμβάνομεν :

$$K(P, T) = \prod_1^r \gamma_i^{\nu_i} x_i^{\nu_i} = \prod_1^r a_i^{\nu_i} \quad (\text{νόμος δράσεως μαζῶν}) \quad (11.5.11)$$

ὅπου  $\prod_1^r z_i^{\nu_i} = z_1^{\nu_1} z_2^{\nu_2} \dots z_r^{\nu_r}$  καὶ  $z_i$  οἰαδήποτε ἐντατικὴ ιδιότης συνδεομένη

μὲ τὸ συστατικὸν  $i$ , ὡς  $a_i$ ,  $\gamma_i$ ,  $P_i$ ,  $x_i$ ,  $m_i$ ,  $c_i$  κλπ.

Γενικῶς αἱ ἐνεργότητες ἢ συντελεσταὶ ἐνεργότητος δυσκόλως προσδιορίζονται πειραματικῶς, ὑποχρεούμεθα δὲ ὡς ἐκ τούτου εἰς προσεγγίσεις ἰδανικῶν συστημάτων, ὡς θὰ ἐκτεθῆ εἰς τὰς ἐπομένας παραγράφους.

**Ἐξάρτησις τῆς σταθερᾶς ισορροπίας ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν.** Ἡ ἐξίσωσις (10) ὑπὸ λογαριθμικὴν μορφήν γράφεται :

$$\ln K = - \sum_1^r \frac{\nu_i \mu_i^0}{RT} = - \frac{G_r^0}{RT} \quad (11.5.12)$$

Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν αὐτὴν εἰς ἑκατέραν τῶν ἐξισώσεων (11.4.9) λαμβάνομεν τὰς :

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{h_r^0}{RT^2}, \quad \left( \frac{\partial \ln K}{\partial \frac{1}{T}} \right)_P = - \frac{h_r^0}{R} \quad (11.5.13)$$

ὅπου  $h_r^0 = \sum \nu_i h_i^0$ .

Πρέπει νὰ σημειωθῆ ὅτι αἱ ἐξισώσεις (11.4.9) διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς προτύπου ἐλευθέρως ἐνθαλπίας ἀντιδράσεως  $G_r^0 = \sum_1^r \nu_i \mu_i^0$  δὲν ὑπόκεινται εἰς τὸν περιορισμὸν τῆς ὑπὸ σταθερὰν  $\xi$  παραγωγίσεως, διότι αἱ καταστάσεις

ἀναφορᾶς ἐξαρτῶνται μόνον ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ ἐνδεχομένως ἀπὸ τὴν πίεσιν.

Εἰς πρώτην προσέγγισιν αἱ ἐξισώσεις (13) δύνανται νὰ ὀλοκληρωθοῦν μὴ λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἐξαρτήσεως τῆς  $h_r^0$  ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Εἰς καλύτεραν προσέγγισιν διὰ τὴν ἐξάρτησιν τῆς  $h_r^0$  ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ ἐξίσωσις Kirchhoff (ἐξίσωσις 11.2.22), τέλος δὲ καὶ ἡ ἐξάρτησις τῆς  $\Delta_c p$  ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν κατὰ τὴν ἐξίσωσιν (11.2.23).

Ἡ ἐξάρτησις τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας ἀπὸ τὴν πίεσιν προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (12) διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν. Οὕτως ἔχομεν :

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G_r^0}{\partial P} \right)_T \quad (11.5.14)$$

Ἐκ τῆς δευτέρας τῶν ἐξισώσεων (11.4.4) ἔχομεν :

$$\left( \frac{\partial G_r^0}{\partial P} \right)_T = v_r^0 \quad (11.5.15)$$

λαμβανομένου πρὸς τούτοις ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ  $G_r^0$  εἶναι συνάρτησις τῆς  $P$  καὶ  $T$  μόνον. Εἰσαγωγή τῆς ἐξισώσεως (15) εἰς τὴν (14) δίδει διὰ τὴν ἐξάρτησιν τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας ἀπὸ τὴν πίεσιν, τὴν ἐξίσωσιν :

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = - \frac{v_r^0}{RT} \quad (v_r^0 = \sum_i^r \nu_i v_i^0) \quad (11.5.16)$$

**Ἀρχὴ Le Chatelier - Braun.** Ἐξετάσωμεν τὴν ἐπίδρασιν τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως ἐπὶ τῆς τιμῆς τῆς μεταβλητῆς ἀντιδράσεως  $\xi$ , εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας. Ἡ ἐλευθέρη ἐνθαλπία ἀντιδράσεως κλειστῆς φάσεως, εἰς τὴν ὁποίαν λαμβάνει χώραν χημικὴ ἀντίδρασις, εἶναι συνάρτησις τῶν μεταβλητῶν  $P$ ,  $T$  καὶ  $\xi$ . Ἐπομένως δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$G_r = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = i(T, P, \xi) \quad (11.5.17)$$

Τὸ ὄλικόν διαφορικὸν τῆς  $dG_r$  γράφεται :

$$dG_r = \left( \frac{\partial G_r}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left( \frac{\partial G_r}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left( \frac{\partial G_r}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi \quad (11.5.18)$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (18) τὰς (11.4.4) ἔχομεν :

$$dG_r = -s_r dT + v_r dP + \left( \frac{\partial G_r}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi \quad (11.5.19)$$

\*Αλλ' εις κατάστασιν Ισορροπίας Ισχύει :

$$G_r = \sum_1^r \nu_i \mu_i = 0 \quad (11.5.20)$$

και επομένως εις τὸ πεδίον καταστάσεων Ισορροπίας ἔχομεν :

$$dG_r = 0 \quad (11.5.21)$$

Κατὰ συνέπειαν ἡ ἔξιωσις (19), διὰ μετακινήσεις εις τὸ πεδίον καταστάσεων Ισορροπίας, γράφεται :

$$-s_r dT + v_r dP + \left( \frac{\partial G_r}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = 0 \quad (11.5.22)$$

\*Αλλ' ἐκ τῶν ἔξιώσεων (11.4.5) και (20) ἔχομεν εις τὴν κατάστασιν Ισορροπίας  $h_r = Ts_r$  και οὕτως ἡ ἔξιωσις (22) γράφεται :

$$-\frac{h_r}{T} dT + v_r dP + \left( \frac{\partial G_r}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = 0 \quad (11.5.23)$$

\*Ἐκ τῆς ἔξιώσεως (23) προκύπτουν αἱ :

$$\left( \frac{\partial \xi_e}{\partial T} \right)_P = \frac{h_r}{T \left( \frac{\partial G_r}{\partial \xi} \right)_{T, P}} \quad P = \text{σταθ.} \quad (11.5.24)$$

$$\left( \frac{\partial \xi_e}{\partial P} \right)_T = -\frac{v_r}{\left( \frac{\partial G_r}{\partial \xi} \right)_{T, P}} \quad T = \text{σταθ.} \quad (11.5.25)$$

ὅπου  $\xi_e$  ἡ εις τὴν κατάστασιν Ισορροπίας τιμὴ τῆς μεταβλητῆς προόδου ἀντιδράσεως. \*Αλλὰ δι' εὐσταθῆ φάσιν, εις τὴν ὁποίαν λαμβάνει χώραν ἀντίδρασις, ἔχομεν ἐκ τῆς (7.7.41) ὅτι  $\left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T, P} > 0$  ἢ ἐκ τῆς (17) :

$$\left( \frac{\partial G_r}{\partial \xi} \right)_{T, P} > 0 \quad \eta \quad \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, P} < 0 \quad (11.5.26)$$

Κατὰ ταῦτα ἐκ τῆς ἔξιώσεως (24) προκύπτει ὅτι αὔξεις τῆς θερμο-

κρασίας, ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, ἀναγκάζει τὴν ἀντίδρασιν νὰ προχωρήσῃ πρὸς τὴν διεύθυνσιν διὰ τὴν ὁποίαν  $h_r > 0$ , δηλαδὴ πρὸς τὴν διεύθυνσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἀπορροφεῖται θερμότης ὑπὸ σταθερᾶς τιμᾶς  $P$  καὶ  $T$ , ἐκ δὲ τῆς (25) ὅτι αὐξήσις τῆς πίεσεως ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἀναγκάζει τὴν ἀντίδρασιν νὰ προχωρήσῃ πρὸς τὴν κατεύθυνσιν κατὰ τὴν ὁποίαν, ὑπὸ  $P$  καὶ  $T$  σταθερά, ὁ ὄγκος ἀντιδράσεως μειοῦται ( $v_r < 0$ ). Ἐπομένως κατ' ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις τὸ σύστημα τείνει ν' ἀντισταθμίσῃ τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἔξωθι ἐπαγομένων «τάσεων» (αὐξῆσιν θερμοκρασίας ἢ πίεσεως). Αἱ ἐξισώσεις (24) καὶ (25) ἀποτελοῦν τὴν μαθηματικὴν ἔκφρασιν τῆς ἀρχῆς *Le Chatelier - Braun*.

### § 11.6. Χημικὴ ἰσορροπία εἰς ἀντιδράσεις ἀερίων

Ἡ σταθερὰ ἰσορροπία εἰς ἀντιδράσεις μεταξὺ πραγματικῶν ἀερίων ὀρίζεται κατ' ἀνάλογον τρόπον πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (11.5.10), δηλαδὴ:

$$K(T) = \exp \left[ - \frac{\sum_i^r v_i \mu_i^+(T)}{RT} \right] \quad (11.6.1)$$

Ἐὰν εἰς τὴν συνθήκην χημικῆς ἰσορροπίας (11.1.4) χρησιμοποιήσωμεν, ἀντὶ τῶν ἐξισώσεων (10.7.3), τὰς ἐξισώσεις (10.3.13) διὰ τὰ  $r$  συστατικὰ τῆς φάσεως λαμβάνομεν, ἀντὶ τῆς (11.5.11), τὴν ἐξίσωσιν:

$$K = \prod_i^r f_i^{v_i} = \varphi(T) \quad (11.6.2)$$

ὅπου  $f_i$  ἡ πιητικότητα τοῦ συστατικοῦ  $i$ .

Ἡ ἐξίσωσις (2) καθορίζει βεβαίως τὴν σύνθεσιν τοῦ ἐν ἰσορροπία μίγματος. Δεδομένου ὅμως ὅτι αἱ πιητικότητες εἶναι πολύπλοκοι συναρτήσεις τῶν  $P, T, x_1, \dots, x_{r-1}$ , λύσεις τῆς ἐξισώσεως ὡς πρὸς τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα εἶναι δύσκολον νὰ προκύψουν.

Τὸ πρόβλημα τοῦτο ἀντιμετωπίζεται συνήθως διὰ προσεγγιστικῶν λύσεων. Μία τοιαύτη λύσις ἐπιτυγχάνεται ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι ἡ ἀέριος φάσις συμπεριφέρεται ὡς ἰδανικὴ, ὅτι δηλαδὴ ὑπακούει εἰς ὅλας τὰς συνθέσεις εἰς τὸν ὀριανὸν νόμον Gibbs - Dalton καὶ ἐπομένως ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις (10.3.22), ἡ ὁποία, ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν (10.3.15), γράφεται:

$$f_i = P_i = P x_i \quad (\text{ἰδανικὸν ἀέριον}) \quad (11.6.3)$$

ὅπου  $P_i$  ἡ μερικὴ πίεσις τοῦ συστατικοῦ  $i$ , ὡς αὕτη ὀρίζεται ὑπὸ τοῦ Gibbs (§ 10.3) καὶ  $P$  ἡ ὀλικὴ πίεσις τοῦ ἀερίου μίγματος.