

Εισάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (3) εἰς τὴν (2) λαμβάνομεν διὰ τὴν προσέγγισιν ἰδανικῆς φάσεως τὰς ἐξισώσεις :

$$K_P = \prod_1^r P_i^{\nu_i} = \prod_1^r (P x_i)^{\nu_i} = \varphi(T) \quad (11.6.4)$$

Δυνάμεθα νὰ ὀρίσωμεν τὴν σταθερὰν  $K_x$  διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$K_x = \prod_1^r x_i^{\nu_i} \quad (11.6.5)$$

ἢ ὁποῖα ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (4) γράφεται :

$$K_x = \frac{K_P}{P^{\sum \nu_i}} \quad (\text{ἰδανικὸν αἰερίον}) \quad (11.6.6)$$

ἦτοι ἡ  $K_x$  ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς  $P^{\sum \nu_i}$ . Ὡς ἐκ τούτου ἡ σταθερὰ  $K_x$  δὲν πλεονεκτεῖ ἔναντι τῆς  $K_P$ .

Διὰ τὴν ἐξάρτησιν τῆς πητικότητος ἀπὸ τὴν πίεσιν καὶ τὴν σύνθεσιν διὰ δεδομένην θερμοκρασίαν, δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν ἐξίσωσιν (10.3.27) ὁμοῦ μὲ τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν (10.3.2). Διὰ μετρίας σχετικῶς πιέσεις δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ καταστατικὴ ἐξίσωσις (10.3.40), ἢ ὁποῖα, εἰσαγομένη εἰς τὴν (10.3.27), δίδει τὴν ἐξίσωσιν :

$$f_i = P x_i \exp\left(\frac{B_{ii} P}{RT}\right) \quad (11.6.7)$$

ὅπου  $B_{ii}$  εἶναι ὁ δεύτερος συντελεστὴς Virial τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ  $i$ , ἄρα συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας μόνον.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (7) καὶ (2) λαμβάνομεν :

$$\ln \frac{\prod_1^r (P x_i)^{\nu_i}}{K} = - \frac{P \sum_1^r \nu_i B_{ii}}{RT} \quad (11.6.8)$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (8) τὴν (4) καὶ γράφοντες  $\Delta B = \sum_1^r \nu_i B_{ii}$  λαμβάνομεν :

$$\ln \frac{K_P}{K} = - \frac{P \Delta B}{RT} \quad (11.6.9)$$

$$\text{εἴτε:} \quad K_P = K \exp\left(-\frac{P\Delta B}{RT}\right) \quad (11.6.10)$$

\*Ἡ ἐξίσωσις (10), λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (6), γράφεται:

$$K_x(T, P) = \frac{K}{P^{\sum v_i}} \exp\left(-\frac{P\Delta B}{RT}\right) = f(P, T) \quad (11.6.11)$$

\*Ἐὰν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ὁ κανὼν Lewis-Randall (ἐξίσωσις 10.3.42):

$$f_i(T, P, x_i) = x_i f_i^0(T, P) \quad (11.6.12)$$

ἢ ἐξίσωσις (2), ἐν συνδυασμῶ πρὸς τὴν (5), δίδει:

$$K_x(T, P) = \frac{K}{\prod_1^r (f_i^0)^{v_i}} \quad (11.6.13)$$

ὅπου  $f_i^0$  ἡ πτητικότητα τοῦ καθαρῶν συστατικοῦ  $i$  ὑπὸ θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν τὰς αὐτὰς πρὸς τὰς ἐπικρατούσας εἰς τὸ μίγμα.

Πρὸς διευκόλυνσιν τοῦ ὑπολογισμοῦ τῆς συνθέσεως τοῦ ἀντιδρώντος μίγματος εἶναι σκόπιμος ἡ εἰσαγωγή μιᾶς ἐντατικῆς μεταβλητῆς ἀντιδράσεως ε ὀριζομένης διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$\varepsilon = \frac{\xi}{\sum_1^r n_i^0} = \frac{\xi}{n^0} \quad (11.6.14)$$

ὅπου  $n^0 = \sum_1^r n_i^0$ . Ἡ μεταβλητὴ  $\varepsilon$ , ὀνομαζομένη βαθμὸς προόδου ἀντιδράσεως, δύναται, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (7.7.8), νὰ κυμαίνεται μεταξὺ τῶν ὁρίων:

$$0 \leq \varepsilon \leq \min \left| \frac{x_i^0}{v_i} \right| \quad (11.6.15)$$

ὅπου τὸ συστατικὸν  $i$  εἶναι ἐν ἑκ τῶν ἀντιδρώντων (ἀρνητικὸς στοιχειομετρικὸς συντελεστής). Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (14) εἰς τὴν (11.1.2) λαμβάνομεν:

$$de = \frac{dn_i}{v_i n^0} \quad (i = 1, \dots, r) \quad (11.6.16)$$

\*Ἀντικατάστασις τῆς  $\xi$  εἰς τὴν ἐξίσωσιν (7.7.14) ὑπὸ τῆς  $\varepsilon$  δίδει:

$$x_i = \frac{x_i^0 + \nu_i \varepsilon}{1 + \varepsilon \Delta \nu} \quad (i = 1, \dots, r) \quad (11.6.17)$$

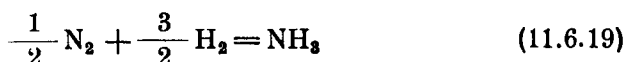
όπου  $\Delta \nu = \sum_1^r \nu_i$  και  $x_i^0 = \frac{n_i^0}{n^0}$  τὸ ἀρχικὸν γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ συστατικοῦ  $i$  (διὰ  $\varepsilon = 0$ ).

Αἱ  $r + 1$  ἐξισώσεις (17) καὶ (11) (ἢ ἀντὶ τῆς (11) ἢ (6) εἰς τὴν περίπτωσιν ἰδανικοῦ μίγματος) εἶναι ἐπαρκεῖς διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἐν ἰσορροπία τιμῶν τῶν  $r + 1$  μεταβλητῶν  $x_1, \dots, x_r$  καὶ  $\xi$ .

Ἡ εἰσαγωγή τῶν (17) εἰς τὴν (5) δίδει, λόγῳ τῆς (11), τὴν ἐξίσωσιν :

$$K_x = \prod_1^r \left( \frac{x_i^0 + \nu_i \varepsilon}{1 + \varepsilon \Delta \nu} \right)^{\nu_i} = \frac{K}{P^{\Delta \nu}} \exp \left( - \frac{P \Delta B}{RT} \right) = f(P, T) \quad (11.6.18)$$

Ἐστω ὡς παράδειγμα ἡ ἀντίδρασις συνθέσεως ἀμμωνίας :



Ἡ ἐξίσωσις (19) δύναται νὰ δοθῇ ὑπὸ τὴν γενικὴν μορφήν τῆς (11.1.1), ἐὰν γράψωμεν  $X_1 = NH_3$ ,  $X_2 = N_2$ ,  $X_3 = H_2$ ,  $\nu_1 = 1$ ,  $\nu_2 = -\frac{1}{2}$ ,  $\nu_3 = -\frac{3}{2}$ , ὅτε ἔχομεν :

$$X_1 - \frac{1}{2} X_2 - \frac{3}{2} X_3 = 0 \quad (11.6.20)$$

Δεδομένου ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν  $\Delta \nu = -1$ , δυνάμεθα νὰ γράψωμεν διὰ τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα  $x_1$ ,  $x_2$  καὶ  $x_3$ , τῆς ἀμμωνίας, τοῦ ἀζώτου καὶ τοῦ ὕδρογόνου (ἐξίσωσις 17) :

$$x_1 = \frac{x_1^0 + \varepsilon}{1 - \varepsilon}, \quad x_2 = \frac{x_2^0 - \frac{\varepsilon}{2}}{1 - \varepsilon}, \quad x_3 = \frac{x_3^0 - \frac{3\varepsilon}{2}}{1 - \varepsilon} \quad (11.6.21)$$

Ἡ εἰσαγωγή τῶν ἐξισώσεων (21) εἰς τὴν (18) δίδει :

$$\frac{(x_1^0 + \varepsilon)(1 - \varepsilon)}{\left(x_2^0 - \frac{\varepsilon}{2}\right)^{1/2} \left(x_3^0 - \frac{3\varepsilon}{2}\right)^{3/2}} = PK \exp \left[ - \frac{P}{RT} \left( B_1 - \frac{B_2}{2} - \frac{3B_3}{2} \right) \right] \quad (11.6.22)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ μίγμα θεωρηθῆ ὡς ἰδανικόν, χρησιμοποιήσῃς τῆς ἐξισώσεως (6), ἀντὶ τῆς (18), δίδει:

$$PK_P = \frac{(x_1^0 + \epsilon)(1 - \epsilon)}{\left(x_2^0 - \frac{\epsilon}{2}\right)^{1/2} \left(x_3^0 - \frac{3\epsilon}{2}\right)^{3/2}} \quad (11.6.23)$$

Γενικῶς ἐκ τῆς ἐξισώσεως (11) προκύπτει ὅτι ἐὰν  $\Delta v < 0$  καὶ  $\Delta B < 0$ , ἡ αὔξησης τῆς πίεσεως αὐξάνει τὴν ἀπόδοσιν ἔναντι τῆς ὑπολογιζομένης ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6), ἰσχυροῦσης δι' ἰδανικὸν ἀέριον.

Ἡ ἐξάρτησις τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δίδεται ὑπὸ ἐξισώσεως ἀναλόγου πρὸς τὴν (11.5.13), ἥτοι:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\sum v_i h_i^\ddagger}{RT^2} = \frac{h_r^\ddagger}{RT^2} \quad (11.6.24)$$

ὅπου  $h_r^\ddagger$  εἶναι ἡ ἐνθαλπία ἀντιδράσεως, ὅταν ἅπασαι αἱ οὐσαὶ αἰ μετέχουσαι εἰς τὴν ἀντίδρασιν εὐρίσκωνται εἰς τὴν κατάστασιν ἀναφορᾶς, ἡ ὁποία εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν εἶναι ἡ κατάστασις τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου. Ἡ  $K$  δὲν ἐξαρτᾶται βεβαίως ἀπὸ τὴν πίεσιν.

**Μεγίστη ἀπόδοσις ἀντιδράσεως.** Θεωρήσωμεν  $1, \dots, r'$  ἐκ τῶν  $r$  συστατικῶν ἀντιδράσεως ὡς ἀποτελοῦντα τὰ ἀντιδρώντα συστατικά καὶ  $r'+1, \dots, r$  τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως. Ὑποθέσωμεν ὅτι οἱ  $n_{r'+1}^0, \dots, n_r^0$  ἔχουν τιμὰς μηδενικὰς, ζητήσωμεν δὲ τὰς ἀρχικὰς συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν, εἰς τρόπον ὥστε ἡ μεταβλητὴ προόδου  $\xi$  εἰς τὴν θέσιν χημικῆς ἰσορροπίας νὰ λάβῃ τὴν μεγίστην δυνατὴν τιμὴν καὶ κατὰ συνέπειαν νὰ ἔχωμεν τὴν μεγίστην ἀπόδοσιν εἰς προϊόντα, ὑπὸ τὴν συνθήκην:

$$\sum_1^{r'} dn_i^0 = 0 \quad (11.6.25)$$

δηλαδὴ ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ὁ ὅλικὸς ἀριθμὸς γραμμομορίων τῶν ἀρχικῶς παρόντων συστατικῶν ( $1, \dots, r'$ ) εἶναι σταθερός.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (7.7.14) ἔχομεν:

$$x_i = \frac{n_i^0 + v_i \xi}{\sum_1^{r'} n_i^0 + \xi \Delta v} \quad (i = 1, \dots, r) \quad (11.6.26)$$

δεδομένου ὅτι ὁ ὅλικὸς ἀριθμὸς τῶν ἀρχικῶν γραμμομορίων εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἀποτελεῖται ἐκ τῶν γραμμομορίων τῶν  $r'$  συστατικῶν.

Εἰσάγοντες τὰς ἐξισώσεις (26) εἰς τὴν (5) λαμβάνομεν διὰ τὴν  $K_x$ :

$$K_x = \frac{\prod_1^r (n_i^0 + v_i \xi)^{v_i}}{(\sum_1^r n_i^0 + \xi \Delta v)^{\Delta v}} \quad (11.6.27)$$

Ἡ ἐξίσωσις (27), λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἐξισώσεως (6) ἰσχυοῦσης δι' ἰδανικὸν μίγμα, ὑπὸ συνθήκας σταθερᾶς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως γράφεται :

$$K_x = \frac{K_P}{P^{\Delta v}} = \frac{\prod_1^r (n_i^0 + v_i \xi)^{v_i}}{(\sum_1^r n_i^0 + \xi \Delta v)^{\Delta v}} = \text{σταθ.} \quad P, T = \text{σταθ.} \quad (11.6.28)$$

Λογαριθμίζοντες τὴν ἐξίσωσιν (28) λαμβάνομεν :

$$\sum_1^r v_i \ln (n_i^0 + v_i \xi) - \Delta v \ln (\sum_1^r n_i^0 + \xi \Delta v) = \text{σταθ.} \quad (11.6.29)$$

Τὸ διαφορικὸν τῆς ἐξισώσεως (29) γράφεται :

$$\sum_1^r \frac{v_i}{n_i^0 + v_i \xi} v_i d\xi + \sum_1^r \frac{v_i}{n_i^0 + v_i \xi} dn_i^0 - \frac{\Delta v}{\sum_1^r n_i^0 + \xi \Delta v} \Delta v d\xi = 0 \quad (11.6.30)$$

\* Ἄλλ' ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν διὰ δεδομένην ἀντίδρασιν ἔχομεν εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας  $\xi = f(n_1^0, \dots, n_r^0)$  καὶ ἐπομένως διὰ  $\xi = \text{μέγιστον}$ ,  $d\xi = 0$ . Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (30) ἀνάγεται εἰς τὴν :

$$\sum_1^r \frac{v_i}{n_i^0 + v_i \xi} dn_i^0 = 0 \quad (11.6.31)$$

Κατὰ ταῦτα εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας πρέπει νὰ ἰσχύουν συγχρόνως αἱ ἐξισώσεις (25) καὶ (31). Πολλαπλασιάζοντες τὴν ἐξίσωσιν (25) ἐπὶ τὸν παράγοντα  $\lambda$  καὶ προσθέτοντες τὴν προκύπτουσαν σχέσιν εἰς τὴν (31) ἔχομεν :

$$\sum_1^r \left( \frac{v_i}{n_i^0 + v_i \xi} + \lambda \right) dn_i^0 = 0 \quad (11.6.32)$$

Διὰ νὰ ἰκανοποιητῆαι ἡ ἐξίσωσις (32) δι' ὅλας τὰς τιμὰς τῶν μεταβλητῶν  $dn_1^0, \dots, dn_r^0$ , πρέπει νὰ ἰκανοποιουῦνται αἱ  $r'$  συνθήκαι :

$$\frac{v_i}{n_i^0 + v_i \xi} + \lambda = 0 \quad (i = 1, \dots, r') \quad (11.6.33)$$

Αἱ συνθῆκαι (33), ἂν ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ὅτι οἱ συντελεσταὶ  $v_1, \dots, v_{r'}$  εἶναι ἀρνητικοί, δύνανται νὰ γραφοῦν ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\frac{n_1^0}{|v_1|} = \frac{n_2^0}{|v_2|} = \dots = \frac{n_{r'}^0}{|v_{r'}|} = \frac{1}{\lambda} + \xi \quad (11.6.34)$$

Ἐντεῦθεν προκύπτει ὅτι, διὰ νὰ ἐπιτευχθῆ ἡ μέγιστη δυνατὴ τιμὴ τῆς  $\xi$  εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας, πρέπει οἱ ἀρχικοὶ ἀριθμοὶ γραμμομορίων  $n_1^0, \dots, n_{r'}^0$  νὰ ἐκλεγοῦν κατὰ τὸν τρόπον ἀνάλογον τῶν ἀντιστοίχων συντελεστῶν  $v_1, \dots, v_{r'}$ .

Γράφοντες τὴν ἐξίσωσιν (34) ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\frac{n_i^0}{|v_i|} = \frac{\sum_1^{r'} n_i^0}{\sum_1^{r'} |v_i|} = \frac{1}{\lambda} + \xi \quad (i = 1, \dots, r') \quad (11.6.35)$$

λαμβάνομεν :

$$x_i^0 = \frac{n_i^0}{\sum_1^{r'} n_i^0} = \frac{|v_i|}{\sum_1^{r'} |v_i|} \quad (i = 1, \dots, r') \quad (11.6.36)$$

Αἱ ἐξισώσεις (11.6.36) δίδουν τὰς ἀρχικὰς συνθέσεις τοῦ ἀντιδρώντος μίγματος, τὰς παρεχούσας τὴν μέγιστην ἀπόδοσιν εἰς τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως. Οὕτως εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας, ἡ σύνθεσις τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος διὰ τὴν μέγιστην ἀπόδοσιν εἰς ἀμμωνίαν εἶναι

$$x_{N_2}^0 = \frac{1}{4}, \quad x_{H_2}^0 = \frac{3}{4} \quad \text{καὶ βεβαίως } x_{NH_3}^0 = 0.$$

**Ἀδιαβατικαὶ ἀντιδράσεις.** Αἱ μέχρι τοῦδε ἐξετασθεῖσαι ἀντιδράσεις ἀφεώρων εἰς ἀντιδράσεις διεξαγομένας ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν. Ἐνδιαφέρον ἐπίσης παρουσιάζουν ἀντιδράσεις διεξαγομέναι ἀδιαβατικῶς καὶ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν (ἢ σταθερὸν ὄγκον). Δι' ἀντιδράσεις διεξαγομένας ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (3.6.6) μὲ τὴν πρόσθετον συνθήκην  $dq = 0$  :

$$dH = 0 \quad (11.6.37)$$

Ἄλλὰ  $H = H(P, T, \xi)$  καὶ ἐπομένως διὰ τὸ διαφορικὸν  $dH$  ἔχομεν :

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi = 0 \quad (11.6.38)$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις, λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν ἐξισώσεων (3.7.10) καὶ (11.2.1), γράφεται :

$$C_P dT + h_r d\xi = 0 \quad (11.6.39)$$

Ὑποθέσωμεν ὅτι εἰς τὴν ἀντίδρασιν παρίστανται ἀρχικῶς ( $\xi = 0$ ) ἕκ τῶν  $r$  συστατικῶν μόνον τὰ ἀντιδρώντα  $r'$ . Οὕτως ἔχομεν :

$$C_P = \sum_1^{r'} n_i^0 c_{iP}^0 \quad (11.6.40)$$

Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (40) εἰς τὴν (39) καὶ ὀλοκληρώνοντες μεταξὺ τῆς ἀρχικῆς θερμοκρασίας  $T^0$  καὶ τελικῆς  $T$  καὶ ἀπὸ  $\xi = 0$  ἕως  $\xi$  λαμβάνομεν :

$$\sum_1^{r'} \int_{T^0}^T n_i^0 c_{iP}^0 (T') dT' + \int_0^\xi h_r (T, \xi') d\xi' = 0 \quad (11.6.41)$$

Θεωροῦντες τὴν ἐνθαλπίαν ἀντιδράσεως  $h_r$  ἀνεξάρτητον τῆς συνθέσεως γράφομεν :

$$\sum_1^{r'} \int_{T^0}^T n_i^0 c_{iP}^0 (T') dT' + h_r (T) \xi = 0 \quad (11.6.42)$$

Ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ ὀλοκληρώματος εἰς τὴν ἐξίσωσιν (42) προϋποθέτει τὴν γνῶσιν τῆς ἐξαρτήσεως τῶν γραμμομοριακῶν θερμοχωρητικοτήτων  $c_{iP}^0$  τῶν συστατικῶν  $1, \dots, r'$  ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, π.χ. ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν ἐξισώσεων (3.7.11). Ἐπίσης ἡ ἐνθαλπία ἀντιδράσεως  $h_r (T)$  δύναται νὰ δοθῇ ὡς ἐξάρτησις τῆς θερμοκρασίας δι' ὀλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως Kirchhoff (11.2.22), ἐὰν εἶναι γνωστὴ ἡ  $h_r$  εἰς θερμοκρασίαν  $T^0$  (ἢ εἰς ἄλλην τινὰ θερμοκρασίαν).

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἡ ἐξίσωσις (42) δίδει μίαν σχέσιν μεταξὺ  $\xi$  καὶ  $T$ . Μία δευτέρα σχέσις μεταξὺ  $\xi$  καὶ  $T$  προκύπτει ἕκ τῆς ἐξισώσεως (28), ἐὰν εἶναι γνωστὴ ἡ ἐξάρτησις τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας  $K_P$  ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Αἱ δύο αὗται σχέσεις προσδιορίζουν τὴν μεταβλητὴν προόδου  $\xi$  καὶ τὴν θερμοκρασίαν  $T$  εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας τῆς ἀδιαβατικῶς καὶ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν διεξαχθείσης ἀντιδράσεως. Ὁ ὑπολογισμὸς ἀπλουστεύεται εἰς περιπτώσεις (ὡς εἰς ἀντιδράσεις καύσεως), κατὰ τὰς ὁποίας ἡ ἀντίδρασις προχωρεῖ πρακτικῶς πλήρως πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῶν προϊόντων. Ἐν

τοιαύτη περιπτώσει ἡ μεταβλητὴ προόδου ὑπολογίζεται ἐκ τῆς σχέσεως (7.7.8), ἐκ τῆς ὁποίας λαμβάνομεν  $\xi \simeq \min \left| \frac{n_i^0}{v_i} \right|$ . Εἰσαγωγή τῆς τιμῆς αὐτῆς εἰς τὴν ἐξίσωσιν (42) καθιστᾷ δυνατὸν καὶ τὸν ὑπολογισμόν τῆς θερμοκρασίας  $T$ . Οὕτως ὑπολογίζεται ἡ *μεγίστη θερμοκρασία φλογῶς* π.χ. ἐνὸς ὑδρογονάνθρακος. Ἐὰν εἰς τὴν ὑψηλὴν θερμοκρασίαν φλογὸς λαμβάνουν χώραν ἀντιδράσεις θερμοκῆς διασπάσεως, διὰ τὸν ἀκριβῆ ὑπολογισμόν τῆς θερμοκρασίας πρέπει νὰ ληφθοῦν καὶ αὐταὶ ὑπ' ὄψιν. Εἶναι πάντως προφανές ὅτι ἐὰν ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐξωθερμική, αὕτη, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξίσωσως (11.5.24), θὰ ὀδηγήσῃ εἰς κατάστασιν μὲ τιμὴν  $\xi$  μικροτέραν τῆς λαμβανομένης εἰς περίπτωσιν ἰσοθέρου διεξαγωγῆς τῆς ἀντιδράσεως.

### § 11.7. Ὅμοιογενεῖς ἀντιδράσεις εἰς διαλύματα

Ἐὰν ἅπαντα τὰ συστατικὰ τοῦ διαλύματος εἶναι καὶ συστατικὰ τῆς ἀντιδράσεως, ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας ὀρίζεται συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (11.5.12), εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἐλευθέρη ἐνθαλπία ἀντιδράσεως  $G_r^0$  προκύπτει ὡς γραμμικὸς συνδυασμὸς τῶν χημικῶν δυναμικῶν τῶν συστατικῶν εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Εἶναι αὕτη συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως, συνδέεται δὲ πρὸς τὴν σύνθεσιν καὶ τοὺς συντελεστὰς ἐνεργότητος εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας διὰ τῆς ἐξίσωσως (11.5.11), ἥτοι :

$$K(P, T) = \prod_1^r x_i^{\nu_i} \prod_1^r \gamma_i^{\nu_i} \quad (11.7.1)$$

Εἰς τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν ἰδανικοῦ διαλύματος ἡ ἐξίσωσις (1) γράφεται :

$$K(P, T) = \prod_1^r x_i^{\nu_i} \quad (\text{ἰδανικὸν διάλυμα}) \quad (11.7.2)$$

Ἡ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν πίεσιν ἐξάρτησις τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας δίδεται ὑπὸ τῶν ἐξίσωσεων (11.5.13) καὶ (11.5.16) ἀντιστοίχως, εἰς τὰς ὁποίας  $h_r^0 = \sum_1^r \nu_i h_i^0$  καὶ  $v_r^0 = \sum_1^r \nu_i v_i^0$ , ὅπου  $h_i^0$  καὶ  $v_i^0$  ἡ γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία καὶ ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ  $i$ .

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ συστατικὸν 1 ἀποτελεῖ ἀδρανῆ διαλύτην, ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς διὰ τὰ 2, . . . ,  $r$  ἀντιδρώντα συστατικὰ λαμβάνεται ἡ ἰδανικὴ ἀραιὰ κατάστασις (ἐξίσωσις 10.7.17) καὶ ἡ ἐξίσωσις (1) γράφεται :

$$K^*(P, T) = \prod_2^r x_i^{\nu_i} \prod_2^r (\gamma_i^*)^{\nu_i} \quad (11.7.3)$$



εἰς δὲ τὴν περίπτωσιν ἰδανικοῦ ἀραιοῦ διαλύματος ἀνάγεται εἰς τὴν :

$$K^*(P, T) = \prod_2^r x_i^{\nu_i} \quad (\text{ἰδανικὸν ἀραιὸν}) \quad (11.7.4)$$

Εἰς ἀμφοτέρως τὰς περιπτώσεις ἢ σταθερὰ ἰσορροπίας εἶναι συνάρτησις καὶ τοῦ διαλύτου.

Ἐὰν ἓν ἐκ τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν χαρακτηρισθῇ ὡς διαλύτης, λόγῳ τῆς ἐν περισσεῖα παρουσίας του εἰς τὸ διάλυμα, πρέπει, ἐφ' ὅσον διὰ τὰ ἐν διαλύσει συστατικά χρησιμοποιηθῇ ἢ ἐξίσωσις (10.7.17), διὰ τὸν διαλύτην νὰ χρησιμοποιηθῇ ἢ ἐξίσωσις (10.7.16). Κατὰ συνέπειαν ὁ διαλύτης θὰ ὑπαισέλθῃ εἰς τὴν ἐξίσωσιν κατὰ τρόπον ἀσύμμετρον ὡς πρὸς τὰ ὑπόλοιπα συστατικά, δηλαδὴ ὡς συντελεστὴς ἐνεργότητος θὰ χρησιμοποιηθῇ ὁ  $\gamma_1$  ἀντὶ τοῦ  $\gamma_1^*$ . Ἐν τούτοις εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἢ ἐξίσωσις (3), περιλαμβάνουσα βεβαίως τὸν παράγοντα  $x_1 \gamma_1$ , δὲν πλεονεκτεῖ ἔναντι τῆς (1). Ἀντιθέτως, εἰς περιπτώσιν ἐξόχως ἀραιοῦ διαλύματος (ὄχι ἀναγκαίως καὶ ἰδανικοῦ ἀραιοῦ) θὰ χρησιμοποιηθῇ ἢ ἐξίσωσις (3), εἰς δὲ τὴν περίπτωσιν ἰδανικοῦ ἀραιοῦ ἢ (4), δεδομένου ὅτι  $x_1 \simeq 1$  καὶ  $\gamma_1 \simeq 1$ .

Προκειμένον περὶ ἀραιῶν διαλυμάτων χρησιμοποιεῖται εὐρύτερον διὰ τὴν ἔκφρασιν τῆς συνθέσεως ἢ γραμμομοριακὴ συγκέντρωσις κατὰ βάρους  $m_i$ .

Οὕτω διὰ τὴν σταθερὰν ἰσορροπίας  $K_m$ , ἐὰν ὁ διαλύτης δὲν μετέχῃ εἰς τὴν ἀντίδρασιν, ἐκ τῆς ἐξίσωσεως (10.7.20) ἔχομεν :

$$K_m = \prod_2^r m_i^{\nu_i} (\gamma_{im}^*)^{\nu_i} \quad (11.7.5)$$

εἴτε εἰς ἰδανικὸν ἀραιὸν διάλυμα :

$$K_m = \prod_2^r m_i^{\nu_i} \quad (\text{ἰδανικὸν ἀραιὸν}) \quad (11.7.6)$$

Εἶναι προφανὲς ὅτι διὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῆς ἐξίσωσεως (6) δὲν ἀρκεῖ τὸ διάλυμα νὰ εἶναι εἰς τὴν ἀραιὰν περιοχὴν ἰδανικόν, ἀλλὰ πρέπει συγχρόνως νὰ εἶναι τόσον ἀραιόν, ὥστε νὰ δύναται νὰ θεωρηθῇ (ἐντὸς τοῦ πειραματικοῦ σφάλματος) ὡς γραμμικὴ ἢ ἐξάρτησις μεταξὺ  $x_i$  καὶ  $m_i$ . Βεβαίως ἐὰν ἡ τελευταία συνθήκη δὲν ἰσχύῃ θὰ ἠδύνατο νὰ χρησιμοποιηθῇ ἢ ἐξίσωσις (5). Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως αὐτὴν οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος  $\gamma_{im}^*$  συμπεριλαμβάνουν καὶ ἀποκλίσεις ἐκ τῆς γραμμικότητος μεταξὺ τῶν δύο κλιμάκων συνθέσεων. Πρέπει ἄρα ἢ ἐξίσωσις (5) νὰ χρησιμοποιηθῇ εἰς τὰς περιπτώσεις ἐκεῖνας, εἰς τὰς ὁποίας τὰ διαλύματα εἶναι μὲν ἀρκούντως ἀραιά, ὥστε νὰ ἰσχύῃ μὲ ἰκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν ἢ γραμμικότης μεταξὺ τῶν κλι-

μάκων συνθέσεως, δὲν εἶναι ἐν τούτοις εἰσέτι ἰδανικὰ ἀραιὰ (π.χ. εἰς διαλύματα ἡλεκτρολυτῶν).

Ἡ σταθερὰ  $K_m$  εἶναι βεβαίως συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας, τῆς πίεσεως καὶ τοῦ διαλύτου. Αἱ ἀριθμητικαὶ τιμαὶ τῶν εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον ἀναφερομένων σταθερῶν ἰσορροπίας διαφέρουν γενικῶς, δοθέντος ὅτι αὐταὶ ὀρίζονται ὡς πρὸς καταστάσεις ἀναφορᾶς διαφόρους.

Ἡ ἐξάρτησις τῶν σταθερῶν  $K^*$  καὶ  $K_m$  ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν πίεσιν δίδεται διὰ τῶν ἐξισώσεων (11.5.13) καὶ (11.5.16), ἐὰν εἰς αὐτὰς γραφῇ  $h_r^* = \sum_2^r \nu_i h_i^*$  καὶ  $\nu_r^* = \sum_2^r \nu_i \nu_i^*$ , ἀντὶ τῶν  $h_r^0$  καὶ  $\nu_r^0$ , ὅπου  $h_r^*$  καὶ  $\nu_r^*$  ἡ ἐνθαλπία καὶ ὁ ὄγκος ἀντιδράσεως εἰς ἀπειρον ἀραιώσιν.

Ἡ κατ' ὄγκον συγκέντρωσις  $c_i$  χρησιμοποιεῖται ἐνίοτε ἀντὶ τῆς  $m_i$ . Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (10.7.30) προκύπτουν αἱ:

$$K_c = \prod_1^r c_i^{\nu_i} (\gamma_{ic}^*)^{\nu_i} \quad (11.7.7)$$

$$K_c = \prod_1^r c_i^{\nu_i} \quad (\text{ἰδανικὸν ἀραιὸν}) \quad (11.7.8)$$

Ἡ ἐξάρτησις τῆς  $K_c$  ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν διαφέρει τῆς ἀντιστοίχου τῆς σταθερᾶς  $K_m$ . Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (10.7.27) ἔχομεν:

$$\mu_{i(c)}^* = \mu_i^* + RT \ln \frac{M_1}{1000 \rho_1}$$

καὶ ἐπομένως:

$$\sum_1^r \nu_i \mu_{i(c)}^* = \sum_1^r \nu_i \mu_i^* + RT \sum_1^r \nu_i \ln \frac{M_1}{1000 \rho_1}$$

Οὕτω διὰ τὴν  $K_c$  ἡ (11.5.12) γράφεται:

$$\ln K_c = -\frac{G_r^*}{RT} - \sum_1^r \nu_i \ln \frac{M_1}{1000 \rho_1} \quad (11.7.9)$$

Παραγωγίζοντες τὴν τελευταίαν ἐξίσωσιν ὡς πρὸς  $T$  ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὴν (11.4.9) ἔχομεν:

$$\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = \frac{h_r^*}{RT^2} + \sum_1^r \nu_i \frac{\partial \ln \rho_1}{\partial T} \quad (11.7.10)$$

Ἀλλὰ  $\alpha_1 = \frac{\partial \ln \nu_1}{\partial T} = -\frac{\partial \ln \rho_1}{\partial T}$  καὶ συνεπῶς ἡ ἐξίσωσις (11.7.10) γράφεται:

$$\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = \frac{h_r^*}{RT^2} - \alpha_1 \sum_1^r \nu_i \quad (11.7.11)$$

όπου  $\alpha_1$  ο συντελεστής θερμοκλής διαστολής του διαλύτου.

### § 11.8. 'Αντιδράσεις μεταξύ αερίων και στερεών

'Εστω αντίδρασις μεταξύ αερίων και καθαρών στερεών. 'Η εξίσωσις τής αντιδράσεως (11.1.1) εις την περίπτωσιν αὐτὴν δύναται νὰ γραφῆ:

$$\sum_1^r \nu_i X_i = \sum_S \nu_i X_i + \sum_G \nu_i X_i = 0 \quad (11.8.1)$$

ὅπου τὸ ἄθροισμα  $\sum_S$  ἔκτείνεται ἐπὶ τῶν στερεῶν καθαρῶν συστατικῶν, τὸ δὲ  $\sum_G$  ἐπὶ τῶν αερίων συστατικῶν.

Εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας ἔχομεν:

$$\sum_1^r \nu_i \mu_i = \sum_S \nu_i \mu_i^0(P, T) + \sum_G \nu_i \mu_i(P, T, x_i) = 0 \quad (11.8.2)$$

'Αλλὰ διὰ τὰ ἀέρια συστατικὰ ἐκ τῆς εξισώσεως (10.3.13) ἔχομεν:

$$\mu_i = \mu_i^+(T) + RT \ln f_i \quad (11.8.3)$$

Εἰσάγοντες τὴν εξίσωσιν (3) εἰς τὴν (2) λαμβάνομεν:

$$\sum_S \nu_i \mu_i^0(P, T) + \sum_G \nu_i \mu_i^+(T) + RT \sum_G \ln f_i^{\nu_i} = 0 \quad (11.8.4)$$

'Ορίζοντες τὴν σταθερὰν  $K$  διὰ τῆς εξισώσεως:

$$K(P, T) = \exp \left( - \frac{\sum_S \nu_i \mu_i^0 + \sum_G \nu_i \mu_i^+}{RT} \right) \quad (11.8.5)$$

λαμβάνομεν ἐκ τῆς (4):

$$K(P, T) = \prod_G f_i^{\nu_i} \quad (11.8.6)$$

'Εὰν ἡ ἀέριος φάσις θεωρηθῆ ὡς ἰδανικὴ, ἰσχύει  $f_i = P_i = P x_i$  καὶ ἐπομένως ἡ εξίσωσις (6) γράφεται:

$$K(P, T) = \prod_G P_i^{\nu_i} = \prod_G (P x_i)^{\nu_i} \quad (11.8.7)$$

$$\text{εἴτε:} \quad K_x = \prod_G x_i^{\nu_i} = \frac{K(P, T)}{P_G^{\sum \nu_i}} \quad (11.8.8)$$

Οὕτω διὰ τὴν ἀντίδρασιν :



εἶναι  $\nu_C = -1$ ,  $\nu_{\text{CO}_2} = -1$ ,  $\nu_{\text{CO}} = 2$  καὶ ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (5) γράφεται :

$$K(P, T) = \exp \left( - \frac{2\mu_{\text{CO}}^+ - \mu_{\text{CO}_2}^+ - \mu_C^0}{RT} \right) \quad (11.8.9)$$

ἢ δὲ ἐξίσωσις (6) :

$$K = \frac{f_{\text{CO}}^2}{f_{\text{CO}_2}} \quad (11.8.10)$$

\*Ἡ ἐξάρτησις τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, προκύπτουσα κατὰ τὰ ἤδη ἐκτεθέντα, δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξίσωσεως :

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{h_r^0}{RT^2} \quad (11.8.11)$$

ὅπου  $h_r^0 = \sum_1^r \nu_i h_i^0$ , τοῦ ἀθροίσματος λαμβανομένου ἐφ' ὄλων τῶν συστατικῶν (στερεῶν καὶ ἀερίων).

Εἰς περίπτωσιν ἰσορροπιῶν περιλαμβανουσῶν διαλύματα καὶ ἀερίους φάσεις, ἢ διαλύματα καὶ στερεὰ ἢ ἀκόμη στερεὰ διαλύματα καὶ ἀέρια, δυνατόν νὰ θεωρήσωμεν τὴν ἰσορροπία ὡς μίαν ὑπέρθεσιν ὁμοιογενοῦς ἰσορροπίας εἰς μίαν φάσιν (ὑγρὴν ἢ ἀέριον) καὶ ἰσορροπιῶν κατανομῆς τῶν ἐπὶ μέρους χημικῶν εἰδῶν μεταξὺ τῶν φάσεων.

### § 11.9. Ἀντιδράσεις μεταξὺ καθαρῶν στερεῶν ἢ ὑγρῶν

Δι' ἀντιδράσεις μεταξὺ καθαρῶν στερεῶν ἢ καθαρῶν ὑγρῶν ἢ καθαρῶν στερεῶν καὶ ὑγρῶν ἔχομεν :

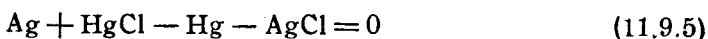
$$\sum_1^r \nu_i \mu_i = G_r^0 = \sum_1^r \nu_i \mu_i^0 = f(P, T) \quad (11.9.1)$$

εἰς ὅλας τὰς θερμοκρασίας, εἰς τὰς ὁποίας τὸ σύστημα ἐξακολουθεῖ νὰ ἀποτελεῖται ἀπὸ καθαρὰς φάσεις.

Διὰ τὴν ὕπαρξιν ἰσορροπίας ἐντὸς τῶν ὡς ἄνω ὁρίων θερμοκρασίας πρέπει νὰ ἰσχύη:

$$-A^0 = \sum v_i \mu_i^0 = f(T_e) = 0 \quad (11.9.2)$$

ἂν δὲν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὴν μικρὰν ἐπίδρασιν τῆς πιέσεως, ἡ ἐξίσωσις (2) δυνατὸν νὰ ἔχη ἢ νὰ μὴ ἔχη λύσιν διὰ θετικὴν τιμὴν  $T_e$ . Οὕτω διὰ τὰς ἀντιδράσεις:



ἡ ἐξίσωσις (2) δὲν ἔχει θετικὴν λύσιν. Ἄρα αἱ ἐν λόγω ἀντιδράσεις ὀδηγοῦν πλήρως πρὸς τὰ προϊόντα εἰς ὅλας τὰς θερμοκρασίας.

Εἰς ἐλαχίστας ἀντιδράσεις μεταξύ καθαρῶν στερεῶν καὶ ὑγρῶν φάσεων ἔχει διαπιστωθῆ ἡ ὕπαρξις θερμοκρασίας ἰσορροπίας  $T_e$  ἢ ἄλλως *θερμοκρασίας ἀντιστροφῆς* (δεδομένου ὅτι ἄνω τῆς θερμοκρασίας ταύτης ἡ κατεύθυνσις τῆς ἀντιδράσεως ἀντιστρέφεται). Ἐξαιρέσιν ἀποτελοῦν ἀλλοτροπικαὶ ἰσορροπίαὶ ἢ ἰσορροπίαὶ τήξεως καθαρῶν οὐσιῶν, ἂν αἱ ἐν λόγω ἰσορροπίαὶ συμπεριληφθοῦν εἰς τὴν ὡς ἄνω κατηγορίαν. Εἰς τὰς περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας δὲν ὑπάρχει λύσις τῆς ἐξισώσεως (2), ἰσχύει, εἰς ὅλας τὰς θερμοκρασίας:

$$G_r^0 < 0, \quad A^0 > 0 \quad (11.9.6)$$

Ἡ θερμοκρασία ἰσορροπίας (ἢ ἀντιστροφῆς)  $T_e$  δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ὡς ἐξῆς: λόγῳ τῆς ἐξισώσεως (11.4.5), ἡ (2) γράφεται:

$$G_r^0 = h_r^0 - T_e s_r^0 = 0 \quad (11.9.7)$$

$$\text{εἴτε:} \quad T_e = \frac{h_r^0}{s_r^0} = \frac{\sum_1^r v_i h_i^0}{\sum_1^r v_i s_i^0} \quad (11.9.8)$$

Διὰ τὴν  $h_r^0$  δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$h_r^0(T) = h_r^0(T') + \sum_1^r v_i [h_i^0(T) - h_i^0(T')] \quad (11.9.9)$$

Οὕτως ἐὰν δι' ἐκάστην τῶν οὐσιῶν ἡ ἐξάρτησις τῆς  $c_p^0$  ἀπὸ τὴν θερμοκρα-

σίαν ἔχη προσδιορισθῆ θερμομετρικῶς, ἢ δὲ ἐνθαλπία ἀντιδράσεως  $h_r^0$  ἔχη μετρηθῆ εἰς τινὰ θερμοκρασίαν  $T'$ , ἢ  $h_r^0$  δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9) εἰς οἰανδήποτε ἄλλην θερμοκρασίαν. Διὰ τὴν ἐντροπίαν ἀντιδράσεως  $s_r^0$  δυνάμεθα κατ' ἀναλογίαν νὰ γράψωμεν:

$$s_r^0(T) = s_r^0(T=0) + \sum_1^r \nu_i [s_i^0(T) - s_i^0(T=0)] \quad (11.9.10)$$

Ἐὰν αἱ  $c_{iP}$  ἔχουν μετρηθῆ μέχρις ἐπαρκῶς χαμηλῶν θερμοκρασιῶν, ὥστε νὰ εἶναι δυνατὴ προεκβολὴ εἰς  $T=0$ , αἱ  $s_i^0(T) - s_i^0(T=0)$  προσδιορίζονται (ἐξίσωσις 8.1.14). Οὕτως ἡ  $s_r^0(T)$  προσδιορίζεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως (10), ἐὰν εἶναι γνωστὴ ἢ  $s_r^0$  διὰ  $T=0$ . Ἀλλὰ δι' ἐσωτερικῶς εὐσταθεῖς φάσεις ἡ  $s_r^0$  ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδὲν διὰ  $T=0$  (ἐξίσωσις 8.1.5). Εἰς ὀλίγας, συνήθως γνωστάς, ἐξαιρέσεις ἔχομεν  $s_i^0(T=0) > 0$  (ἀνισότης 8.1.6), ἢ δὲ τιμὴ τῆς εἶναι γνωστὴ. Οὕτω προσδιορίζεται ἡ  $s_r^0(T=0)$ . Εἰσαγωγή τῶν ἐξισώσεων (9) καὶ (10) εἰς τὴν (8) καθιστᾷ δυνατόν τὸν ὑπολογισμόν τῆς  $T_c$ .

### § 11.10. Προσδιορισμὸς σταθερῶν ἰσορροπίας ἐκ θερμομετρικῶν δεδομένων

Κατ' ἀρχὴν ἡ σταθερὰ χημικῆς ἰσορροπίας, εἰς τὰς περιπτώσεις ἐκεῖνας εἰς τὰς ὁποίας ἀποκαθίσταται ταχέως χημικὴ ἰσορροπία, εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν, δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ἐκ μετρήσεων τῆς συνθέσεως καὶ τῶν ἐνεργοτήτων εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας. Ἐὰν ὁ ἀρχικὸς ἀριθμὸς γραμμομορίων εἶναι γνωστός, ἀπαιτεῖται ἡ μέτρησις τῆς συνθέσεως ἑνὸς ἐκ τῶν συστατικῶν εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας. Ἐξ αὐτῆς προσδιορίζεται ἡ μεταβλητὴ προόδου καὶ ἐκ τῶν ἐξισώσεων (7.7.14) αἱ συνθέσεις τῶν ὑπολοίπων συστατικῶν. Ἐὰν αἱ ἐνεργότητες δὲν εἶναι γνωσταί, ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ἐκ μετρήσεων τοῦ γινομένου  $\prod_2^r x_i^{\nu_i}$  ὑπὸ  $P, T$  σταθερὰ εἰς διαφόρους συνθέσεις μέχρις ἐπαρκῶς ἀραιῶν διαλυμάτων καὶ γραφικῆς προεκβολῆς τούτου εἰς  $x_1 \rightarrow 1$ , δεδομένου ὅτι ὡς ἐκ τῆς ἐξισώσεως (11.7.4) προκύπτει:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \prod_2^r x_i^{\nu_i} = K^*(P, T) \quad (11.10.1)$$

Εἰς τὰς περιπτώσεις ἐκεῖνας, εἰς τὰς ὁποίας ἡ ἰσορροπία ὑπὸ συνήθεις πειραματικὰς συνθήκας (θερμοκρασίας καὶ πίεσεως) δυσκόλως ἢ οὐδὲν ἀπο-

καθίσταται, ή σταθερά ισορροπίας υπολογίζεται έμμέσως, εάν υπάρχουν έπαρκή θερμοδομετρικά δεδομένα. Η μέθοδος είναι όμοια προς την χρησιμοποιηθείσαν εις την προηγουμένην παράγραφον διά τον υπολογισμόν της  $T_0$  (θερμοκρασίας αντιστροφής). Έν τούτοις λόγω του μεγάλου ενδιαφέροντος, τό όποιον παρουσιάζει ό έμμεσος υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας, θα περιγραφώμεν έν συνεχεία λεπτομερέστερον την μέθοδον ταύτην.

Ός εκ της έξιώσεως όρισμού της (11.5.12) προκύπτει, ή σταθερά ισορροπίας συνδέεται με την πρότυπον έλευθέρην ενέργειαν αντίδράσεως  $G_r^0$ . Έπομένως τό πρόβλημα μετατίθεται εις τον υπολογισμόν της  $G_r^0$  διά δεδομένην αντίδρασιν. Η  $G_r^0$  συνδέεται με την πρότυπον ένθαλπίαν αντίδράσεως  $h_r^0$  και την πρότυπον έντροπίαν αντίδράσεως  $s_r^0$  διά της έξιώσεως (11.4.5). Έπομένως εάν δι' εκάστην αντίδρασιν δίδονται αι  $h_r^0$  και  $s_r^0$ , διά δεδομένην θερμοκρασίαν και πίεσιν, ή  $G_r^0$  και συνεπώς και ή σταθερά ισορροπίας προσδιορίζονται.

Άφ' έτέρου, ως ήδη έξετέθη εις την παράγραφον (11.2), ή ένθαλπία αντίδράσεως προσδιορίζεται εκ των ένθαλπιών σχηματισμού των ένώσεων των εισερχομένων εις την αντίδρασιν. Εάν εις την αντίδρασιν μετέχουν και στοιχεία, ή θερμοότης σχηματισμού τούτων, ως εκ του όρισμού της θερμοότητος σχηματισμού (και γενικώτερον οίασδήποτε ιδιότητος σχηματισμού), ίσοϋται προς τό μηδέν. Έπομένως γενικεύοντες την έξιώσιν (11.2.19), γράφομεν δι' οίανδήποτε ιδιότητα αντίδράσεως :

$$z_r^0 = \sum_1^r \nu_i z_{if}^0 \quad (11.10.2)$$

Όπου  $z_{if}^0$  ή αντίστοιχος ιδιότης σχηματισμού της ένώσεως  $i$  εκ των στοιχείων της εις την εϋσταθή κατάστασιν εις πίεσιν  $P$  και θερμοκρασίαν  $T$ . Θα εξετάσωμεν κχωρισμένως τον τρόπον υπολογισμού των θερμοτήτων σχηματισμού άφ' ένός και των έντροπιών σχηματισμού άφ' έτέρου. Εις άμφοτέρας τας περιπτώσεις τά άποτελέσματα αναφέρονται εις σχετικούς πίνακας διά  $P = 1 \text{ atm}$  και  $T = 298.15 \text{ K}$ .

Όπου τούτο είναι δυνατόν, ή ένθαλπία σχηματισμού μιάς ένώσεως μετρείται διά του θερμοδομέτρου εις τина θερμοκρασίαν και πίεσιν, υπολογίζεται δε αύτη εις την θερμοκρασίαν των  $298.15 \text{ K}$  διά της χρησιμοποιήσεως της έξιώσεως Kirchhoff (11.2.22) και εις πίεσιν  $1 \text{ atm}$  διά χρησιμοποιήσεως της έξιώσεως (11.2.24), εάν εξαρτάται άπό την πίεσιν. Εάν άμεσος μέτρησις της ένθαλπίας σχηματισμού δέν είναι έφικτή, δυνάμεθα, χρησιμοποιούντες τον νόμον του Hess, να εκλέξωμεν κατάλληλον όμάδα αντιδράσεων, των όποίων αι ένθαλπίαι σχηματισμού μετροϋνται πειραματικώς, εκ γραμμι-

κοῦ δὲ συνδυασμοῦ τῶν ὁποίων δύναται νὰ προκύψῃ ἡ περὶ ἧς πρόκειται ἀντίδρασις σχηματισμοῦ. Οὕτως ἡ ἐνθαλπία σχηματισμοῦ ὑπολογίζεται ἐκ τῶν ἐνθαλπιῶν ἀντιδράσεως τῆς ἐπιλεγείσης ὁμάδος διὰ χρησιμοποίησεως τῆς ἐξισώσεως (11.2.13).

Ἡ ἐκτεθεισα μέθοδος δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἐφαρμοσθῇ εἰς τὴν περιπτώσιν ὑπολογισμοῦ ἐντροπιῶν σχηματισμοῦ, δεδομένου ὅτι διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐντροπίας ἀντιδράσεως ἐκ τῆς ἀνταλλασσομένης θερμότητος ἀπαιτεῖται ἀντιστρεπτή διεξαγωγή τῆς ἀντιδράσεως. Τοῦτο εἰς ὀλίγας μόνον περιπτώσεις εἶναι δυνατόν, ὡς π.χ. εἰς ἀντιδράσεις λαμβανούσας χώραν μέσῳ γαλβανικῶν κυττάρων.

Λύσιν εἰς τὸ πρόβλημα παρέχει ὁ τρίτος νόμος. Βάσει τοῦ νόμου τούτου ἡ ἀπόλυτος ἐντροπία ἐνὸς στοιχείου δύναται νὰ ὑπολογισθῇ, ἐὰν ἡ θερμοχωρητικότητα τοῦ στοιχείου ἔχῃ μετρηθῇ μέχρις ἐπαρκῶς χαμηλῆς θερμοκρασίας, ὥστε νὰ εἶναι δυνατόν διὰ τὴν προεκβολὴν εἰς  $T=0$  νὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ ἐξίσωσις Debye (9.7.19).

Διὰ τὴν ἀπόλυτον τιμὴν τῆς ἐντροπίας  $s_k^0$  στοιχείου  $k$  εἰς 298.15 K δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$s_k^0 (T = 298.15) = s_k^0 (T = 0) + [s_k^0 (T = 298.15) - s_k^0 (T = 0)] \quad (11.10.3)$$

ὅπου  $s_k^0 (T = 0)$  ἡ τιμὴ τῆς ἐντροπίας τοῦ στοιχείου  $k$  εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν, ἡ δὲ διαφορὰ  $[s_k^0 (T = 298.15) - s_k^0 (T = 0)]$  παριστᾷ τὴν αὔξησιν τῆς ἐντροπίας τοῦ στοιχείου κατὰ τὴν θέρμανσίν του ἀπὸ  $T = 0$  εἰς  $T$ , ἀντιστοιχεῖ δὲ αὕτη πρὸς τὸ ὀλοκλήρωμα τῆς ἐξισώσεως (8.1.13). Ἡ τιμὴ τοῦ ὀλοκληρώματος τούτου ὑπολογίζεται, ἔφ' ὅσον εἶναι γνωστὴ ἡ ἐξάρτησις τῆς θερμοχωρητικότητος ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν μεταξὺ  $T = 0$  καὶ  $T$ .

Ἐφ' ὅσον ἡ φάσις εἶναι ἐσωτερικῶς εὐσταθής, ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (8.1.5) :

$$s_k^0 (T = 0) = 0 \quad (11.10.4)$$

Κατὰ ταῦτα εἰς τὰς περιπτώσεις ἰσχύος τῆς ἐξισώσεως (4) ἡ ἀπόλυτος ἐντροπία τῶν στοιχείων δύναται νὰ ὑπολογισθῇ εἰς 298.15 K καὶ πίεσιν 1 atm, ἡ δὲ ἐντροπία σχηματισμοῦ μιᾶς ἐνώσεως ὑπολογίζεται ἐκ σχέσεως ἀναλόγου πρὸς τὴν (11.2.15).

Ἐκ τῶν ἐνθαλπιῶν καὶ ἐντροπιῶν σχηματισμοῦ ὑπολογίζεται ἀκολούθως ἡ ἐλευθέρη ἐνθαλπία σχηματισμοῦ τῶν διαφόρων ἐνώσεων δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἀναλόγου πρὸς τὴν (11.4.5) ἐξισώσεως :  $G_{if}^0 = h_{if}^0 - Ts_{if}^0$ . Ἐκ τούτων δὲ ὑπολογίζονται ἡ ἐλευθέρη ἐνθαλπία ἀντιδράσεως οἰασδήποτε ἀντιδράσεως δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (2) καὶ τέλος, μέσῳ τῆς ἐξισώσεως (11.5.12), ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας.