

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΧΙ

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΚ ΧΗΜΙΚΩΣ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

§ 11.1. Ίδιότητες αντιδράσεως

Εἰς τὴν παράγραφον (7.7) ἐξητάσθη ἡ περίπτωσις συστημάτων ἀποτελουμένων ἐξ r μοριακῶν εἰδῶν, δυναμένων ν' ἀντιδράσουν χημικῶς κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :

$$\sum_1^r \nu_i X_i = 0 \quad (11.1.1)$$

*Ἡ συντεταγμένη ἢ μεταβλητὴ προόδου ἀντιδράσεως ξ , ἐκτατικὴ ἰδιότης, ἔχουσα διαστάσεις ποσοῦ οὐσίας, εἰσήχθη διὰ τῆς ἐξισώσεως (7.7.5) :

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (i = 1, \dots, r) \quad (11.1.2)$$

*Ὁ ἀριθμὸς γραμμομορίων τῶν ἀντιδρώντων εἰδῶν εἰς τινὰ χρόνον t δίδεται διὰ τῶν ἐξισώσεων (7.7.6) :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad (i = 1, \dots, r) \quad (11.1.3)$$

ὅπου n_1^0, \dots, n_r^0 ὁ ἀριθμὸς γραμμομορίων εἰς χρόνον $t = 0$.

*Ἡ συνθήκη χημικῆς ἰσορροπίας ἐκφράζεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (7.7.20) ἢ τῆς (7.7.26), δηλαδὴ τῶν ἐξισώσεων :

$$-\sum_1^r \nu_i \mu_i = A = 0 \quad (11.1.4)$$

ὅπου A ἡ χημικὴ συγγένεια ἀντιδράσεως.

Οἰαδήποτε ἐκτατικὴ ἰδιότης Z , διὰ δεδομένον ἀρχικὸν ἀριθμὸν γραμμομορίων n_1^0, \dots, n_r^0 , δύναται νὰ δοθῇ ὡς συνάρτησις τῶν μεταβλητῶν P , T καὶ ξ , ἦτοι :

$$Z = Z(P, T, \xi) \quad (11.1.5)$$

Τὸ διαφορικὸν dZ , ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν, γράφεται :

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial \xi} d\xi \quad P, T = \text{σταθ.} \quad (11.1.6)$$

* Ἄλλ' ὑπὸ P, T σταθερά: $Z = Z(n_1, \dots, n_r)$ καὶ $n_i = n_i(\xi)$ ($i=1, \dots, r$)

* Ἐπομένως $\left(\frac{\partial Z}{\partial \xi}\right)_{P, T} = \sum_1^r \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right) \frac{dn_i}{d\xi}$ (βλέπε καὶ ἐξίσωσιν Π. 1.2).

Εἰσαγόντες εἰς τὴν τελευταίαν αὐτὴν ἐξίσωσιν τὰς (7.9.7) καὶ (2) λαμβάνομεν τὴν :

$$z_r = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi}\right)_{P, T} = \sum_1^r v_i z_i \quad (11.1.7)$$

ἀποτελοῦσαν ἐξίσωσιν συνδέσεως κλειστῶν συστημάτων, εἰς τὰ ὅποια λαμβάνει χώραν χημικὴ ἀντίδρασις, καὶ ἀνοικτῶν συστημάτων.

* Ἡ διὰ τῆς ἐξισώσεως (7) ὀρισθεῖσα ιδιότης z_r ὀνομάζεται *διαφορικὴ ιδιότης ἀντιδράσεως*, ἐξαρτᾶται δὲ διὰ δεδομένον ἀρχικὸν ἀριθμὸν γραμμομορίων ἀπὸ τὴν μεταβλητὴν ἀντιδράσεως ξ , δηλαδὴ ἀπὸ τὴν σύνθεσιν τῆς φάσεως. Ὡς ἐκ τοῦ ὀρισμοῦ τῆς προκύπτει, εἶναι αὕτη ἐντατικὴ ιδιότης.

* Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (7) λαμβάνομεν δι' ὀλοκληρώσεως :

$$\Delta Z = \int_{\xi_1}^{\xi_2} z_r d\xi \quad P, T = \text{σταθ.} \quad (11.1.8)$$

Εἰς τὰς περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας ἡ z_r δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν σύνθεσιν, ἢ εἰς ἀντιδράσεις λαμβανούσας χώραν μεταξὺ συστατικῶν εἰς καθαρὰς φάσεις δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$\Delta Z = z_r \Delta \xi \quad P, T = \text{σταθ.} \quad (11.1.9)$$

* Ἐὰν συμφωνήσωμεν νὰ γράψωμεν $\Delta \xi = \xi^+ - \xi^- = 1$, ἐφ' ὅσον ἡ ἀντίδρασις προχωρεῖ κατὰ ἓν γραμμομόριον ἀντιδράσεως, ἔχομεν :

$$\Delta Z_r = z_r \xi^+ \quad P, T = \text{σταθ.} \quad (11.1.10)$$

ὅπου ΔZ_r ἡ αὐξησις τῆς ἐκτατικῆς ιδιότητος Z ($Z = G, H, S, V$ κλπ.), ὅταν ἡ ἀντίδρασις προχωρήσῃ κατὰ $\Delta \xi = 1$.

* Ἡ ποσότης ΔZ_r , καλουμένη *ὀλοκληρωτικὴ ιδιότης ἀντιδράσεως*, εἶναι

ιδιότης έκτατική και δὲν πρέπει νὰ συγγέεται πρὸς τὴν έντατικήν z_r . Ἀκόμη καὶ εἰς τὴν ἐξαιρετικήν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ ἀριθμητικαὶ τιμαὶ τῶν δύο ιδιοτήτων συμπλῆτουν, αὐταὶ διαφέρουν εἰς τὰς διαστάσεις. Πρέπει πρὸς τούτους νὰ σημειωθῇ 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 ΔZ_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) :

$$\Delta G = \int_0^\xi G_r d\xi' = \int_0^\xi \sum_1^r \nu_i \mu_i d\xi' = - \int_0^\xi Ad\xi' \quad \left. \vphantom{\Delta G} \right\} \quad (11.1.11)$$

$$\Delta S = \int_0^\xi s_r d\xi' = \int_0^\xi \sum_1^r \nu_i s_i d\xi' \quad \left. \vphantom{\Delta S} \right\} \quad (11.1.12)$$

$$\Delta H = \int_0^\xi h_r d\xi' = \int_0^\xi \sum_1^r \nu_i h_i d\xi' \quad \left. \vphantom{\Delta H} \right\} \quad (11.1.13)$$

$$\Delta V = \int_0^\xi v_r d\xi' = \int_0^\xi \sum_1^r \nu_i v_i d\xi' \quad \left. \vphantom{\Delta V} \right\} \quad (11.1.14)$$

P, T = σταθ.

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

$$\Delta G_r = \sum_1^r \nu_i \mu_i \xi^+ = G_r \xi^+ = - A \xi^+ \quad \left. \vphantom{\Delta G_r} \right\} \quad (11.1.15)$$

$$\Delta S_r = s_r \xi^+, \Delta H_r = h_r \xi^+, \Delta V_r = v_r \xi^+ \quad \left. \vphantom{\Delta S_r} \right\} \quad (11.1.16)$$

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 ΔH_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 ΔH_r καὶ h_r ἔχουν τὴν αὐτὴν ἀριθμητικὴν τιμὴν.

Ἡ ΔH_r δύναται νὰ προσδιορισθῇ πειραματικῶς διὰ τοῦ θερμοιδόμετρου. Ἔστω 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 (θερμοιδόμετρον), 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 ἐμμέσως, 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 ν_i τῆς $s + 1$ ἀντιδράσεως συνδέονται πρὸς τοὺς στοιχειομετρικοὺς συντελεστάς ν_i^{α} διὰ τῆς ἐξισώσεως:

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

ὅπου οἱ συντελεσταὶ σ^{α} παριστοῦν τὴν συμβολὴν τῆς ἀντιδράσεως α 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 α 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, εὐρισκομένων 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 συνιστώντων 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 :

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

είς ὅλας τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις, εἰς τὰς ὁποίας τὰ στοιχεῖα \mathcal{Z}_k διατηροῦνται, ἀποκλειομένων βεβαίως τῶν πυρηνικῶν. Πράγματι ὁ ἀριθμὸς $\sum_1^r \nu_k^i$ ἐκφράζει τὴν μεταβολὴν τοῦ στοιχείου k εἰς τὴν ἀντίδρασιν, δεδομένου ὅτι ν_k^i εἶναι μέτρον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων τοῦ στοιχείου k εἰς τὴν ἔνωσιν i καὶ ν_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 ὑπηρεσχομένων εἰς τὴν ἀντίδρασιν. Αἱ ἐνθαλπίαὶ σχηματισμοῦ ἀναγράφονται εἰς σχετικὸν πίνακα διαθερμοκρασίαν 25°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 Δc_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 ξ , ἢ V καὶ T , ἀντὶ τῶν P καὶ T , ἔχομεν τὴν ἀνάλογον τῆς (11.1.5) ἔξισωσιν :

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

διὰ τὴν ἐξάρτησιν μιᾶς ἑκτατικῆς 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 ΔU_r ἡ ὁλοκληρωτικὴ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια ἀντιδράσεως ἢ θερμοτῆς ἀντιδράσεως ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον.

Ἡ ἐξάρτησις μεταξὺ τῶν u_r καὶ h_r προκύπτει ὡς ἑξῆς: Μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν U , ξ , 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 ξ , ὑπὸ P , T σταθερά, λαμβάνομεν τὴν ἔξισωσιν :

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

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

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

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

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

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

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 ὅρος 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 ἀπλοποιηθῆ, ἐὰν τὰ ἀέρια θεωρηθῶν ὡς ἰδανικά. Οὕτω διὰ τὰ τελευταῖα ἰσχύει $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} = 0$ καὶ συνεπῶς ἔχομεν :

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

ὅπου τὸ ἄθροισμα ἐκτείνεται ἐπὶ τῶν ἀερίων συστατικῶν r' μόνον. Ἀλλὰ δι' ἀέριον ἰδανικὸν μίγμα ἡ ἐξίσωσις (10.3.20) γράφεται $Pv = RT$ καὶ δόθεντος 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 :

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

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

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

Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ ἄθροισμα $\sum_1^{r'} v_i$, 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 :

$$v_{O_2} = -1, \quad v_{CO_2} = 1, \quad \sum v_i = 0 \quad \text{καὶ ἐντεῦθεν: } h_r = u_r.$$

§ 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 ξ , 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 μετασχηματισθῆ 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, εὕρισκο-
μένας ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν, διαφερούσας δὲ κατὰ μονάδα
ὡς πρὸς τὴν μεταβλητὴν ἀντιδράσεως ξ , λαμβάνομεν :

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

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

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

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

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

ὁπον ΔG_r , ΔH_r καὶ ΔS_r εἶναι αἱ ἀντίστοιχοι ὀλοκληρωτικοὶ ἰδιότητες ἀντι-
δράσεως.

§ 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 γνωστή, 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' ἄερια μίγματα, ἰδανικὰ διαλύματα, ἰδανικὰ ἀραιὰ διαλύματα καὶ πραγματικὰ διαλύματα.

'Εὰν ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς διὰ τὸ συστατικὸν i εἰς διάλυμα χρησιμοποιηθῇ ἡ κατάστασις τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ i , ἔχομεν διὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν μ_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 εὐρίσκονται εἰς καθαρὰν κατάστασιν, x_i καὶ γ_i τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα καὶ ὁ συντελεστὴς 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 ξ (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 μ_i^0 τὸ χημικὸν δυναμικὸν τῆς ἐνώσεως i εἰς καθαρὰν κατάστασιν καὶ μ_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 ἐνθαλπίαι σχηματισμοῦ ἀναγράφονται εἰς σχετικὸς πίνακας διὰ θερμοκρασίαν 25°C καὶ πίεσιν 1 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 μ_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 , γ_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 ξ 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 ξ , εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας. Ἡ ἐλευθέρη ἐνθαλπία ἀντιδράσεως κλειστῆς φάσεως, εἰς τὴν ὁποίαν λαμβάνει χώραν χημικὴ ἀντίδρασις, εἶναι συνάρτησις τῶν μεταβλητῶν P , T καὶ ξ . 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 ξ_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 ὅλικη πίεσις τοῦ ἀερίου μίγματος.

Εισάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (3) εἰς τὴν (2) λαμβάνομεν διὰ τὴν προσέγγι-
σιν 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 ὁποία 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 σχετι-
κῶς πιέσεις δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ καταστατικὴ ἐξίσωσις (10.3.40),
ἢ ὁποία, 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 $\Delta B = \sum_1^r \nu_i B_{ii}$ λαμ-
βάνομεν :

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

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

*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 καθαροῦ 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 ε , 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 ξ εἰς τὴν ἐξίσωσιν (7.7.14) ὑπὸ τῆς ε δίδει:

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

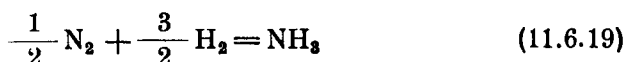
όπου $\Delta \nu = \sum_1^r \nu_i$ και $x_i^0 = \frac{n_i^0}{n^0}$ τὸ ἀρχικὸν γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ συστατικοῦ i (διὰ $\varepsilon = 0$).

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 ξ .

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:

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

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 αἱ 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 ξ 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 λ 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 μεγίστη δυνατὴ τιμὴ τῆς ξ εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας, πρέπει οἱ ἀρχικοὶ ἀριθμοὶ γραμμομορίων $n_1^0, \dots, n_{r'}^0$ νὰ ἐκλεγοῦν κατὰ 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 μεγίστην ἀπόδοσιν εἰς τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως. Οὕτως εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας, ἡ σύνθεσις τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος διὰ τὴν μεγίστην ἀπόδοσιν εἰς ἀμμωνίαν εἶναι

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

Ἄδιαβατικαὶ 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 :

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

Ἐπιθέσωμεν 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 ξ 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 ξ καὶ T . Μία δευτέρα σχέσις μεταξὺ ξ 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 ξ 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 ἐξωθερμικὴ, αὕτη, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξίσωσως (11.5.24), θὰ ὀδηγήσῃ εἰς κατάστασιν μὲ τιμὴν ξ 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 ὑπείσθῃ εἰς τὴν ἐξίσωσιν κατὰ τρόπον ἀσύμμετρον ὡς πρὸς τὰ ὑπόλοιπα συστατικά, δηλαδὴ ὡς συντελεστὴς ἐνεργότητος θὰ χρησιμοποιηθῇ ὁ γ_1 ἀντὶ τοῦ γ_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 περίπτωσιν 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 μετέχη 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 ἰσχύη θὰ ἠδύνατο νὰ χρησιμοποιηθῇ ἢ ἐξίσωσις (5). Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως αὐτὴν οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος γ_{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 ἰσχύη 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 ν_r^0 , ὅπου h_r^* καὶ ν_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 α_1 ο συντελεστής θερμοκλής διαστολής του διαλύτου.

§ 11.8. 'Αντιδράσεις μεταξύ αερίων και στερεών

Έστω αντίδρασις μεταξύ αερίων και καθαρών στερεών. Η εξίσωσις της 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:

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

Ἀλλὰ 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:

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

Ὁρίζοντες 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):

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

Ἐὰν 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 $\nu_C = -1$, $\nu_{CO_2} = -1$, $\nu_{CO} = 2$ καὶ ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (5) γράφεται :

$$K(P, T) = \exp \left(- \frac{2\mu_{CO}^+ - \mu_{CO_2}^+ - \mu_C^0}{RT} \right) \quad (11.8.9)$$

ἢ δὲ ἐξίσωσις (6) :

$$K = \frac{f_{CO}^2}{f_{CO_2}} \quad (11.8.10)$$

*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 :

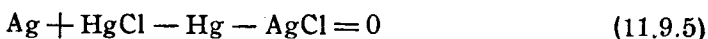
$$\sum_1^r \nu_i \mu_i = G_r^0 = \sum_1^r \nu_i \mu_i^0 = f(P, T) \quad (11.9.1)$$

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:

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

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:

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

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

Διὰ τὴν h_r^0 δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

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

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 αντίστροφής). 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 τās περιπτώσεις τὰ άποτελέσματα άναφέρονται 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 K διά της χρησιμοποιήσεως της έξιώσεως Kirchhoff (11.2.22) και εις πίεσιν 1 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 αντίδράσεων, των όποίων αι ένθαλπίαι σχηματισμού μετροϋνται πειραματικώς, εκ γραμμι-

κοῦ δὲ συνδυασμοῦ τῶν ὁποίων δύναται νὰ προκύψῃ ἢ 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 εφαρμοσθῇ εἰς τὴν περιπτώσιν ὑπολογισμοῦ ἐντροπιῶν σχηματισμοῦ, δεδομένου ὅτι διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐντροπίας ἀντιδράσεως ἐκ τῆς ἀνταλλασσομένης θερμοδότητος 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 οἰασθήποτε ἀντιδράσεως δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (2) καὶ τέλος, μέσῳ τῆς ἐξισώσεως (11.5.12), ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας.

Εἰς ὀλίγας γνωστὰς περιπτώσεις ἢ οὕτως ὑπολογισθεῖσα ἔντροπία, καλουμένη καὶ *θερμομετρικὴ ἔντροπία*, διαφέρει τῆς φασματοσκοπικῶς μετρηθείσης κατὰ $R \ln 2$ ἢ $R \ln \frac{3}{2}$. Αἱ πλέον συνήθεις ἐνώσεις, εἰς τὰς ὁποίας διεπιστώθη ἡ διαφορὰ αὕτη, εἶναι αἱ: CO , N_2O , NO καὶ H_2O , ὀφείλεται δὲ τοῦτο εἰς τὴν ὑπαρξίν ἐσωτερικῆς μετασταθείας, διατηρουμένης εἰς $T = 0$ (βλέπε τρίτον νόμον). Ἐπομένως εἰς ὑπολογισμούς, εἰς τοὺς ὁποίους ὑπείσ-
 ἔρχονται αἱ ἀνεφερθεῖσαι ἐνώσεις, πρέπει εἰς τὴν θερμομετρικὴν ἔντρο-
 πίαν νὰ προστίθεται ἡ τιμὴ $R \ln 2$ διὰ τὰς CO , N_2O , NO καὶ ἡ τιμὴ $R \ln \frac{3}{2}$
 διὰ τὸ H_2O . Παράλειψις τῆς προσθήκης τοῦ ὡς ἄνω ὄρου συνεπάγεται σφάλμα εἰς τὴν σταθερὰν ἰσορροπίας κατὰ τὸν παράγοντα 2 περίπου.