ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Β΄.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

---

§ 1. Χαρακτηρισμὸς τῆς κινητικῆς θεωρίας. Σύγκρισις τῶν μεθόδων αὐτῆς μετὰ τῆς Θερμοδυναμικῆς.

Ἡ κινητικὴ θεωρία εἶναι δημιούργημα τοῦ παρελθόντος αἰῶνος. Βασίζεται ἐπὶ τῆς ἀρχῆς τῆς ἀτομικῆς θεωρίας, καθ' ἣν ἡ ὕλη ἀποτελεῖται ἐκ μικροτάτων μὴ περαιτέρω τμητῶν σωματίων, τῶν ἀτόμων, διὰ τῆς ἀμοιβαίας ἐπενεργείας καὶ τῆς διαφόρου συγκροτήσεως τῶν ὁποίων συντελοῦνται ὅλα τὰ φαινόμενα καὶ ὅλαι αἱ μεταβολαὶ τοῦ ὑλικοῦ κόσμου. Ὅλως ἀντιθέτως πρὸς τὴν Θερμοδυναμικήν, ἡ ὁποία ὡς εἴδομεν ἐξετάζει μόνον τὴν ἀρχικὴν καὶ τὴν τελικὴν κατάστασιν ἀλλοιουμένου συστήματος, ἀδιαφοροῦσα διὰ τὰς ἐνδιαμέσους καταστάσεις, ἡ κινητικὴ θεωρία ἀποσκοπεῖ νὰ ἐξεύρῃ τὸν μηχανισμὸν τῆς γενομένης μεταβολῆς καὶ νὰ δώσῃ μίαν ἑρμηνείαν τοῦ παρατηρουμένου φαινομένου. Ἡ κινητικὴ θεωρία διὰ τῶν μεθόδων της ἐπιλαμβάνεται τῆς λύσεως ὅλων ἐκείνων τῶν προβλημάτων, τὰ ὁποῖα ἡ θερμοδυναμικὴ μέθοδος, ὡς ἐκ τῆς φύσεώς της, δὲν δύναται νὰ συλλάβῃ. Τοιαῦτα προβλήματα εἶναι π. χ. ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς χωροῦν αἱ χημικαὶ ἢ φυσικαὶ ἀλλοιώσεις, ὁ ὑπολογισμὸς καὶ ἡ ποσοτικὴ παρακολούθησις τῶν μὴ ἀντιστρεπτῶν φαινομένων, ὡς ἡ διάχυσις τῶν ἀερίων, ἡ ἐξίσωσις διαφορῶν συγκεντρώσεως διαλυμάτων, ἡ θερμικὴ ἀγωγιμότης καὶ ἄλλα. Οὕτω ἡ κινητικὴ θεωρία ἔρχεται νὰ συμπληρώσῃ τὴν μέθοδον τῆς Θερμοδυναμικῆς.

Ἡ ἑρμηνεία τῶν φαινομένων κατὰ τὴν κινητικὴν θεωρίαν συνίσταται εἰς τὴν ἀνάπτυξιν μιᾶς μηχανικῆς εἰκόνος, τοὐτέστιν εἰς τὴν ἀναγωγὴν τῶν φαινομένων εἰς φαινόμενα καθαρῶς μηχανικά. Ἡ τοιαύτη ἀναγωγὴ θεωρεῖται ὡς ἐξήγησις τοῦ φαινομένου· διότι τὰ μηχανικὰ φαινόμενα εἶναι τὰ πλέον παραστατικά, καθ' ὅσον περιέπεσαν τὸ πρῶτον εἰς τὴν ἀντίληψιν ἡμῶν καὶ εἶναι γνωστὰ ἐκ τῆς πείρας τοῦ καθημερινοῦ μας βίου.

Ἡ κινητικὴ θεωρία, ἵνα ἀναγάγῃ ὅλα τὰ μακροσκοπικὰ φαινόμενα εἰς φαινόμενα κινήσεως καὶ κρούσεως τῶν ἀτόμων, κάμνει τὰς ἑξῆς παραδοχάς:

1. Τὰ ἄτομα δύνανται νὰ θεωρηθῶσι ὡς ἐλαστικὰ σφαιρίδια.

2. Διὰ τὰς κινήσεις καὶ κρούσεις τῶν ἀτόμων ἰσχύουν οἱ αὐτοὶ νόμοι τῆς κλασσικῆς μηχανικῆς, οἱ ὁποῖοι εἶναι γνωστοὶ ἐκ τῆς μακροσκοπικῆς παρατηρήσεως.
3. Ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια συστήματός τινος εἶναι τὸ ἄθροισμα τῆς μηχανικῆς ἐνεργείας, δηλ. τῆς κινητικῆς καὶ δυναμικῆς ἐνεργείας, τοῦ συνόλου τῶν ἀπαρτιζόντων αὐτὸ ἀτόμων.

Αἱ παραδοχαὶ αὐταὶ ἐθεωροῦντο περὶ τὰ μέσα τοῦ παρελθόντος αἰῶνος, ὅταν τὸ πρῶτον ἐξεφράσθησαν, ὡς ἁπλαὶ βοηθητικαὶ εἰκόνες ἀποσκοποῦσαι τὴν παραστατικήν, τρόπον τινά, περιγραφὴν τῶν φαινομένων. Οἱ ἐπιστήμονες δὲν ἐπίστευον εἰς τὴν πραγματικὴν ὕπαρξιν τῶν ἀτόμων. Ἀφ' ὅτου ὅμως κατωρθώθη νὰ ὑπολογισθῇ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων, τὸν ὁποῖον περιέχει κατὰ γραμμομόριον τὸ ἰδανικὸν ἀέριον, ὁ ὀνομαζόμενος ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt, εὑρεθεὶς διὰ διαφοροτάτων μεθόδων πάντοτε ἴσος πρὸς $6.06 . 10^{23}$, ἀνεγνωρίσθη, ὅτι τὰ ἄτομα πρέπει νὰ ὑφίστανται ὡς ἀνεξάρτητοι πραγματικαὶ ὀντότητες.

§ 2 Ἡ κινητικὴ ἑρμηνεία τῆς πιέσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας. Ὁ νόμος τοῦ Avogadro.

Μέχρι τοῦδε ἐθεωρήσαμεν τὴν πίεσιν καὶ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου ὡς πειραματικὰ δεδόμενα, πρὸς χαρακτηρισμὸν τῶν ὁποίων καθιερώσαμεν τὰ σύμβολα p καὶ T.

Ἡ κινητικὴ θεωρία, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀναφερθέντων παραδοχῶν, ἀντιλαμβάνεται τὴν πίεσιν, τὴν ὁποίαν ἐξασκεῖ ἀέριον τι ἐπὶ τῶν παροιῶν τοῦ περικλείοντος αὐτὸ δοχείου, ὡς τὸ σύνολον τῶν πιέσεων τὰς ὁποίας τὰ ἄτομα αὐτοῦ ἐπιφέρουν ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων. Ἡ πίεσις τῶν ἀτόμων προέρχεται ἐκ τῶν κρούσεων αὐτῶν μετὰ τῶν παροιῶν λόγῳ τῆς συνεχοῦς, ἀτάκτου κινήσεως αὐτῶν. Κινητικῶς ὁρίζομεν τὸ ἰδανικὸν ἀέριον, ὡς ἐκεῖνο τὸ ἀέριον μεταξὺ τῶν ἀτόμων τοῦ ὁποίου δὲν ὑφίστανται δυνάμεις συνοχῆς καὶ τῶν ὁποίων ὁ ὄγκος εἶναι παραμελητός, ἔναντι τοῦ ὄγκου ὃν καταλαμβάνει τὸ ὅλον ἀέριον. Συνεπῶς ὁλόκληρος ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου θὰ ἀπαρτίζεται ἐκ τοῦ ἀθροίσματος τῆς κινητικῆς ἐνεργείας τῶν ἀτόμων.

Πρὸς ἀνεύρεσιν τῆς ἐξισώσεως, ἥτις ἐκφράζει τὴν πίεσιν τοῦ ἀερίου ὡς ἐξάρτησιν τῶν μηχανικῶν δεδομένων τῶν ἀτόμων, τοὐτέστιν τῆς ταχύτητος καὶ τῆς μάζης αὐτῶν, θεωρήσωμεν τὰ ἄτομα αὐτοῦ ἐγκεκλεισμένα ἐντὸς ἑνὸς κύβου τοῦ ὁποίου ἡ πλευρὰ εἶναι ἓν ἑκατοστόν. Ἡ δύναμις τὴν ὁποίαν ἐξασκεῖ τὸ ἄτομον ἐπὶ τοῦ τοιχώματος κατὰ τὴν σύγκρουσιν μετ' αὐτοῦ θὰ ἰσοῦται μὲ $\frac{mu}{t}$, ἔνθα m εἶναι ἡ μᾶζα τοῦ ἀτόμου, u ἡ ταχύτης αὐτοῦ καὶ t ὁ χρόνος τῆς κρούσεως. Λόγῳ τῆς προϋποτιθεμένης τελείας ἐλαστικότητος τοῦ ἀτόμου, τοῦτο ἀνακλώμενον ἐγκαλείπει τὴν παρειὰν τοῦ δοχείου μετὰ τῆς αὐτῆς ταχύτητος u ἐπιφέρον οὕτω ἐπ' αὐτοῦ πάλιν τὴν δύναμιν $\frac{mu}{t}$. Ὥστε ἡ συνολικὴ πίεσις τοῦ ἀτόμου ἐπὶ τοῦ τοιχώματος καθ' ἑκάστην κροῦσιν καὶ ἀνάκλασιν θὰ εἶναι $\frac{2mu}{t}$. Ἵνα εὕρωμεν τὴν ὁλικὴν πίεσιν τὴν ὁποίαν ἐξασκοῦν τὰ ἐν τῷ κύβῳ ἄτομα, φανταζόμεθα ὅτι τὸ $\frac{1}{3}$ αὐτῶν κινεῖται μόνον μεταξὺ τῶν δύο ἀπέναντι πλευρῶν. Τότε ὁ ἀριθμὸς τῶν κρούσεων εἰς τὸν χρόνον t θὰ ἰσοῦται πρὸς $\frac{1}{3}n\frac{u}{s}t$, ἔνθα s εἶναι ἡ ἀπόστασις τῶν δύο πλευρῶν τουτέστιν 2cm. Ἄρα ἡ ὁλικὴ δύναμις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἑνὸς τετραγωνικοῦ ἑκατοστοῦ, τουτέστιν ἡ πίεσις τοῦ ἀερίου p, θὰ ἰσοῦται:

$$p = \frac{2mu}{t}\,\frac{1}{3}\,n\,\frac{u}{s}\,t = \frac{1}{3}nmu^2 \tag{69}$$

$$p = \frac{1}{3}nmu^2.$$

Θεωροῦντες τὸν ὄγκον v εἰς τὸν ὁποῖον περιέχεται ἓν γραμμάτομον τοῦ ἀερίου δηλ. N ἀριθμὸς ἀτόμων, ἔχομεν

$$p.v = \frac{1}{3}Nmu^2 \tag{70}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ὁ νόμος τοῦ Boyle-Marriotte διότι λέγει ὅτι ἡ πίεσις ἑνὸς ἀερίου εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τοῦ ὄγκου αὐτοῦ. Οὕτω παρήχθη ὁ νόμος αὐτὸς τῇ βοηθείᾳ καθαρῶς κινητικῶν παραδοχῶν.

Συνδυάζοντες τὴν ἐξίσωσιν (70) μετὰ τῆς ἐξισώσεως τῶν ἰδανικῶν ἀερίων (13) ἐπιτυγχάνομεν τὴν κινητικὴν ἑρμηνείαν τῆς θερμοκρασίας,

$$p.v = \frac{1}{3}Nmu^2 = RT. \tag{70'}$$

Διότι ἐκ τῆς ἐξισώσεως (70') προκύπτει διὰ τὴν θερμοκρασίαν T ἡ σχέσις:

$$T = \frac{1}{3}\,\frac{N}{R}\,mu^2$$

ἥτις μετατρεπομένη ὡς ἀκολούθως

$$T = \frac{2}{3}\,\frac{N}{R}\,\frac{1}{2}\,mu^2 \tag{71}$$

περιγράφει τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀερίου ὡς ἀνάλογον τῆς κινητικῆς ἐνεργείας $E_k = \frac{1}{2}mu^2$, ἤτοι:

$$T = \frac{2}{3}\,\frac{N}{R}\,E_k. \tag{72}$$

Ἐξ αὐτῶν συνάγομεν, ὅτι τὸ μέτρον τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἀερίου εἶναι ἡ ταχύτης τῶν ἀτόμων αὐτοῦ. Ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου αὐξάνει μὲ τὸ τετράγωνον τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς κινοῦνται τὰ ἄτομα. Ἐκεῖνο ὅμως, τὸ ὁποῖον δὲν ἐκφράζει ἀκόμη ἡ δοθεῖσα παραγωγή, εἶναι ὅτι ἡ κίνησις αὐτή, ἵνα ἔχῃ τὸν χαρακτῆρα τῆς θερμοκρασίας, πρέπει νὰ εἶναι ἄτακτος κίνησις μιᾶς πληθύος ἀτόμων. Ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου δὲν αὐξάνει, ὅταν προσδώσωμεν εἰς τὸ σύνολον μεγαλυτέραν κινητικὴν ἐνέργειαν κινοῦντες αὐτὸ μετὰ ταχύτητός τινος, ἀλλ' ὅταν αὐξήσωμεν τὴν κινητικὴν ἐνέργειαν τῶν ἀτάκτως κινουμένων ἀτόμων αὐτοῦ. Ἐπειδὴ δὲ τὰ ἄτομα, λόγῳ τῶν συνεχῶν συγκρούσεων μετὰ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου καὶ μετ' ἀλλήλων, μεταβάλλουσι τὰς ταχύτητας αὐτῶν, πρέπει νὰ θέσωμεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (70) ἀντὶ τῆς ταχύτητος u εἰς χρονικήν τινα στιγμήν, τὴν μέσην ταχύτητα $\bar{u}$.

Ἡ ἀρχὴ τοῦ Avogadro, κατὰ τὴν ὁποίαν ὅλα τὰ ἀέρια ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας πιέσεως, ὄγκου καὶ θερμοκρασίας περιέχουσι τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἀτόμων, προκύπτει εὐκόλως ἐκ τῆς κινητικῆς παραγωγῆς τῆς πιέσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας. Διότι ἀφοῦ αἱ πιέσεις δύο συγκρινομένων ἀερίων εἶναι αἱ αὐταί, δυνάμεθα νὰ θέσωμεν:

$$\frac{1}{3}n_1 m_1 \bar{u}_1^{\,2} = \frac{1}{3}n_2 m_2 \bar{u}_2^{\,2}$$

καὶ ἐπειδὴ καὶ αἱ θερμοκρασίαι εἶναι αἱ αὐταί, αἱ κινητικαὶ ἐνέργειαι τῶν ἀερίων θὰ εἶναι ἴσαι δηλ.

$$m_1 \bar{u}_1^{\,2} = m_2 \bar{u}_2^{\,2}$$

ἐξ οὗ ἀναγκαστικῶς προκύπτει ὅτι καὶ

$$n_1 = n_2$$

δηλ. ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων τῶν περιεχομένων εἰς τὸν αὐτὸν ὄγκον δύο ἀερίων ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας πιέσεως καὶ θερμοκρασίας θὰ εἶναι ὁ αὐτός.

§ 3. Ὁ πειραματικὸς προσδιορισμὸς τῆς μοριακῆς ταχύτητος ἀερίων.

Ἡ ἐξίσωσις (70') μᾶς ἐπιτρέπει νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν μέσην ταχύτητα $\bar{u}$ μετὰ τῆς ὁποίας κινοῦνται τὰ ἄτομα ἑνὸς ἀερίου εἰς θερμοκρασίαν τινά, ὅταν εἶναι γνωστὸν τὸ μοριακὸν βάρος αὐτοῦ. Ἡ μέση μοριακὴ ταχύτης $\bar{u}$ θὰ ἰσοῦται πρὸς

$$u = \sqrt{\frac{3\,RT}{Nm}}$$

καὶ δεδομένου ὅτι τὸ γινόμενον Nm παριστᾶ τὸ μοριακὸν βάρος τοῦ ἀερίου, ἔχομεν:

$$u = \sqrt{\frac{3\,RT}{M}} \qquad (73)$$

Ὁ κάτωθι πίναξ δίδει μίαν ἰδέαν τοῦ μεγέθους τῶν μοριακῶν ταχυτήτων τῶν συνήθων ἀερίων εἰς θερμοκρασίαν 0°.

Πίναξ 4

Μοριακαὶ ταχύτητες ἀερίων.

Ἀέριον	u εἰς 0°	M
H_2	$1{,}85\ 10^5\ \frac{cm}{sec}$	2
N_2	$4{,}94\ 10^4$ »	28
O_2	$4{,}62\ 10^4$ »	32
CO_2	$3{,}93\ 10^4$ »	44
NO_2	$3{,}36\ 10^4$ »	64
X	$2{,}29\ 10^4$ »	130

Ἐκ τοῦ πίνακος ἐμφαίνεται, ὅτι ἡ μοριακὴ ταχύτης τῶν ἀερίων εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς τετραγωνικῆς ῥίζης τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ ἀερίου. Τὸ γεγονὸς τοῦτο χρησιμοποιεῖται πρὸς εὕρεσιν τοῦ μοριακοῦ βάρους ἀερίου τινός, (μέθοδος Bunsen) διὰ συγκρίσεως τῆς ταχύτητος ἐκροῆς αὐτοῦ v_1 διὰ στενῶν τριχοειδῶν σωλήνων μετὰ τῆς ταχύτητος ἐκροῆς ἄλλου ἀερίου v_2, γνωστοῦ μοριακοῦ βάρους. Ἐπειδὴ αἱ ταχύτητες διαχύσεως εἶναι ἀνάλογοι τῶν μοριακῶν ταχυτήτων u, θὰ ἰσχύῃ:

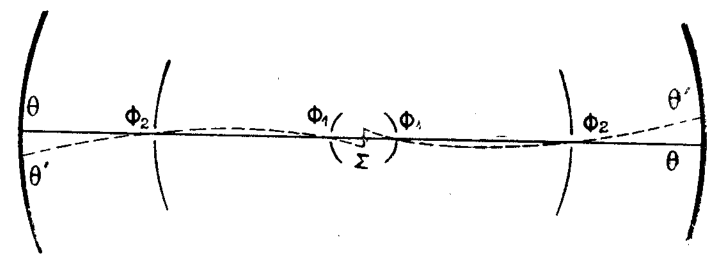
$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \qquad (74)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς εὑρίσκεται τὸ ζητούμενον μοριακὸν βάρος τοῦ ἀερίου.

Διὰ τὴν εὕρεσιν τῆς μοριακῆς ὅμως ταχύτητος ἀπαιτοῦνται κατὰ πολὺ πολυπλοκώτεραι διατάξεις.

Ἡ μέθοδος τοῦ O. Stern, τελειοποιηθεῖσα ὑπὸ τοῦ Eldrige ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν τῶν μοριακῶν ταχυτήτων εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Δι᾿ αὐτῆς ἐπηληθεύθη ἡ ἐξίσωσις (73), ἥτις παρήχθη ἐπὶ τῇ βάσει καθαρῶς θεωρητικῶν προϋποθέσεων.

Ἡ διάταξις τοῦ O. Stern συνίσταται ἐξ ἑνὸς σύρματος ἀργύρου Σ, ὅπερ δύναται νὰ θερμανθῇ δι᾿ ἠλεκτρικοῦ ῥεύματος μέχρις ὑψηλῆς θερμοκρασίας ἐντὸς χώρου κενοῦ (ἴδε σχημ. 17). Τὰ ἄτομα τοῦ ἀργύρου ἐξατμιζόμενα κινοῦνται μετὰ ταχύτητος ἀντιστοιχούσης εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ νήματος (300°). Τὰ φράγματα Φ_1 καὶ Φ_2 ἀποχωρίζουσι στενὴν δέσμην ἀτόμων ἀργύρου, ἥτις προσπίπτουσα ἐπὶ τῆς πλακός, ἀφίνει ἐπ᾿ αὐτῆς κηλῖδα θ ἔχουσαν τὴν μορφὴν τῆς σχισμῆς Φ_2. Κατόπιν ἡ συσκευὴ τίθεται εἰς περιστροφικὴν κίνησιν μὲ ἄξονα συμπίπτοντα μὲ τὸν τοῦ σύρματος τοῦ ἀργύρου, δηλ. τὴν πηγὴν τῶν μοριακῶν ἀκτίνων. Ἡ φαινομενικὴ τροχιὰ τῶν ἀκτίνων εἶναι τώρα διάφορος τῆς πρώτης καὶ πα-



Σχ. 17.

ρίσταται διὰ τῆς διακεκομένης γραμμῆς $\Sigma\,\Phi_1\,\Phi_2\,\theta'$. Ἡ μοριακὴ ἀκτὶς συναντᾷ τὴν πλάκα εἰς τὴν θέσιν θ′. Ἡ μετατόπισις τῆς κηλῖδος ἐπὶ τῆς πλακὸς θὰ εἶναι τόσον μεγαλυτέρα ὅσον μεγαλύτερον χρονικὸν διάστημα διέρευσε ἀπὸ τῆς ἐκτοξεύσεως τοῦ ἀτόμου ἀπὸ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἀργύρου μέχρι τῆς προσπτώσεως αὐτοῦ ἐπὶ τῆς πλακός. Συνεπῶς ἡ μετατόπισις θὰ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸ μῆκος l καὶ πρὸς τὸν λόγον τῆς περιστροφικῆς ταχύτητος τῆς συσκευῆς u_π πρὸς τὴν ζητουμένην μοριακὴν ταχύτητα τοῦ ἀργύρου u, δηλ.

$$\Delta s = l\,\frac{u_\pi}{u} \qquad (75)$$

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων ἐπιβεβαίωσαν πλήρως τὴν ἐξίσωσιν (73) τῆς κινητικῆς θεωρίας, ἐπαληθεύσαντα τὴν ὕπαρξιν μιᾶς σχετικῶς τόσον μεγάλης ταχύτητος, ὡς τῆς τῶν μορίων τοῦ ὑδρογόνου, τὰ ὁποῖα εἰς συνήθη θερμοκρασίαν κινοῦνται μετὰ ταχύτητος 2 περίπου χιλιομέτρων κατὰ δευτερόλεπτον.

Ἡ ἀκριβεστέρα παρατήρησις δεικνύει ἐπὶ πλέον, ὅτι ἐνῷ ἡ ἀπεικόνισις τῆς σχισμῆς διὰ τῆς μοριακῆς ἀκτῖνος εἶναι εὐκρινής, ὅταν ἡ συσκευὴ διατελῆ ἐν ἠρεμίᾳ (α), αὕτη παρουσιάζεται διάχυτος πρὸς τὰ ἄκρα (β) (σχῆμα 18) κατὰ τὴν περιστροφὴν τῆς συσκευῆς περὶ τὸν ἄξονά της. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι ἡ μοριακὴ ἀκτὶς συνίσταται ἐξ ἀτόμων διαφόρων ταχυτήτων, ἕκαστον τῶν ὁποίων καταλαμβάνει ἐπὶ τῆς πλακὸς συμφώνως πρὸς τὴν ταχύτητα αὐτοῦ ἰδίαν θέσιν. Ἡ περιστροφὴ τῆς συσκευῆς ἀναλύει, οὕτως εἰπεῖν, τὰς διαφόρους ταχύτητας συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (73). Πράγματι, ὡς ἤδη ἐλέχθη, πρέπει νὰ ὑπάρχωσι, λόγῳ τῆς τελείως ἀτάκτου κινήσεως τῶν ἀτόμων τοῦ ἀερίου, ἅτινα συνεχῶς συγκρούονται μετ᾽ ἀλλήλων καὶ μετὰ τῶν παρειῶν τοῦ δοχείου, ἄτομα διαφορωτάτων ταχυτήτων, λίαν βραδέα καὶ λίαν ταχέα ὡς καὶ ἄτομα μέσης ταχύτητος, τὰ ὁποῖα διαρκῶς ἀνταλλάσουν τὰς ταχύτητας αὐτῶν.

α β

Σχ. 18.

Τὸ ποσοστὸν τῶν ἀτόμων, τὸ ὁποῖον εἰς ὡρισμένην χρονικὴν στιγμὴν ἔχει ὡρισμένην τινὰ ταχύτητα, ἢ ἡ κατανομὴ τῶν διαφόρων ταχυτήτων μεταξὺ ἀριθμοῦ τινος ἀτόμων, ἀκολουθεῖ μίαν γενικὴν ἀρχήν, ἥτις εἶναι γνωστὴ ὡς νόμος τοῦ Maxwell.

§ 4. Ὑπολογισμὸς τῆς κατανομῆς τῶν ταχυτήτων διὰ τῆς μεθόδου τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς. Ὁ νόμος τοῦ Maxwell.

Ἐὰν ἠθέλαμεν νὰ προσδιορίσωμεν τὴν ταχύτητα καὶ τὴν θέσιν, τὴν ὁποίαν κατέχει ἓν ἕκαστον τῶν ἀτόμων ἰδανικοῦ ἀερίου εἰς τυχοῦσαν χρονικὴν στιγμήν, ἐφαρμόζοντες τοὺς νόμους τῆς ἐλαστικῆς κρούσεως τῆς κλασσικῆς μηχανικῆς θὰ ἀντελαμβανόμεθα, ὅτι ὁ ἀκριβὴς προσδιορισμὸς τῶν ζητουμένων μεγεθῶν θὰ ἀπέβαινε τόσον δυσκολώτερος ὅσον μεγαλύτερος εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν θεωρουμένων ἀτόμων. Ἤδη διὰ μίαν ὁμάδα ἐκ τριῶν ἀτόμων, ἀτάκτως κινουμένων καὶ συνεχῶς ἀλληλοσυγκρουομένων, δὲν ἔχει εὑρεθῆ μέχρι τοῦδε ἱκανοποιητικὴ λύσις. Κατ᾽ ἀκολουθίαν ἡ λύσις τοῦ προβλήματος ἐμφανίζεται ἀνθρωπίνως ἀδύνατος, ὅταν ὁ ἀριθμὸς τῶν θεωρουμένων σωματίων γίνῃ 10^{23}, ὡς ἔχομεν εἰς τὴν περίπτωσιν ἑνὸς γραμμομορίου ἰδανικοῦ ἀερίου.

Εἶναι ὅμως δυνατὸν νὰ προχωρήσωμεν εἰς τὴν ἔρευναν τῆς ἐσωτερικῆς καταστάσεως τῶν ἀερίων ἐφαρμόζοντες μίαν νέαν μέθοδον λογισμοῦ, ἀναπτυχθεῖσαν ὑπὸ τῶν Φυσικῶν Bolzmann, Clausius καὶ ἄλλων, ἥτις χαρακτηρίζεται διὰ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν νόμων τῆς κλασσικῆς μηχανικῆς μετὰ τῶν νόμων τῆς πιθανότητος καὶ ὀνομάζεται στατιστικὴ μηχανική.

Ἀφοῦ εἶναι ἀδύνατον νὰ ὁρίσωμεν μετ᾽ ἀκριβείας ποία θὰ εἶναι ἡ θέσις καὶ ἡ ταχύτης ἑνὸς ἀτόμου ἐντὸς τῆς πληθύος ἄλλων ἀτόμων, μία

ἐξακρίβωσις, ἥτις ἄλλως τε δὲν θὰ εἶχεν καὶ πρακτικήν τινα σημασίαν ἐφ᾽ ὅσον πάντοτε παρατηροῦμεν μεγάλον ἀριθμὸν ἀτόμων, περιοριζόμεθα εἰς τὸ νὰ εὕρωμεν ποία θὰ εἶναι ἡ κατὰ μέσον ὅρον συμπεριφορὰ ἑνὸς μεγάλου ἀριθμοῦ ἀτόμων. Ἐξ αὐτῆς θὰ δυνηθῶμεν νὰ συμπεράνωμεν τὴν κινητικὴν συμπεριφορὰν ἑνὸς ἑκάστου ἀτόμου οὐχὶ μετ᾽ ἀπολύτου βεβαιότητος, ἀλλὰ μόνον μετά τινος πιθανότητος.

Ἓν ἐκ τῶν κυριωτέρων ἀποτελεσμάτων τῆς στατιστικῆς αὐτῆς μεθόδου εἶναι καὶ ἡ εὕρεσις τοῦ νόμου τῆς κατανομῆς τῶν ταχυτήτων ἢ τῆς ἐνεργείας μεταξὺ τῶν ἀτόμων. Ὡς ἤδη ἐλέχθη τὰ σωμάτια κινοῦνται μετὰ διαφόρων ταχυτήτων καὶ συνεπῶς ἡ ὁλικὴ ἐνέργεια κατανέμεται μεταξὺ τῶν ἀτόμων ἀνίσως συμφώνως πρὸς νόμον τινὰ τὸν ὁποῖον ζητοῦμεν νὰ εὕρωμεν. Πρὸς εὕρεσιν τοῦ νόμου αὐτοῦ ἐρωτῶμεν ποία εἶναι ἡ πιθανότης νὰ συναντήσωμεν εἰς τὸ ἐσωτερικὸν ἰδανικοῦ ἀερίου ὡρισμένον ἀριθμὸν ἀτόμων dn ἔχοντα ταχύτητας συμπεριλαμβανομένας μεταξὺ τῶν τιμῶν u καὶ u + du. Ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς dn θὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ θεωρούμενον εὖρος du τῶν ταχυτήτων καὶ κατά τινα, εἰσέτι ἄγνωστον, τρόπον ἀπὸ τὴν τιμὴν τῆς θεωρουμένης ταχύτητος u, δηλ. δυνάμεθα νὰ θέσωμεν:

$$dn_x \sim f(u_x)\,(du)_x$$

ἔνθα ὁ δείκτης x σημαίνει, ὅτι θεωροῦμεν τὰς συνηστώσας τῶν ταχυτήτων εἰς τὴν διεύθυνσιν τοῦ ἄξονος x. Συμφώνως πρὸς τὸν ὁρισμὸν τῆς πιθανότητος ἑνὸς γεγονότος, ἥτις ὁρίζεται ὡς ὁ λόγος τῶν εὐνοϊκῶν περιπτώσεων πρὸς τὸν ὁλικῶς δυνατὸν ἀριθμὸν τῶν περιπτώσεων, ἡ πιθανότης w νὰ συναντήσωμεν μεταξὺ n ἀτόμων dn ἄτομα ἔχοντα τὴν ὁρισθεῖσαν ταχύτητα, θὰ εἶναι ἴση μὲ τὸν λόγον:

$$w_x = \frac{(dn)_x}{n}$$

Μεταξὺ τῶν n ἀτόμων θὰ ὑπάρχωσι ὅλαι αἱ δυναταὶ ταχύτητες ἀπὸ $+\infty$ μέχρι $-\infty$, ἐξ οὗ προκύπτει ἡ ἐξίσωσις:

$$w_x = \frac{(dn)_x}{n} = \frac{f(u_x)\,(du)_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} f\,u_x\,(du)_x} \qquad (76)$$

Ἐπειδὴ ἡ συνάρτησις $f(u_x)$ ἔχει τὴν μορφὴν $e^{-\frac{E_x}{\varkappa T}}$, ἔνθα E_x σημαίνει τὴν κινητικὴν ἐνέργειαν εἰς τὴν διεύθυνσιν τοῦ ἄξονος x, ἡ ἐξίσωσις (76) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$w_x = \frac{(dn)_x}{n} = \frac{e^{-\frac{E_x}{\varkappa T}} (du)_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{E_x}{\varkappa T}} (du)_x} = \frac{e^{-\frac{E_x}{\varkappa T}} (du)_x}{\sqrt{\frac{2\pi\varkappa T}{m}}}$$

Τὸ σύμβολον $\varkappa$ παριστᾷ τὴν σταθερὰν τῶν ἀερίων R δι᾽ ἓν ἕκαστον τῶν ἀτόμων, διότι ἰσοῦται πρὸς $\frac{R}{N}$, καὶ ὀνομάζεται σταθερὰ τοῦ Bolzmann.

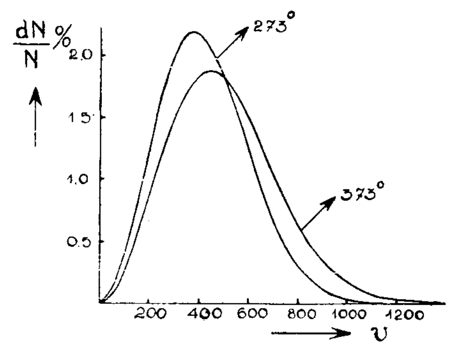
Διὰ τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς ἐκφράζεται ἡ κατανομὴ τῶν ταχυτήτων μεταξὺ τῶν ἀτόμων εἰς μίαν μόνον διεύθυνσιν, τὴν τοῦ ἄξονος x. Ἵνα εὕρωμεν τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων τῶν ἐχόντων τὴν ὡρισθεῖσαν ταχύτητα εἰς τυχὸν στοιχεῖον τοῦ χώρου dxdydz πολλαπλασιάζομεν τὰς τρεῖς πιθανότητας εἰς τὰς τρεῖς διαστάσεις τοῦ χώρου, ἤτοι:

$$w = \frac{dn}{n} = \left(\sqrt{\frac{2\pi\varkappa T}{m}}\right)^3 e^{-\frac{E}{\varkappa T}} (du)_x \, (du)_y \, (du)_z$$

καὶ ἐξ αὐτῆς δι᾽ ἐπιλύσεως:

$$w = \frac{dn}{n} = \left(\sqrt{\frac{2\pi\varkappa T}{m}}\right)^3 e^{-\frac{E}{\varkappa T}} 4\pi u^2 du \qquad (78)$$

Σχημ. 19 δίδει γραφικὴν παράστασιν τῆς ἐξισώσεως (78) παριστοῦν τὴν κατανομὴν τῶν ταχυτήτων μεταξὺ τῶν ἀτόμων ἑνὸς ἰδανικοῦ ἀερίου εἰς τὰς δύο θερμοκρασίας 273° καὶ 373°. Τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν τῶν ἀτόμων ἔχει μέσην τινὰ ταχύτητα, ἐνῷ σχετικῶς ὀλίγα μόρια κέκτηνται πολὺ μεγάλας ἢ πολὺ μικρὰς ταχύτητας. Ἡ κατανομὴ αὕτη τῶν ταχυτήτων εἶναι ἐκεῖνο ὅπερ χαρακτηρίζει τὴν ἑκάστοτε θερμοκρασίαν τοῦ ἀερίου. Αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας μετατοπίζεται τὸ μέγιστον τῆς καμπύλης πρὸς μεγαλυτέρας ταχύτητας ἐνῷ ταὐτοχρόνως τὸ ποσοστὸν τῶν ταχέων μορίων αὐξάνει εἰς βάρος τῶν βραδέων.



Σχ. 19.

Ἡ πειραματικὴ ἀπόδειξις τῆς ὑπάρξεως μιᾶς τοιαύτης κατανομῆς

τῶν ταχυτήτων μεταξὺ τῶν ἀτόμων δύναται νὰ γίνῃ ἐκτὸς διὰ τῆς ἤδη ἀναφερθείσης μεθόδου τῶν μοριακῶν ἀκτίνων τοῦ Stern καὶ δι᾽ ἄλλων φυσικῶν μεθόδων ἐκ τῶν ὁποίων θὰ ἀναφέρωμεν μόνον τὴν τοῦ Richarson.

Ἠλεκτρικοὶ ἀγωγοὶ θερμαινόμενοι ἐντὸς κενῶν σωλήνων ἐκπέμπουν ἠλεκτρόνια, ἅτινα κινούμενα μετὰ διαφόρων ταχυτήτων σχηματίζουν τὸ λεγόμενον **ἠλεκτρονιακὸν ἀέριον**. Ἡ ἀνίχνευσις τῶν διαφόρων αὐτῶν ταχυτήτων γίνεται δι᾽ ἑνὸς ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ ἀντιθέτου σημείου· μόνον τὰ ἠλεκτρόνια τὰ ἔχοντα κινητικὴν ἐνέργειαν δυναμένην νὰ ὑπερνικήσῃ τὸ δυναμικὸν αὐτὸ φθάνουν μέχρι πλακός τινος συνδεδεμένης μεθ᾽ ἑνὸς ἠλεκτρομέτρου. Μετρῶντες τὴν φόρτισιν τοῦ ἠλεκτρομέτρου συναρτήσει τῆς τιμῆς τοῦ δυναμικοῦ αὐτοῦ, ἐξακριβοῦμεν τὸ ποσὸν τῶν ἠλεκτρονίων, ἅτινα ἔχουσι τὰς ἑκάστοτε ὑπὸ τοῦ δυναμικοῦ διηθημένας, οὕτως εἰπεῖν, ταχύτητας. Ὁ πειραματικὸς ἔλεγχος ἐπεβεβαίωσε τὴν ὕπαρξιν μιᾶς κατανομῆς ταχυτήτων κατὰ τὸν νόμον τοῦ Maxwell καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ ἀερίου.

§ 5. Αἱ εἰδικαὶ θερμότητες ἰδανικῶν ἀερίων. Ἡ ἀρχὴ τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας.

Διὰ τὰς εἰδικὰς θερμότητας ἰδανικῶν ἀερίων παρετηρήθησαν κανονικότητές τινες, τὰς ὁποίας ἐξηγεῖ ἡ κινητικὴ θεωρία κατὰ τρόπον λίαν ἁπλοῦν, παράγουσα τὰς ἀριθμητικὰς αὐτῶν τιμὰς ἐκ τῶν κινητικῶν ἐκφράσεων τῆς ἐνεργείας καὶ τῆς θερμοκρασίας.

Ἡ μοριακὴ θερμότης ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον C_v ἀνέρχεται δι᾽ ὅλα ἐν γένει τὰ μονατομικὰ ἰδανικὰ ἀέρια εἰς 3 περίπου μικρὰς θερμίδας. Ἐπειδὴ τὰ ἄτομα τῶν ἰδανικῶν εἶναι τελείως ἀνεξάρτητα ἀλλήλων ὁλόκληρον τὸ περιεχόμενον τῆς ἐνεργείας αὐτῶν θὰ ἀποτελῆται ἀπὸ κινητικὴν ἐνέργειαν, ἤτοι:

$$U = E_K = \frac{1}{2} N m u^2 = \frac{1}{2} M u^2 \qquad (79)$$

ἔνθα N σημαίνει τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων, ὅπερ περιέχει ἓν γραμμάτομον καὶ M τὸ μοριακὸν ἢ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ἀερίου. Ἵνα εὕρωμεν τὴν τιμὴν τῆς μοριακῆς θερμότητος C_v, ἥτις ἰσοῦται πρὸς $-\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)$, διαφορίζομεν τὴν ἄνω ἐξίσωσιν (79) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν T, ἥτις ἰσοῦται, κατὰ τὴν γενομένην κινητικὴν παραγωγήν, πρός:

$$\frac{2}{3R} \cdot \frac{1}{2} M u^2$$

καὶ ἔχομεν

$$C_v = \frac{d\left(\frac{1}{2} M u^2\right)}{d\left(\frac{2}{3R} \frac{1}{2} M u^2\right)} = \frac{3}{2} R. \qquad (80)$$

Ἐπειδὴ δὲ $R = 2$ (ἀκριβῶς 1,986), ἀντικαθιστῶντες, ἔχομεν ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὴν παρατήρησιν:

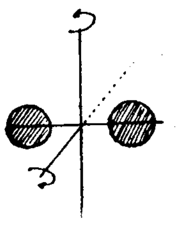
$$C_v = 3 \text{ μ. θερμ.}$$

Διὰ τὴν μοριακὴν θερμότητα ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν C_p προκύπτει ἡ τιμὴ 5 μ. θερμ. ἀφοῦ ἐδείχθη θερμοδυναμικῶς (σελ. 24), ὅτι ἡ διαφορὰ $C_p - C_v$ ἰσοῦται μὲ R, ἤτοι μὲ δύο θερμίδας. Συνεπῶς ὁ λόγος γ τῶν δύο μοριακῶν θερμοτήτων $\frac{C_p}{C_v}$ διὰ τὰ μονατομικὰ ἀέρια θὰ ἰσοῦται μὲ $\frac{5}{3} = 1{,}666$ ὡς πράγματι δεικνύει καὶ τὸ πείραμα (σελ. 25).

Ἡ κινητικὴ θεωρία παραδέχεται ἐπὶ πλέον, ὅτι αἱ τρεῖς αὐταὶ θερμίδες, ἅτινας ἀπορροφᾷ τὸ μονατομικὸν ἀέριον ἵνα αὐξήσῃ τὴν θερμοκρασίαν του κατὰ ἕνα βαθμόν, κατανέμονται ἐξ ἴσου, ἤτοι ἀνὰ μίαν θερμίδα, εἰς τὰς τρεῖς δυνατότητας κινήσεως τὰς ὁποίας ἔχουν τὰ μονατομικὰ μόρια τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου, δηλαδὴ εἰς τὰς εὐθυγράμμους κινήσεις πρὸς τὰς τρεῖς κατευθύνσεις τοῦ χώρου x, y, z,. Ἑκάστην δυνατότητα κινήσεως καλοῦμεν βαθμὸν ἐλευθερίας. Συμφώνως πρὸς τὴν παραδοχὴν αὐτήν, ὀνομαζομένην ἀρχὴν τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας, ἕκαστος βαθμὸς ἐλευθερίας ἀπορροφᾷ μίαν θερμίδα. Ἡ ἐξίσωσις (80) θὰ ἠδύνατο συνεπῶς νὰ γραφῇ καὶ ὡς ἑξῆς:

$$C_v = \left(\frac{R}{2}\right)_x + \left(\frac{R}{2}\right)_y + \left(\frac{R}{2}\right)_z \qquad (81)$$

Κατὰ συνέπειαν, ἐὰν δι' οἱονδήποτε λόγον αὐξηθοῦν οἱ βαθμοὶ ἐλευθερίας τῶν σωματιδίων, πρέπει νὰ περιμένωμεν ἀντίστοιχον αὔξησιν τῆς εἰδικῆς θερμότητος τοῦ ἀερίου. Τοῦτο συμβαίνει πράγματι, ὅταν τὸ μόριον τοῦ ἀερίου συνίσταται ἐκ περισσοτέρων ἀτόμων· εἰς τὴν ἁπλουστάτην περίπτωσιν ἑνὸς διατομικοῦ μορίου προστίθενται εἰς τοὺς τρεῖς βαθμοὺς ἐλευθερίας τῆς εὐθυγράμμου κινήσεως τοῦ ὅλου μορίου καὶ δύο ἕτεροι βαθμοὶ ἐλευθερίας ὀφειλόμενοι εἰς τὰς δύο περὶ τοὺς ἄξονας α καὶ β περιστροφικὰς κινήσεις, τὰς ὁποίας δύναται νὰ ἐκτελέσῃ τὸ μόριον (σχημ. 20). Ἡ μοριακὴ θερμότης ἑνὸς διατομικοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου πρέπει νὰ εἶναι 5 θερμ., γεγονὸς ἐπιβεβαιούμενον ὑπὸ τοῦ πειράματος (ἰδὲ πίνακα 3.).



Σχ. 20.

Διὰ μεγαλύτερα μόρια οἱ ἄξονες περιστροφῆς αὐξάνουν καὶ μαζὺ μὲ αὐτοὺς καὶ οἱ βαθμοὶ ἐλευθερίας. Εἰς ὑψηλοτέρας δὲ θερμοκρασίας προστίθενται εἰς τὰς κινήσεις καὶ περιστροφὰς τοῦ ὅλου μορίου καὶ ἐνδομοριακαὶ παλμικαὶ κινήσεις τῶν ἀτόμων, ὁπότε ἐπέρχεται νέα αὔξησις τῆς μοριακῆς θερμότητος. Ἐξ αὐτῶν ἐμφαίνεται, ὅτι ὁ λόγος $\frac{C_p}{C_v}$, ὅστις διὰ μονατομικὰ ἀέρια ἔχει τὴν τιμὴν $\frac{5}{3}$, πρέπει διὰ πολυατομικὰ μόρια νὰ τείνῃ πρὸς τὴν μονάδα, διότι τὸ κλάσμα:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5 + E}{3 + E} \qquad (82)$$

πλησιάζει τόσον περισσότερον τὴν τιμὴν τῆς μονάδος ὅσον μεγαλύτερον ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ $\frac{5}{3}$ γίνεται τὸ E, μὲ τὸ ὁποῖον θὰ παραστήσωμεν τὴν ἐνέργειαν, ἥτις προσλαμβάνεται λόγῳ τῶν νέων βαθμῶν ἐλευθερίας.

Ἡ ἀρχὴ τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας ἐπεκτεινομένη ἐπὶ τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων τῶν στερεῶν σωμάτων ἐξηγεῖ τὸν νόμον τοῦ Dulong-Petit (1834), ὅστις ἐπὶ πολλὰς δεκαετηρίδας ἐχρησίμευσεν πρὸς εὕρεσιν τοῦ ἀτομικοῦ βάρους στερεῶν στοιχείων. Ὁ κανὼν αὐτὸς λέγει, ὅτι ἡ ἀτομικὴ θερμότης, δηλ. τὸ γινόμενον τῆς εἰδικῆς θερμότητος S ἐπὶ τὸ ἀτομικὸν βάρος A τῶν στερεῶν στοιχείων ἔχει τὴν σταθερὰν τιμὴν 6,4, ἤτοι:

$$C_v = A \cdot S = 6{,}4.$$

Εἰς τὴν στερεὰν κρυσταλλικὴν κατάστασιν τὰ ἄτομα δὲν κινοῦνται ἐλευθέρως, ἀλλ' εἶναι προσηλωμένα εἰς ὡρισμένας θέσεις εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα, περὶ τὰς ὁποίας ἐκτελοῦν, ὡς περὶ θέσεις ἰσορροπίας, παλμικὰς κινήσεις. Ἐκτὸς τῆς κινητικῆς λοιπὸν ἐνεργείας τὰ ἄτομα θὰ ἔχουσι καὶ ἐνέργειαν δυναμικήν, θέσει ἐνέργειαν. Θεωροῦντες τὴν θέσει ἐνέργειαν τῶν ἀτόμων ὡς ἕνα νέον βαθμὸν ἐλευθερίας, καταλήγομεν δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἀρχῆς τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι τὸ μονατομικὸν κρυσταλλικὸν πλέγμα, θὰ ἔχῃ ἐν ὅλῳ 6 βαθμοὺς ἐλευθερίας, τρεῖς κινητικοὺς καὶ τρεῖς δυναμικοὺς (εἰς τὰς διευθύνσεις x, y, z) καὶ συνεπῶς ἡ ἀτομικὴ αὐτοῦ θερμότης θὰ εἶναι 6 μ. θερμ. Οὕτω παρήχθη καὶ ὁ νόμος τοῦ Dulong-Petit ἐκ καθαρῶς κινητικῶν συλλογισμῶν.

Τέλος ἀκολουθοῦντες τὴν ἀρχὴν τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας μέχρι τῶν τελευταίων αὐτῆς συνεπειῶν, εὑρίσκομεν τὴν αἰτίαν διὰ τὸ γεγονός, ὅτι δὲν εὑρέθη μέχρι σήμερον σῶμά τι ἀέριον ἢ στερεὸν τοῦ ὁποίου ἡ μοριακὴ θερμότης θὰ ἦτο ἴση πρὸς 4 θερμίδας. Πράγματι, ὁπωσδήποτε καὶ ἂν ἐπιχειρήσωμε νὰ κατασκευάσωμεν μόριόν τι, δὲν θέλομεν ποτὲ ἐπιτύχει δομὴν ἔχουσαν τέσσαρας βαθμοὺς ἐλευθερίας. Τὸ ἁπλούστατον σωματίδιον, τὸ μονατομικὸν μόριον, ἔχει 3, τὸ ἀμέσως πολυπλοκώτερον τὸ διατομικὸν μόριον ἔχει ἤδη 5 βαθμοὺς ἐλευθερίας.

Εἰς χαμηλὰς ὅμως θερμοκρασίας παρατηροῦμεν ἀποκλίσεις τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων ἀπὸ τὴν τιμὴν 6,4, τὰς ὁποίας δὲν δύναται νὰ ἑρμηνεύσῃ ἡ κινητικὴ θεωρία, ἥτις, ὡς δεικνύει ἡ παραχθεῖσα ἐξίσωσις (80) ἀπαιτεῖ, ὅπως ἡ εἰδικὴ θερμότης εἶναι ἀνεξάρτητος ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Ἐν τῇ πραγματικότητι ὅμως αἱ εἰδικαὶ θερμότητες ὅλων ἐν γένει τῶν σωμάτων ἐλαττοῦνται ταπεινουμένης τῆς θερμοκρασίας, δι' ὡρισμένα δὲ στοιχεῖα, ὡς ὁ ἄνθραξ, τὸ βόριον καὶ ἄλλα, ἡ πτῶσις αὕτη τῆς εἰδικῆς θερμότητος ἔχει ἐπέλθει ἤδη εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, ἐκδηλουμένη ὡς σοβαρὰ ἀπόκλισις ἀπὸ τοῦ κανόνος τῶν Dylong - Petit.

Ἡ αἰτία τῆς περιέργου αὐτῆς ἐλαττώσεως τῆς ἱκανότητος τῶν στοιχείων πρὸς ἀποθήκευσιν θερμότητος εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι ἡ ἀρχὴ τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας δὲν ἰσχύει πλέον ἐκεῖ, διὰ λόγους τούς ὁποίους πλήρως ἐξηγεῖ ἡ θεωρία τῶν κουάντων. [1])

§ 6. Πειραματικαὶ μέθοδοι εὑρέσεως τοῦ ἀριθμοῦ τοῦ Loschmidt.

Ὅταν περὶ τὰ μέσα τοῦ παρελθόντος αἰῶνος ἐτέθησαν τὰ θεμέλια τῆς κινητικῆς θεωρίας, οἱ ἐρευνηταὶ δὲν ἐπίστευον ἀκόμη εἰς τὴν ὕπαρξιν τῶν ἀτόμων. Ὡς ἤδη ἐλέχθη, ἡ πίστις τῶν ἐπιστημόνων εἰς τὴν πραγματικὴν ὕπαρξιν αὐτῶν ἡδραιώθη, ὅταν κατορθώθη νὰ μετρηθῇ ὁ ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων, ἅτινα περιέχει ἓν γραμμομόριον ἑνὸς ἰδανικοῦ ἀερίου ἢ καὶ γενικότερον ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων, ἅτινα ἀπαρτίζουσιν ἓν γραμμομόριον μιᾶς οὐσίας εἰς οἱανδήποτε κατάστασιν. Ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς ὀνομαζόμενος ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt εὑρέθη, διὰ διαφορωτάτων τρόπων μετρήσεως ἴσος πρὸς $6{,}06\cdot 10^{23}$. Ἀκολούθως περιγράφομεν τινὰς τῶν μεθόδων αὐτῶν, αἵτινες εἶναι τελείως ἀνεξάρτητοι ἀπ' ἀλλήλας.

1. Ἐκ τοῦ μοριακοῦ ὄγκου κρυσταλλικῶν σωμάτων. Ἐν στερεᾷ καταστάσει τὰ ἄτομα εὑρίσκονται ἐνσφηνομένα εἰς ὡρισμένας θέσεις ἐν τῷ χώρῳ κατὰ τρόπον κανονικὸν σχηματίζοντα τὸ λεγόμενον κρυσταλλικὸν πλέγμα. Ἡ ἀπόστασις δύο ἀτόμων ἐν τῷ πλέγματι εἶναι προσδιορίσιμος διὰ τῶν ἀκτίνων Röntgen, αἵτινες προσπίπτουσαι ἐπὶ τοῦ κρυστάλλου καὶ ἀνακλώμεναι ἐπὶ τῶν διαδοχικῶν ἐπιπέδων τοῦ πλέγματος συμβάλλουν πρὸς σχηματισμὸν μεγίστων καὶ ἐλαχίστων τῆς ἐντάσεως αὐτῶν. Ἡ ἀπόστασις τῶν ἐπιπέδων αὐτῶν d ἔχει σχέσιν μὲ τὸ μῆκος κύματος τοῦ προσπίπτοντος φωτὸς λ καὶ τὴν γωνίαν ἀνακλάσεως φ, τὴν ὁποίαν ὁρίζει ὁ τύπος τοῦ Bragg:

[1]) Ἰδὲ κεφάλαιον ἀτομικῆς θεωρίας.

$$\lambda = 2d \;\text{ἡμ.}\varphi \tag{83}$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἑνὸς κρυστάλλου τοῦ κυβικοῦ συστήματος ἡ ἀπόστασις τῶν δύο ἐπιπέδων d θὰ ἰσοῦται μὲ τὴν μικροτέραν ἀπόστασιν δύο ἀτόμων. Συνεπῶς δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν, ὅτι ὁ ὄγκος τὸν ὁποῖον καταλαμβάνει ἓν ἄτομον ἐν τῷ πλέγματι θὰ ἰσοῦται πρὸς d^3, τοὐτέστιν τὸν ὄγκον τοῦ στοιχειώδους κύβου. Ὁ στοιχειώδης ὄγκος d^3 πολλαπλασιαζόμενος ἐπὶ τὸν ζητούμενον ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων N, ἅτινα περιέχει ἓν γραμμομόριον, πρέπει νὰ ἰσοῦται μὲ τὸν μακροσκοπικῶς προσδιορίσιμον μοριακὸν ὄγκον, ἤτοι μὲ τὸ πηλῖκον $\frac{M}{S}$ τοῦ μοριακοῦ βάρους M διὰ τοῦ εἰδικοῦ βάρους S. Ἄρα θὰ ἰσχύῃ ἡ ἐξίσωσις:

$$N\cdot d^3 = \frac{M}{S}$$

καὶ ἐξ αὐτῆς

$$N = \frac{M}{Sd^3} = \frac{M}{S}\left(\frac{2\,\eta\mu\,\varphi}{\lambda}\right)^3 \tag{84}$$

Διὰ τὸ χλωριοῦχον νάτριον π.χ. ὅπερ κρυσταλλοῦται ἐν τῷ κυβικῷ συστήματι εὑρίσκομεν, ὅτι ἡ μὲν ἀπόστασις τῶν ἰόντων Na καὶ Cl εἶναι $2{,}81\cdot 10^{-8}$ cm ἢ 2,81 Å $\left(1 \text{ Angström} = 10^{-8}\text{ cm}\right)$ ὁ δὲ ὄγκος τὸν ὁποῖον καταλαμβάνουν 58,5 γραμμάρια, ἤτοι ἓν γραμμομόριον NaCl, 26,92 cm^3. Ἐξ αὐτῶν ὑπολογίζεται ὁ ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt:

$$N = \frac{26{,}93}{2\left(2{,}81.10^{-8}\right)^3} = 6{,}06.10^{23}$$

Ὁ συντελεστὴς 2 εἰσέρχεται εἰς τὸν παρανομαστὴν διότι ἓν γραμμομόριον NaCl συνίσταται ἐκ δύο σωματίων, τοῦ Na^+ καὶ Cl^-

2. Δι' ἐφαρμογῆς τῆς ὑψομετρικῆς ἐξισώσεως τοῦ Laplace εἰς κολλοειδῆ διαλύματα. Μέθοδος τοῦ Perrin.

Ὡς γνωστόν, ἀνερχόμενοι εἰς ὑψηλοτέρας θέσεις διαπιστοῦμεν, ὅτι ἡ ἀτμοσφαιρικὴ πίεσις ὁλοὲν ἐλαττοῦται, διότι ἐπὶ τῶν ὑψηλοτέρων στιβάδων πιέζει μία μικροτέρα στήλη ἀέρος. Ἡ ἐξάρτησις τῆς ἀτμοσφαιρικῆς πιέσεως ἀπὸ τοῦ ὕψους δίδεται διὰ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Laplace:

$$\ln\frac{p_1}{p_2} = K\,(h_2 - h_1) \tag{85}$$

ἥτις λέγει, ὅτι ὁ φυσικὸς λογάριθμος τοῦ λόγου τῶν πιέσεων p_1 καὶ p_2 εἰς τὰ ὕψη h_1 καὶ h_2 εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν διαφορὰν τῶν ὑψῶν

$h_1 - h_2$. Ἡ σημασία τῆς σταθερᾶς τῆς ἀναλογίας K γίνεται καταφανὴς ἐκ τῆς παραγωγῆς τῆς ἐξισώσεως τοῦ Laplace. Ἐὰν μεταφέρωμεν ἓν γραμμομόριον τοῦ ἀέρος ἀπὸ τοῦ ὕψους h_1 εἰς τὸ ὕψος h_2 τοῦτο θέλει ἐκτονωθεῖ παράγον τὸ ἔργον,

$$A = RT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

Ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐσωτερικῆς αὐτοῦ ἐνεργείας ἀντισταθμίζεται διὰ τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τῆς ὅλης μάζης τοῦ ἑνὸς γραμμομορίου, ἥτις τώρα, λόγῳ τοῦ μεγαλυτέρου ὕψους, ἔχει μεγαλυτέραν θέσει ἐνέργειαν καὶ δὴ κατά:

$$Mg(h_2 - h_1)$$

ἔνθα M εἶναι τὸ (φαινομενικὸν) μοριακὸν βάρος τοῦ ἀέρος καὶ g ἡ ἐπιτάχυνσις τῆς βαρύτητος. Ἡ ἀντιστάθμησις τῶν δύο αὐτῶν ποσῶν ἐνεργείας εἶναι ἀναγκαία, διότι μεταξὺ τῶν στιβάδων τῶν διαφόρων ὑψῶν ὑφίσταται κατάστασις ἐνεργητικῆς ἰσορροπίας. Συνεπῶς θὰ ἰσχύῃ:

$$RT\ln\frac{p_1}{p_2} = Mg(h_1 - h_2)$$

καὶ

$$\ln\frac{p_1}{p_2} = \frac{Mg}{RT}(h_1 - h_2) \qquad (86)$$

Ἄρα ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς K ὁρίζεται διὰ τῆς σχέσεως:

$$K = \frac{Mg}{RT} \qquad (87)$$

Ἐπειδὴ δὲ τὸ μοριακὸν βάρος M ἰσοῦται μὲ τὸ βάρος ἑνὸς ἑκάστου τῶν μορίων ἐπὶ τὸν ἀριθμὸν αὐτῶν ἐν τῷ γραμμομορίῳ

$$M = Nm$$

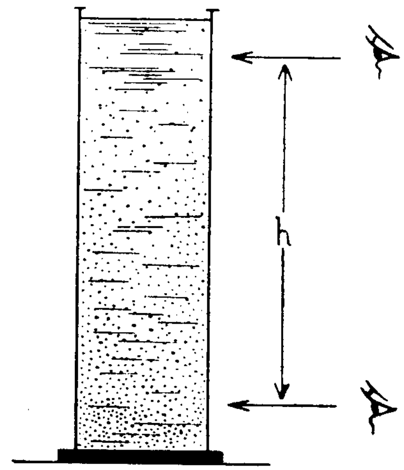
ἡ ἐξίσωσις (86) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\ln\frac{p_1}{p_2} = \frac{Nmg}{RT}(h_1 - h_2). \qquad (88)$$

Ἐξ αὐτῶν θὰ ἠδυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὸν ἀριθμὸν τοῦ Loschmidt N ἐὰν ἦτο γνωστὸν τὸ βάρος m ἑνὸς ἑκάστου μορίου τοῦ ἀέρος.

Ὁ Perrin ἐσκέφθη νὰ κατασκευάσῃ τεχνητὴν ἀτμόσφαιραν ἐκ σωματίων γνωστοῦ βάρους αἰωρουμένων ἐντὸς ὑγροῦ τινος καὶ νὰ παρατηρήσῃ τὴν πίεσιν, τὴν ὁποίαν ταῦτα ἐξασκοῦν εἰς διαφόρους ἀποστάσεις ἀπὸ τοῦ πυθμένος. Ἡ παρατήρησις τῆς πιέσεως ἐγένετο ἐμμέσως δι' ἀριθμήσεως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν σωματιδίων κατὰ κυβικὸν ἑκατοστὸν εἰς διάφορα ὕψη

(βλέπε σχημ. 21). Ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς εἶναι ἀνάλογος τῆς πιέσεως p καὶ δύναται νὰ τεθῇ ἀντ' αὐτῆς εἰς τὴν ἐξίσωσιν (88). Ὡς αἰώρημα ἐχρησιμοποίησεν κολλοειδὲς μαστίχης, παρασκευασθὲν διὰ κατακριμνήσεως ἑνὸς ἀλκοολικοῦ διαλύματος μαστίχης δι' ὕδατος καὶ συστηματικῆς φυγοκεντρώσεως αὐτοῦ πρὸς ἐπίτευξιν ἑνιαίου μεγέθους τῶν σφαιριδίων τοῦ γαλακτώματος. Ἡ παρατήρησις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν σωματιδίων κατὰ κυβικὸν ἑκατοστὸν ἐγένετο μικροσκοπικῶς εἰς ἀποστάσεις ὑψῶν οὐχὶ μεγαλυτέρας τῶν 100 μικρ. (δηλ. 10^{-2} cm). Τὸ βάρος τῶν σφαιριδίων ὑπελόγισεν ὁ Perrin ἐκ τῆς μικροσκοπικῶς παρατηρηθείσης διαμέτρου αὐτῶν καὶ τοῦ εἰδικοῦ βάρους τῆς μαστίχης, πρὸς διόρθωσιν τῆς ἐν τῷ ὕδατι ἐπερχομένης ἀνώσεως. Τὸ βάρος ἑνὸς σφαιριδίου θὰ ἰσοῦται μὲ $\frac{4}{3}\pi r^3 (d_1 - d_2)$, ἔνθα r σημαίνει τὴν ἀκτῖνα αὐτοῦ, d_1 τὸ εἰδικὸν βάρος τῆς μαστίχης καὶ d_2 τὸ τοῦ ὕδατος. Ἐκ τῶν οὕτω προσδιορισθέντων στοιχείων ὑπελόγισεν ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἐξισώσεως (88) τὸν ἀριθμὸν N καὶ εὗρεν αὐτὸν ἴσον πρὸς $6{,}5 \cdot 10^{23}$.



Σχ. 21.

3. **Ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ στοιχειώδους φορτίου τῆς ἠλεκτρικῆς τοῦ ἠλεκτρονίου.**

Οἱ ἠλεκτρικοὶ νόμοι τοῦ Faraday (βλέπε Κεφάλαιον Δ' Ἠλεκτροχημεία), καθ' οὓς μία ποσότης ὕλης εἶναι συνδεδεμένη μεθ' ὡρισμένης ποσότητος ἠλεκτρικῆς, ἄγουν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι τὸ ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον F (1 Faraday = 96500 Coulomb) πρέπει νὰ ἰσοῦται μὲ τὸ στοιχειῶδες φορτίον τῆς ἠλεκτρικῆς, τὸ φορτίον τοῦ ἠλεκτρονίου e, πολλαπλασιασμένον ἐπὶ τὸν ἀριθμὸν τοῦ Loschmidt N δηλ.

$$F = e\,N \qquad (89)$$

Τοῦτο εἶναι συνέπεια τῆς **ἀτομικῆς ἀντιλήψεως τῆς ὕλης καὶ τῆς ἠλεκτρικῆς.**

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μεγέθους τοῦ φορτίου τοῦ ἠλεκτρονίου e συνεπάγεται κατ' αὐτὰ καὶ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀριθμοῦ N. Ἡ μέθοδος τοῦ Millikan ἐπιλαμβάνεται τῆς μετρήσεως τοῦ στοιχειώδους φορτίου e κατὰ τὸν ἑξῆς τρόπον:

Μεταξὺ δύο μεταλλικῶν πλακῶν, τῶν ὁπλισμῶν ἑνὸς πυκνωτοῦ, ὁριζοντίως τοποθετημένων, φέρομεν εἰς αἰώρησιν σταγονίδια ἐλαίου καὶ παρατηροῦμεν δι᾽ ἑνὸς μικροσκοπίου τὴν ταχύτητα, μεθ᾽ ἧς ταῦτα πίπτουσι εἰς τὸ πεδίον τῆς βαρύτητος. Φωτίζοντες τὸ αἰώρημα πρὸς στιγμὴν δι᾽ ὑπεριώδους φωτός, ἐπιτυγχάνομεν ἠλεκτρικὴν φόρτωσιν τῶν σταγονιδίων, διότι τὸ φῶς ἐξιονίζει τὴν ἀτμόσφαιραν δηλαδὴ σχηματίζει ἀρνητικὰ καὶ θετικὰ φορτία, ἅτινα προσροφόμενα ἐπικάθονται ἐπὶ τῶν σφαιριδίων τοῦ ἐλαίου. Μετὰ ταῦτα φορτίζομεν τὰς πλάκας τοῦ πυκνωτοῦ μέχρι ὡρισμένης τάσεως καὶ παρατηροῦμεν τὴν ταχύτητα τῆς πτώσεως τῶν σταγονιδίων εἰς τὸ σχηματισθὲν ἠλεκτρικὸν πεδίον. Εἰς τὴν περίπτωσιν καθ᾽ ἣν ἡ ἄνω πλὰξ εἶναι θετικῶς φορτισμένη παρατηροῦμεν ἐλάττωσιν τῆς ταχύτητος τῆς πτώσεως, διότι τὰ ἀρνητικῶς φορτισμένα σταγονίδια ἕλκονται πρὸς τὰ ἄνω. Ἡ μεταβολὴ τῆς ταχύτητος γίνεται ὅμως ἁλματωδῶς, ὡς ἐὰν τὰ φορτία, τὰ ὁποῖα φέρουσιν τὰ σταγονίδια τοῦ ἐλαίου διαφέρουσι κατὰ ἓν ἀκέραιον πολλαπλάσιον ἑνὸς ἐλαχίστου ἠλεκτρικοῦ φορτίου.

Ἡ ἐξακρίβωσις αὕτη εἶναι μία τῶν θεμελιωδεστέρων παρατηρήσεων ἐπὶ τῶν ὁποίων βασίζεται ἡ ἀτομικὴ ὑπόθεσις τῆς ἠλεκτρικῆς· διότι ἐξ αὐτῆς προκύπτει, ὅτι ἡ ἠλεκτρικὴ δὲν δύναται νὰ προσληφθῇ ὑφ᾽ ἑνὸς σώματος κατὰ οἱαδήποτε ποσά, ὧν αἱ τιμαὶ διαφέρουσι κατὰ ἓν ἀπειροελάχιστον, ἀλλὰ μόνον κατὰ ὡρισμένα ἀκέραια πολλαπλάσια ἑνὸς στοιχειώδους φορτίου e. Ὁ Millikan ὑποθέσας, ὅτι ἡ ἐλαχίστη κατὰ τὸ ἄνω πείραμα διαπιστωθεῖσα μεταβολὴ τῆς ταχύτητος ἀνταποκρίνεται εἰς φόρτωσιν τῶν σταγονιδίων δι᾽ ἑνὸς μόνον στοιχειώδους ἠλεκτρικοῦ φορτίου, κατέληξεν εἰς τὴν τιμὴν $e_o = 4{,}774 . 10^{-10}$ ἀπολ. ἠλεκτροστατικὰς μονάδας διὰ τὸ φορτίον τοῦ ἠλεκτρονίου. Ἐξ αὐτοῦ ὑπολογίζεται τῇ βοηθείᾳ τῆς ἐξισώσεως (89) ὁ ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt:

$$N = \frac{F}{e}^{1)} = \frac{28{,}95 . 10^{13}}{4{,}774 . 10^{-10}} = 6{,}06\ 10^{23}.$$

4. Ἐκ τοῦ σκεδασμοῦ καὶ τῆς ἐξασθενίσεως τοῦ ἡλιακοῦ φωτὸς ἐν τῇ ἀτμοσφαίρᾳ.

Ἡ ὁμοιογένεια ἀερίου τινὸς εἶναι μόνον φαινομενικὴ καὶ ἰσχύει ἐφ᾽ ὅσον θεωροῦμεν ὄγκους πολὺ μεγαλυτέρους τῶν διαστάσεων τῶν ἀτόμων. Ἐὰν ἤμεθα εἰς θέσιν νὰ παρατηρήσωμεν τὴν πυκνότητα ἀερίου τινὸς εἰς πολὺ μικρὰ στοιχεῖα τοῦ ὄγκου, θὰ ἐξηκριβοῦμεν συνεχεῖς διακυμάνσεις τῆς πυκνότητος ὀφειλομένας εἰς τὴν ἄτακτον κίνησιν τῶν μορίων. Τοῦτο

[1]) Τὸ F = 96500 Coulomb μετετράπη εἰς ἀπολύτους ἠλεκτροστατικὰς μονάδας διὰ πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ τὸν συντελεστὴν 3.10^9.

ἐπιβεβαιοῦται διὰ παρατηρήσεως τῆς κινήσεως τοῦ Brown κολλοειδῶν διαλυμάτων. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐν συνεχεῖ κινήσει εὑρισκομένων σωματιδίων εἰς στοιχεῖόν τι τοῦ ὄγκου δὲν εἶναι σταθερός, ἀλλὰ μεταβάλλεται διαρκῶς κυμαινόμενος περὶ μέσην τινὰ τιμήν. Τῇ βοηθείᾳ τῆς θεωρίας τῶν πιθανοτήτων παράγεται ἡ σχέσις:

$$\overline{\alpha^2} = \frac{1}{N_m} \tag{90}$$

ἥτις λέγει, ὅτι τὸ μέσον τετράγωνον τῶν διακυμάνσεων τῆς πυκνότητος α εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογον τοῦ κατὰ μέσον ὅρον ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων N_m εἰς τὸ θεωρούμενον στοιχεῖον τοῦ χώρου.

Αἱ διακυμάνσεις τῆς πυκνότητος ἀνιχνεύονται ὀπτικῶς διὰ τοῦ σκεδασμοῦ τῶν ἀκτίνων, τὸν ὁποῖον αὗται προκαλοῦσι κατὰ τὴν δίοδον τοῦ φωτὸς δι᾽ αὐτῶν. Τὸ διάχυτον φῶς τῆς ἀτμοσφαίρας ὀφείλεται εἰς τὸν σκεδασμὸν τῶν ἡλιακῶν ἀκτίνων εἰς τὰς τοπικὰς αὐτὰς ἀνομοιογενείας τῆς πυκνότητος. Ὁ Lord Rayleigh ἀνεῦρε μαθηματικὰς σχέσεις μεταξὺ τῆς ἐντάσεως τοῦ σκεδασμοῦ, τοῦ ποσοῦ καὶ μεγέθους τῶν σκεδαζόντων πυρήνων εἰς τὴν παραγωγὴν τῶν ὁποίων ἡμεῖς δὲν θέλομεν ὑπεισέλθει. Ἀρκεῖ νὰ ἀναφέρωμεν τὴν σχέσιν:

$$E = \frac{C}{\lambda^4} \tag{91}$$

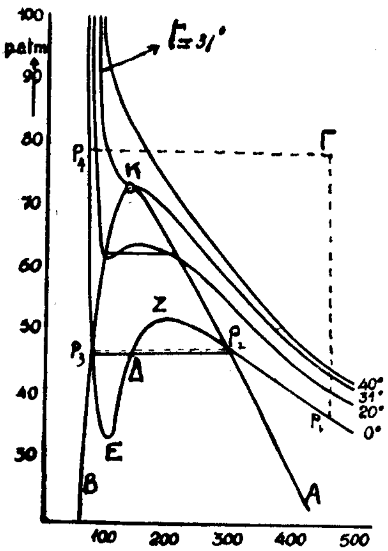
ἥτις παριστᾷ τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐντάσεως τοῦ σκεδασμοῦ E ἀπὸ τὸ μῆκος κύματος λ καὶ ἀπὸ σταθεράν τινα C, ἥτις περιέχει τὰς διαστάσεις καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν σκεδαζόντων πυρήνων.

Ἡ ἐξάρτησις τοῦ E ἀπὸ τὴν τετάρτην δύναμιν τοῦ λ ἐξηγεῖ τὸ κυανοῦν χρῶμα τοῦ οὐρανοῦ· διότι ἡ ἀτμόσφαιρα φωτιζομένη ὑπὸ τοῦ ἡλίου πλαγίως ἀναλύει τὸ φῶς διὰ σκεδασμοῦ εἰς τὰ διάφορα μήκη κύματος αὐτοῦ. Αἱ ἐρυθραὶ ἀκτῖνες ἐλάχιστα σκεδαζόμεναι διαπερῶσι τὴν ἀτμόσφαιραν, ἐνῷ αἱ κυαναί, ὑφιστάμεναι μεγαλύτερον σκεδασμόν, φθάνουσι τὸν παρατηρητὴν καὶ προκαλοῦσι οὕτω τὴν ἐντύπωσιν τοῦ κυανοῦ. Ἀντιθέτως κατὰ τὴν ἀνατολὴν ἢ δύσιν τοῦ ἡλίου ἡ ἀτμόσφαιρα ἐμφανίζεται ῥοδίζουσα, διότι ὁ παρατηρητής, λόγῳ τῆς διαφορετικῆς θέσεώς του πρὸς τὸν ἥλιον, δέχεται τὰς ἐρυθρὰς ἀκτίνας, ἐνῷ αἱ κυαναὶ ὑφίστανται σημαντικὰς ἀπωλείας λόγῳ τοῦ σκεδασμοῦ αὐτῶν πρὸς ὅλας τὰς διευθύνσεις.

Οὕτω διὰ μετρήσεως τῆς ἐντάσεως τοῦ κυανοῦ χρώματος τοῦ οὐρανοῦ ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν ἔντασιν τοῦ ἡλιακοῦ φωτὸς ὑπελογίσθησαν αἱ διακυμάνσεις τῆς πυκνότητος τῆς ἀτμοσφαίρας καὶ ἐξ αὐτῶν ὁ ἀριθμὸς N_m. Αἱ εὑρεθεῖσαι τιμαὶ διὰ τὸν ἀριθμὸν τοῦ Loschmidt συμφωνοῦσι ἐντὸς τῶν ὁρίων τῶν λαθῶν τῆς παρατηρήσεως, μὲ τὰς κατὰ τὰς ἄλλας μεθόδους εὑρισκομένας τιμάς.

§ 7. Τὰ πραγματικὰ ἀέρια καὶ ἡ ἐξίσωσις τοῦ van der Waals.

Ὡς ἰδανικὰ ἀέρια ὡρίσαμεν τὰ ἀέρια, τῶν ὁποίων ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου αὐτῶν. Τοῦτο προκύπτει ἀναγκαστικῶς ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι αἱ δυνάμεις συνοχῆς μεταξὺ τῶν ἀτόμων τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου εἶναι παραμεληταί. Πειραματικῶς ἀποφαινόμεθα περὶ τοῦ ἰδανικοῦ ἢ μὴ ἑνὸς ἀερίου διὰ τοῦ πειράματος τοῦ Joule - Thomson ὡς ἀνεπτύχθη ἀνωτέρω (σελ. 24).



Σχ. 22.

Ἡ ἀκριβὴς μελέτη τοῦ φαινομένου τούτου ἀπέδειξεν, ὅτι μικρὸς μόνον ἀριθμὸς ἀερίων, ὡς τὸ He τὸ H_2, δεικνύει τὴν ἀνεξαρτησίαν αὐτὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἀπὸ τὴν πίεσιν καὶ δὴ εἰς κατάστασιν μικρᾶς πυκνότητος δηλ. μεγάλης ἀραιώσεως. Τὰ περισσότερα τῶν ἀερίων ἐκτονούμενα, καίτοι ἄνευ παραγωγῆς ἐξωτερικοῦ ἔργου, μεταβάλλουσι τὴν θερμοκρασίαν αὐτῶν, συνήθως ψυχόμενα. Τοῦτο ἐξηγεῖται μόνον διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι κατὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν ἀτόμων ἀπ' ἀλλήλων καταβάλλεται ἐνέργεια πρὸς ὑπερνίκησιν τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων μεταξὺ τῶν ἀτόμων καὶ ὅτι ἡ ἐνέργεια αὐτὴ προσφέρεται ἐκ τῆς κινητικῆς ἐνεργείας τῶν ἰδίων ἀτόμων, ἡ ὁποία ἐλαττουμένη προκαλεῖ τὴν παρατηρουμένην ψῦξιν. Παραλλήλως πρὸς τὸ φαινόμενον αὐτὸ τοῦ Joule-Thomson παρατηροῦμεν, ὅτι ὅλα τὰ ἀέρια, ἅτινα ἐκτονούμενα ἀλλοιοῦσι τὴν θερμοκρασίαν αὐτῶν, δὲν ὑπακούουν εἰς τὴν ἁπλῆν καταστατικὴν ἐξίσωσιν :

$$p\,v = RT.$$

Ἐνῷ δι' ὑψηλὰς θερμοκρασίας αἱ λεγόμεναι ἰσόθερμοι καμπύλαι ὄγκου - πιέσεως ἀκολουθοῦσι τὴν πορείαν, τὴν ὁποίαν ὑπαγορεύει ἡ ἄνω ἐξίσωσις, ταπεινουμένης τῆς θερμοκρασίας αἱ καμπύλαι δεικνύουσι αἰσθητὰς ἀποκλίσεις ἀπὸ τῆς πορείας αὐτῆς, τείνουσαι νὰ διαμορφωθῶσι κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε δι' ὡρισμένας τιμὰς θερμοκρασίας ἡ πίεσις νὰ γίνῃ ἀνεξάρτητος ἀπὸ τὸν ὄγκον (βλεπ. σχημ. 22).

Ἡ περιοχὴ αὕτη χαρακτηριζομένη διὰ ὁριζοντίου πορείας τῆς καμπύλης ὡς πρὸς τὸν ἄξονα v γίνεται ὁλοὲν μεγαλυτέρα ὅσον χαμηλοτέρα εἶναι ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου, ἀντιστοιχεῖ δὲ πρὸς μίαν κατάστασιν ἰσορροπίας μεταξὺ ἀερίου καὶ ὑγρᾶς φάσεως, καθόσον παρατηροῦμεν, ὅτι μὲ τὴν ἐμφάνισιν τῆς πρώτης κυρτότητος εἰς τὸ σημεῖον K ἐπέρχεται καὶ ὑγροποίησις τοῦ ἐξεταζομένου ἀερίου. Αἱ ἰσόθερμοι καμπύλαι τοῦ σχήμ. (22) περιγράφουσι τὴν κατάστασιν τοῦ CO_2 συναρτήσει τῶν μεταβλητῶν p, v, T, καὶ δεικνύουσι τὰς περιοχὰς πιέσεως, ὄγκου καὶ θερμοκρασίας, ἔνθα τὸ ἀέριον εἶναι μόνον ἀέριον ἢ συνυπάρχει μετὰ τῆς ὑγρᾶς του φάσεως, ἢ ἔχει τελείως μεταβληθῆ εἰς ὑγρόν.

Ἡ περιοχὴ ὑπεράνω τῆς καμπύλης $t = 31°$, ἥτις δεικνύει τὸ σημεῖον ἀλλαγῆς κατευθύνσεως, εἶναι ἡ περιοχὴ ὑπάρξεως τῆς ἀερίου μόνον φάσεως, ὁμοίως καὶ ἡ περιοχὴ δεξιὰ τῆς καμπύλης AP_2K. Ἡ καμπύλη AP_2KP_3B περικλείουσα τὰ ὁριζόντια τμήματα τῶν ἰσοθέρμων καμπυλῶν ὁρίζει τὰς τιμὰς πιέσεως ὄγκου καὶ θερμοκρασίας εἰς τὰς ὁποίας δύνανται νὰ συνυπάρξωσι ἡ ἀέριος καὶ ὑγρὰ φάσις ἐν καταστάσει θερμικῆς ἰσορροπίας· τέλος τὸ τμῆμα ἀριστερὰ τῆς καμπύλης KP_3B εἶναι ἡ περιοχὴ τῆς ὑγρᾶς μόνον φάσεως.

Ἐξ αὐτῶν συμπεραίνομεν, ὅτι ὅταν ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου εἶναι μεγαλυτέρα τῆς θερμοκρασίας τοῦ σημείου K δὲν δύναται νὰ ἐπέλθῃ ὑγροποίησις τοῦ ἀερίου, ὁσονδήποτε μεγάλην πίεσιν καὶ ἂν ἐφαρμώσωμεν. Τὸ σημεῖον K, ὀνομάζεται κρίσιμον σημεῖον καὶ ἔχει ὡρισμένας τιμὰς (p, v, T) χαρακτηριστικὰς δι' ἕκαστον ἀέριον. Ἡ εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον θερμοκρασίας T_0 ἀντιστοιχοῦσα πίεσις p_0 ὀνομάζεται κρίσιμος πίεσις ὁ δὲ ὄγκος, κρίσιμος ὄγκος v_0.

Ὁ κάτωθι πίναξ ἀναφέρεται εἰς τὰ κρίσιμα δεδομένα μιᾶς σειρᾶς πραγματικῶν ἀερίων.

Πίναξ 5.

Κρίσιμα δεδομένα πραγματικῶν τινων ἀερίων.

Ἀέριον	$T_\varkappa$	$p_\varkappa$
H_2	33,29	12,8
H_2O	647	217,5
N_2	126	33,5
O_2	154,38	50,8
CO_2	304,1	73,00
He	5,3	2,26
Cl_2	419,0	93,5
Ar	150,8	52,9
CH_3COCH_3	505,8	52,2

Ἐπειδὴ αἱ περιγραφεῖσαι καμπύλαι εἶναι χαρακτηριστικαὶ δι᾽ ὅλα τὰ ἀέρια καὶ τοὺς ἀτμούς, ἕπεται, ὅτι ὅλα ἐν γένει τὰ ἀέρια εἶναι ὑγροποιήσιμα, ἀφοῦ θὰ ὑπάρχῃ δι᾽ αὐτὰ μία περιοχὴ πιέσεως καὶ θερμοκρασίας, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ πίεσις αὐτῶν θὰ εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου. Ἡ ἀνεξαρτησία τῆς πιέσεως ἀπὸ τὸν ὄγκον προκύπτει ἐκ τοῦ ὅτι ὑγρὰ καὶ ἀέριος φάσις εὑρίσκονται ἐν καταστάσει θερμικῆς ἰσορροπίας, ὥστε ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ δηλ. ἡ πίεσις τῆς ἀερίου φάσεως νὰ εἶναι τελείως καθωρισμένη ὑπὸ τῆς θερμοκρασίας. [1]) Ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ αὐξήσωμεν τὴν πίεσιν τῆς ἀερίου φάσεως, ἐλαττοῦντες τὸν ὄγκον διὰ συμπιέσεως, δὲν θέλομεν ἐπιτύχει τοῦτο, διότι τὸ συμπιεζόμενον ἀέριον μετατρέπεται μερικῶς εἰς ὑγρὸν οὕτως, ὥστε ὁ κατὰ κυβικὸν ἑκατοστὸν ἀριθμὸς τῶν μορίων, τουτέστιν ἡ πίεσις αὐτοῦ, παραμένει σταθερός. Ἡ σταθερότης τῆς πιέσεως διατηρεῖται μέχρις ὅτου ἐξαφανισθῇ καὶ τὸ τελευταῖον ἴχνος τῆς ἀερίου φάσεως, δηλαδὴ μέχρις ὅτου οἱ ἀτμοὶ μετατραπῶσι τελείως εἰς ὑγρόν. Τότε ἡ πίεσις τοῦ συστήματος μεταβάλλεται ἀποτόμως κατὰ τὴν μεταβολὴν τοῦ ὄγκου αὐτοῦ, δηλαδὴ ἵνα ἐλαττώσωμεν τὸν ὄγκον τῆς ὑγρᾶς φάσεως ἀπαιτοῦνται πολὺ μεγάλαι πιέσεις. Τοῦτο ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν γνωστὴν μικράν, ἐν συγκρίσει μὲ τὰ ἀέρια, συμπιεστικότητα τῶν ὑγρῶν. Ἀναχωροῦντες λοιπὸν ἀπὸ τῆς θέσεως P_1 τῆς ἰσοθέρμου, ἔνθα εὑρίσκεται τὸ ἀέριον, φθάνομεν δι᾽ ἐλαττώσεως τοῦ ὄγκου, συμπιέζοντες αὐτὸ ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, εἰς τὸ σημεῖον P_2, ἔνθα ἐμφανίζεται, διὰ μερικῆς ὑγροποιήσεως αὐτοῦ, ὑγρὰ φάσις σχηματιζομένου τοῦ χαρακτηριστικοῦ μηνίσκου. Ἐφ᾽ ὅσον συνυπάρχουν αἱ δύο φάσεις βαδίζομεν, κατὰ τὴν ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου τοῦ συστήματος, ἐπὶ τοῦ εὐθυγράμμου τμήματος P_2 P_3, μέχρις ὅτου ἐξαφανισθῇ τελείως ἡ ἀέριος φάσις. Εἰς τὴν περιοχὴν P_3 P_4 ὑφίσταται μόνον τὸ ὑγρόν. Ἐὰν ἐπανελαμβάναμεν τὸ πείραμα ἐπὶ μιᾶς ἄλλης ὑψηλοτέρας ἰσοθέρμου ὑπερκειμένης τῆς καμπύλης $t=31°$ ἐπὶ τῆς ὁποίας κεῖται τὸ κρίσιμον σημεῖον, τότε δὲν θὰ ἐπήρχετο κἂν ὑγροποίησις.

Ἡ θέσις τῆς χαρακτηριστικῆς αὐτῆς ἰσοθέρμου ἄνωθεν τῆς ὁποίας δὲν δύναται νὰ ἐπέλθῃ ὑγροποίησις τοῦ ἀερίου ὁσονδήποτε μεγάλας πιέσεις καὶ ἂν ἐφαρμώσωμεν, εἶναι λίαν διάφορος διὰ τὰ διάφορα ἀέρια ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος (5). Διὰ τινὰ τῶν ἀερίων ὡς τὸ O_2 N_2 H_2 καὶ He αἱ θερμοκρασίαι εἶναι τόσον χαμηλαί, ὥστε κατὰ τὸν παρελθόντα αἰῶνα, ὅταν ἀκόμη ἡ τεχνικὴ τῶν χαμηλῶν θερμοκρασιῶν δὲν εἶχεν εἰσέτι ἀναπτυχθῇ, ἐνομίζετο, ὅτι ταῦτα δὲν δύναται κἂν νὰ ὑπάρξωσιν εἰς ὑγρὰν κατάστασιν δι᾽ ὃ καὶ ὠνομάσθησαν μόνιμα ἀέρια. Σήμερον γνωρίζομεν, καὶ τοῦτο ὀφείλεται κυρίως εἰς τὰς ἐκτεταμένας σχετικὰς

[1]) Βλέπε κανόνα τῶν φάσεων τοῦ Gibbs.

ἐρεύνας τοῦ Andrews, ὅτι ὅλα τὰ ἀέρια δύνανται νὰ ὑγροποιηθῶσι, ἀρκεῖ ἡ θερμοκρασία αὐτῶν νὰ εἶναι χαμηλοτέρα τῆς κρισίμου θερμοκρασίας.

Ὡς δεύτερον συμπέρασμα μεγάλης θεωρητικῆς σπουδαιότητος, τὸ ὁποῖον πορίζόμεθα ἐκ τῶν διαγραμμάτων καταστάσεως τοῦ Andrews, εἶναι ὅτι μεταξὺ ἀερίου καὶ ὑγρᾶς καταστάσεως τῆς ὕλης δὲν ὑφίσταται ῥιζικὴ τις διαφορὰ ὡς π. χ. μεταξὺ τῆς κρυσταλλικῆς καὶ τῆς ἀερίου. Ἡ κρυσταλλικὴ κατάστασις διακρίνεται διὰ τὴν μεγάλην τάξιν, μεθ᾽ ἧς τὰ μόρια εἶναι διατεταγμένα σχηματίζοντα τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα. Ἡ ἀέριος κατάστασις ὅλως ἀντιθέτως εἶναι ἡ κατάστασις τῆς τελείας ἀταξίας τῶν μορίων. Μεταξὺ ἀερίου καὶ ὑγρᾶς φάσεως ὅμως δὲν ὑπάρχει ὅριον αὐστηρᾶς διακρίσεως, διότι αὗται διαφέρουσι μόνον κατὰ τὴν μέσην ἀπόστασιν τῶν ἀτόμων ἀπ᾽ ἀλλήλων. Ἡ ἀπόστασις αὕτη εἶναι μεγαλυτέρα διὰ τὰ ἀέρια καὶ μικροτέρα διὰ τὰ ὑγρά. Καὶ τοῦτο συμπεραίνομεν ἐκ τοῦ ὅτι δυνάμεθα νὰ μεταβῶμεν ἀπὸ τῆς ἀερίου εἰς τὴν ὑγρὰν κατάστασιν καὶ τἀνάπαλιν κατὰ τρόπον συνεχῆ, δηλαδὴ χωρὶς νὰ προκαλέσωμεν ἐμφάνισιν τοῦ χαρακτηριστικοῦ μηνίσκου τοῦ χωρίζοντος ὑγρὰν καὶ ἀέριον φάσιν. Πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ πειράματος τούτου πρέπει νὰ παρακάμψωμεν τὴν περιοχὴν AP_2KP_3B. Ἐὰν εὑρισκώμεθα λ. χ. εἰς τὴν θέσιν P_1, ἔνθα τὸ σύστημα εἶναι ἀέριον, μεταφέρομεν αὐτὸ εἰς τὴν κατάστασιν P_4, ἔνθα τοῦτο εἶναι ὑγρόν, οὐχὶ διὰ τῆς ὁδοῦ $P_1P_2P_3P_4$, ἀλλ᾽ ἀκολουθοῦντες τὴν διακεκομένην γραμμὴν $P_1ΓP_4$. Πρὸς τοῦτο θερμαίνομεν πρῶτον τὸ ἀέριον ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας T_1 εἰς τὴν θερμοκρασίαν T' ἀντιστοιχούσης εἰς τὸ σημεῖον Γ, τηροῦντες τὸν ὄγκον σταθερόν, ὁπότε ἡ πίεσις αὐτοῦ αὐξάνει. Κατόπιν ψύχομεν τὸ σύστημα μέχρι τῆς ἀρχικῆς του θερμοκρασίας T_1 τηροῦντες τὴν πίεσιν σταθεράν, ὁπότε ἐλαττοῦται ὁ ὄγκος αὐτοῦ. Ὅ,τι ἔχομεν τώρα πρὸ ἡμῶν εἶναι ὑγρόν, ἀφοῦ εὑρισκόμεθα εἰς τὸ σημεῖον P_4. Δὲν εἴμεθα ὅμως εἰς θέσιν νὰ εἴπωμεν εἰς ποῖον ἀκριβῶς σημεῖον τῆς διαδρομῆς ἐπῆλθεν ἡ ὑγροποίησις. Αὕτη ἐγένετο βαθμιαίως διὰ τῆς συνεχοῦς ἐλαττώσεως τῆς μεταξὺ τῶν μορίων ἀποστάσεως.

Νῦν γεννᾶται τὸ ἐρώτημα ἐὰν δυνάμεθα νὰ παραγάγωμεν θεωρητικῶς ἐξίσωσίν τινα, ἥτις θὰ περιέγραφεν ἐξαντλητικῶς τὴν συμπεριφορὰν αὐτὴν τῶν πραγματικῶν ἀερίων καὶ ἀτμῶν, ἀποδίδουσα τὴν παρατηρουμένην πορείαν τῶν ἰσοθέρμων καμπυλῶν.

Ἵνα παραγάγωμεν τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν τῶν πραγματικῶν ἀερίων, πρέπει νὰ ἐπιφέρωμεν δύο διορθώσεις εἰς τὴν ἐξίσωσιν $pv = RT$. $1^{ον}$ Νὰ λάβωμεν ὑπ᾽ ὄψιν τὸν παραμεληθέντα ἴδιον ὄγκον τῶν ἀτόμων, ἀφαιροῦντες αὐτὸν ἀπὸ τὸν ὄγκον ὃν κατέχει τὸ ἀέριον καὶ $2^{ον}$ νὰ προσθέσωμεν εἰς τὴν ἐξωτερικῶς ἐπὶ τοῦ ἀερίου ἐξασκουμένην πίεσιν καὶ μίαν ἐνδοπίεσιν.

Πράγματι ἐὰν συγκρίνωμεν τὰς παρατηρουμένας καμπύλας τῶν πραγματικῶν ἀερίων μετὰ τῶν καμπυλῶν τῶν προκυπτουσῶν ἐκ τῆς ἐξισώσεως

$$\mathrm{p}\upsilon = \mathrm{RT}$$

παρατηροῦμεν, ὅτι ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου ἐλαττοῦται περισσότερον, αὐξανομένης τῆς πιέσεως, ἀφ᾽ ὅτι ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν ἐξωτερικὴν πίεσιν p. Τὸ πραγματικὸν ἀέριον συμπεριφέρεται δηλαδὴ ὡς ἐὰν ὑπέκειτο καὶ εἰς ἄλλην τινα ἐσωτερικὴν πίεσιν p′ τὴν ὀνομαζομένην ἐνδοπίεσιν, ἥτις προέρχεται ἐκ τῆς ἀμοιβαίας ἕλξεως τῶν ἀτόμων. Ὁ van der Waals θέτει τὴν ἐνδοπίεσιν ταύτην ἀντιστρόφως ἀνάλογον πρὸς τὸ τετράγωνον τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου υ, ἤτοι:

$$\mathrm{P}' = \frac{\alpha}{\upsilon^2} \tag{92}$$

ἔνθα α σημαίνει μίαν σταθεράν, χαρακτηριστικὴν δι᾽ ἕκαστον πραγματικὸν ἀέριον. Ἀφ᾽ ἑτέρου διὰ πολὺ μεγάλας πιέσεις, δηλαδὴ μικροὺς ὄγκους αἱ διαστάσεις τῶν ἀτόμων δὲν δύνανται νὰ παραμεληθῶσι ἔναντι τοῦ ὄγκου ὃν κατέχει τὸ ἀέριον. Ὁ πραγματικὸς διὰ τὴν κίνησιν τῶν ἀτόμων διαθέσιμος ὄγκος θὰ ἰσοῦται κατὰ τὸν van der Waals μὲ $\upsilon - \beta$, ἔνθα β εἶναι μία σταθερὰ ἐξαρτωμένη ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἀερίου καὶ ἡ ὁποία παριστᾷ τὸ τετραπλάσιον τοῦ ὄγκου, τὸν ὁποῖον καταλαμβάνουν πράγματι τὰ ἄτομα. Συνεπῶς ἡ καταστατικὴ ἐξίσωσις τῶν πραγματικῶν ἀερίων λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\left(\mathrm{p} + \frac{\alpha}{\upsilon^2}\right)(\upsilon - \beta) = \mathrm{R'T} \tag{93}$$

ἔνθα R′ ἔχει τιμὰς κατά τι διαφερούσας ἀπὸ ἀερίου εἰς ἀέριον.

Διερευνῶντες τὴν ἐξίσωσιν (93) τοῦ van der Waals ἐννοοῦμεν, ὅτι ἡ ἐξίσωσις τῶν ἰδανικῶν ἀερίων $\mathrm{p}\upsilon = \mathrm{RT}$ εἶναι μερικὴ περίπτωσις τῆς ἐξισώσεως τῶν πραγματικῶν ἀερίων καὶ δὴ διὰ μεγάλας ἀραιώσεις· διότι ὅταν τὸ υ προσλάβῃ μεγάλας τιμάς, τὸ $\frac{\alpha}{\upsilon^2}$ γίνεται πολὺ μικρὸν καὶ δύναται νὰ παραμεληθῇ ἔναντι τοῦ p. Ἐπίσης ἔναντι μεγάλου υ δύναται νὰ παραμεληθῇ τὸ β. Ἡ ἐξίσωσις (93) μετατρέπεται οὕτω εἰς τὴν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων. Τοῦτο συμφωνεῖ πλήρως μὲ τὴν παρατήρησιν, ὅτι ὅλα τὰ πραγματικὰ ἀέρια συμπεριφέρονται ὡς ἰδανικά, ὅταν ἐξετασθῶσι εἰς ἀρκούντως μεγάλας ἀραιώσεις.

Ἐκτελοῦντες τὰς πράξεις εἰς τὴν ἐξίσωσιν τοῦ van der Waals καὶ διατάσσοντες τὰ μέλη αὐτῆς κατὰ τὰς κατιούσας δυνάμεις τοῦ ὄγκου παρατηροῦμεν, ὅτι αὕτη εἶναι τρίτου βαθμοῦ, ἤτοι:

$$\upsilon^3 - \left(\beta + \frac{\mathrm{R'T}}{\mathrm{p}}\right)\upsilon^2 + \frac{\beta}{\mathrm{p}}\,\upsilon - \frac{\alpha\beta}{\mathrm{p}} = 0 \tag{94}$$

Συνεπῶς πρέπει διὰ κάθε τιμὴν τῆς πιέσεως νὰ ἀναμείνωμεν τρεῖς τιμὰς τοῦ ὄγκου. Ἐκ τῶν τριῶν αὐτῶν ῥιζῶν θὰ εἶναι ἢ δύο φανταστικαὶ καὶ μία πραγματικὴ ἢ δύο πραγματικαὶ καὶ μία φανταστικὴ ἢ καὶ αἱ τρεῖς πραγματικαί. Τοῦτο ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν τιμῶν θερμοκρασίας καὶ πιέσεως, τὰς ὁποίας θεωροῦμεν, ὡς γίνεται φανερώτερον ὅταν παρακολουθήσωμεν τὰς καμπύλας τοῦ σχήματος (22), αἵτινες εἶναι αἱ γραφικαὶ παραστάσεις τῆς ἐξισώσεως (94). Εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας αἱ ἰσόθερμοι $\mathrm{p}\upsilon$ — καμπύλαι συμπίπτουν σχεδὸν μετὰ τῶν ἰσοθέρμων τῶν ἰδανικῶν ἀερίων. Μικραί τινες ἀποκλίσεις γίνονται τόσον αἰσθητότεραι, ὅσον περισσότερον πλησιάζομεν πρὸς τὸ κρίσιμον σημεῖον. Εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν ἀντιστοιχεῖ εἰς ἑκάστην τιμὴν πιέσεως μία μόνον πραγματικὴ τιμὴ ὄγκου, αἱ ἄλλαι δύο ῥίζαι εἶναι φανταστικαί. Πράγματι ὡς μὴ ἔχουσαι φυσικὴν ὑπόστασιν δὲν συναντῶνται καὶ εἰς τὴν πραγματικότητα.

Εἰς θερμοκρασίας χαμηλοτέρας τῆς κρισίμου θερμοκρασίας, ἐκ τῶν τριῶν ῥιζῶν ὄγκου δύο εἶναι πραγματικαί, ἡ τρίτη εἶναι φανταστική. Εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν πράγματι αἱ καμπύλαι σχηματίζουσι ἓν μέγιστον καὶ ἓν ἐλάχιστον, οὕτως ὥστε νὰ ἀντιστοιχῶσι εἰς ἑκάστην τιμὴν πιέσεως τρεῖς τιμαὶ ὄγκου. Ἐξ αὐτῶν δύο μόνον εἶναι πραγματικαί, αἱ P_3 καὶ P_2, ἀνήκουσαι ἡ μὲν μία εἰς τὴν ὑγρὰν ἡ δὲ ἄλλη εἰς τὴν ἀέριον φάσιν. Ἡ τρίτη Δ κειμένη ἐπὶ τῆς καμπύλης τῆς συνδεούσης τὸ μέγιστον μετὰ τοῦ ἐλαχίστου, εἶναι φανταστικὴ καὶ δὲν συναντᾶται εἰς τὴν πραγματικότητα. Τέλος εἰς τὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν τοῦ κρισίμου σημείου αἱ τρεῖς ῥίζαι τοῦ ὄγκου εἶναι πραγματικαὶ καὶ ἴσαι πρὸς ἀλλήλας. Πράγματι τὰ σημεῖα P_2, Δ, P_3, αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, πλησιάζουν ὁλοὲν καὶ συμπίπτουν εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον.

Ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας τὸ τμῆμα $\mathrm{P}_2\mathrm{Z}\Delta\mathrm{EP}_3$ τῆς καμπύλης δὲν παρατηρεῖται, διότι, ὡς ἤδη ἀνεπτύχθη, τὸ ἀέριον ὑγροποιούμενον μεταβάλλει τὸν ὄγκον αὐτοῦ συμφώνως πρὸς τὴν παράλληλον πρὸς τὸν ἄξονα υ εὐθεῖαν $\mathrm{P}_2\ \mathrm{P}_3$. Τὰ τμήματα ὅμως $\mathrm{P}_2\mathrm{Z}$ καὶ $\mathrm{P}_3\mathrm{E}$ δύνανται νὰ πραγματοποιηθῶσι ὑπὸ ἐξαιρετικὰς συνθήκας. Τὸ μὲν τμῆμα $\mathrm{P}_2\mathrm{Z}$ παριστᾷ τὴν κατάστασιν ὑπερκόρων ἀτμῶν, τὸ δὲ τμῆμα $\mathrm{P}_3\mathrm{E}$ τὴν κατάστασιν ὑπερθέρμου ὑγροῦ. Αὗται εἶναι ἀνώμαλοι καταστάσεις τῆς ὕλης. Τὸ ἀέριον ἐλλείψει πυρήνων ὑγροποιήσεως παραμένει ἀέριον, παρ᾽ ὅτι αἱ τιμαὶ τῆς πιέσεως καὶ θερμοκρασίας ἀνταποκρίνονται ἤδη εἰς τὴν ὑγρὰν κατάστασιν. Ὡσαύτως ὑγρόν τι δύναται νὰ διατηρήσῃ τὴν ὑγρὰν κατάστασιν ἀκολουθοῦν τὸ τμῆμα $\mathrm{P}_3\mathrm{E}$, καίτοι αἱ τιμαὶ πιέσεως καὶ θερμοκρασίας εἶναι τοιαῦται, ὥστε νὰ ἔχῃ ἐπέλθει μερικὴ ἐξαέρωσις αὐτοῦ. Ἡ ὑπέρθερμος αὕτη κατάστασις πραγματοποιεῖται, ὅταν ἐλλείπωσι ἀτμοί, οἵτινες θὰ ἠδύναντο νὰ χρησιμεύσωσι ὡς πυρῆνες ἐξαερώσεως. Ἐννοεῖται, ὅτι αἱ καταστάσεις αὐταὶ εἶναι λίαν ἀσταθεῖς, ἐγκαταλειπόμεναι ὑπὸ τοῦ ἀερίου ἢ τοῦ ὑγροῦ εὐθὺς ὡς τοῦτο ἔλθει εἰς ἐπαφὴν ἔστω καὶ μὲ ἐλάχιστα ἴχνη τῆς ὑπὸ τὰς θεωρουμένας συνθήκας σταθερᾶς φάσεως. Τέλος τὸ τμῆμα ΕΔΖ, ὅπερ περιλαμβάνει καὶ τὴν ἀναφερθεῖσαν φανταστικὴν τιμὴν Δ δὲν ἐπραγματοποιήθη. Τοῦτο ἄλλωστε προβλέπει ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου τοῦ συστήματος ἐλαττουμένης τῆς πιέσεως!

Ἐξ αὐτῶν συμπεραίνομεν, ὅτι ἡ ἐξίσωσις τοῦ van der Waals ἀποδίδει πλήρως τὰς καταστατικὰς ἀλλοιώσεις τῶν πραγματικῶν ἀερίων. Ἐπὶ πλέον μᾶς ἐπιτρέπει νὰ ὑπολογίσωμεν τὰς σταθερὰς α καὶ ϐ, αἵτινες ἔχουσι σχέσιν μὲ τὰς διαστάσεις καὶ ἰδιότητας τῶν ἀτόμων τοῦ ἀερίου.

Εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον Κ, ἐπειδὴ ἡ καμπύλη, δι' ἓν ἀπειροελάχιστον τμῆμα αὐτῆς, βαίνει παραλλήλως πρὸς τὸν ἄξονα v, θὰ ἰσχύῃ $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_k = 0$. Ἀλλὰ καὶ ἡ δευτέρα παράγωγος τῆς πιέσεως ὡς πρὸς τὸν ὄγκον πρέπει νὰ ἰσοῦται μὲ τὸ μηδέν, διότι τὸ κρίσιμον σημεῖον εἶναι ταὐτοχρόνως καὶ σημεῖον ἀλλαγῆς τῆς διευθύνσεως τῆς καμπύλης, ὡς φαίνεται σαφέστερον ἐκ τῶν ἰσοθέρμων εἰς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας. Συνεπῶς θὰ ἰσχύῃ καὶ $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_k = 0$. Αἱ τιμαὶ τῶν δύο αὐτῶν παραγώγων, προσδιοριζόμεναι ἐκ τῆς ἐξισώσεως τοῦ van der Waals, ἐπιτρέπουν τὴν συσχέτησιν τῶν σταθερῶν α καὶ ϐ μετὰ τῶν κρισίμων δεδομένων, διότι

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_k = \frac{3\alpha}{v_k^2} - \frac{R'T_k}{(v_k-\beta)^2} = 0$$

καὶ

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_k = \frac{2R'T_K}{(v_k-\beta)^3} - \frac{6\alpha}{v_k^4} = 0$$

Ἐξ αὐτῶν εὑρίσκομεν τὰς ἀναφερθείσας σχέσεις

$$v_k = 3\beta \qquad P_k = \frac{\alpha}{27\beta^2} \qquad T_k = \frac{8}{27}\frac{\alpha}{R'\beta} \tag{95}$$

Αἱ συναρτήσεις αὗται ἀποτελοῦν ἓν μέσον ὑπολογισμοῦ τῶν ἀτομικῶν σταθερῶν ἐκ τῶν κρισίμων δεδομένων ὡς καὶ ἀντιστρόφως. Ἐκ τῶν κρισίμων δεδομένων δύνανται νὰ ὑπολογισθῶσι αἱ ἀτομικαὶ σταθεραὶ καὶ ἐξ αὐτῶν αἱ διαστάσεις τῶν ἀτόμων. Διὰ τὸ διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος π.χ. εὑρέθησαν αἱ κάτωθι τιμαί:

	p_κ	v_κ	T_κ
Πειραματικῶς . .	73 ἀτμ.	105 cm^3	31,2° βαθ. Κελσ.
Ἐκ τῆς ἐξισώσεως τοῦ van der Waals	73 »	128 »	32,0° »

Ἡ εὕρεσις τῶν διαστάσεων τῶν ἀτόμων ἐκ τῶν σταθερῶν τῆς ἐξισώσεως τοῦ van der Waals δὲν χρησιμοποιεῖται σήμερον, διότι ἡ ἔρευνα τῆς συστάσεως τοῦ ἀτόμου ἀνεῦρεν ἄλλας μεθόδους κατὰ πολὺ ἀκριβεστέρας αὐτῆς.

Αἱ ἀναφερθεῖσαι ὅμως σχέσεις μεταξὺ τῶν κρισίμων δεδομένων καὶ τῶν ἀτομικῶν σταθερῶν α καὶ ϐ δύνανται νὰ μᾶς χρησιμεύσουν πρὸς ἀπελευθέρωσιν τῆς καταστατικῆς ἐξισώσεως τῶν πραγματικῶν ἀερίων ἀπὸ τὰς σταθερὰς αὐτάς, ὥστε νὰ κερδίσωμεν ἐξίσωσιν γενικήν, ἰσχύουσαν δι' ὅλα ἐν γένει τὰ πραγματικὰ ἀέρια, ὁμοίαν μὲ τὴν ἐξίσωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων, ἥτις ἰσχύει δι' ὅλα ἀνεξαιρέτως τὰ ἀέρια, ἅτινα εὑρίσκονται ἐν ἰδανικῇ καταστάσει. Πρὸς τοῦτο ἀντικαθιστῶμεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν τοῦ van der Waals τὰς σταθερᾶς α καὶ ϐ διὰ τῶν συναρτήσεων αὐτῶν τοῦ κρισίμου ὄγκου v_κ τῆς κρισίμου πιέσεως p_κ καὶ τῆς κρισίμου θερμοκρασίας T_κ καὶ καταλήγομεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν:

$$\left(\frac{p}{p_\kappa} + \frac{3v_\kappa^2}{v^2}\right)\left(3\frac{v}{v_\kappa} - 1\right) = 8\frac{T}{T_\kappa} \tag{96}$$

Τὰ κλάσματα $\frac{p}{p_\kappa}$, $\frac{v}{v_\kappa}$ καὶ $\frac{T}{T_\kappa}$ ὀνομάζομεν ἀνηγμένην πίεσιν, ἀνηγμένον ὄγκον καὶ ἀνηγμένην θερμοκρασίαν, καὶ συμβολίζομεν αὐτὰ διὰ τῶν ἑλληνικῶν στοιχείων, π, φ καὶ θ. Ἡ ἐξίσωσις (96) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\theta \tag{97}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτη μᾶς λέγει, ὅτι ὅλα τὰ πραγματικὰ ἀέρια ὀφείλουν νὰ ὑπακούσουν εἰς τὴν ἐξίσωσιν αὐτήν, ἐφ' ὅσον αἱ μεταβληταὶ πιέσεως, ὄγκου καὶ θερμοκρασίας εἰσέρχονται εἰς τὴν ἐξίσωσιν ὡς τμήματα τῶν κρισίμων δεδομένων, δηλαδὴ ὡς κλάσματα τῆς κρισίμου πιέσεως, τοῦ κρισίμου ὄγκου καὶ τῆς κρισίμου θερμοκρασίας.

Ὁ πειραματικὸς ἔλεγχος τῶν συνεπειῶν αὐτῶν ἐκ τῆς ἐξισώσεως τοῦ van der Waals ἐγένετο ὑπὸ τοῦ Young, ὅστις πράγματι εὗρεν, ὅτι αἱ καταστατικαὶ καμπύλαι τῶν πραγματικῶν ἀερίων συμπίπτουν, ὅταν αἱ μεταβληταὶ αὐτῶν μετρηθῶσι ὡς τμήματα τῶν κρισίμων δεδομένων. Ἡ ἀνηγμένη καταστατικὴ ἐξίσωσις (97) ἰσχύει γενικῶς δι' ὅλα τὰ πραγματικὰ ἀέρια, ἀνεξαρτήτως τῆς χημικῆς συστάσεως αὐτῶν, ὅπως ἡ ἐξίσωσις (13) διὰ τὰ ἰδανικὰ ἀέρια.

Οὕτω ἀγόμεθα εἰς τὸ ὀνομαζόμενον θεώρημα τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων, καθ' ὃ δύο ἀέρια εὑρίσκονται τότε ὑπὸ τὰς αὐτὰς συγκρισίμους ἐξωτερικὰς συνθήκας, ὅταν ἔχωσι ἴσους ἀνηγμένους ὄγκους, ἀνηγμένην πίεσιν καὶ ἀνηγμένην θερμοκρασίαν. Τότε λέγομεν, ὅτι τὰ δύο ἀέρια εὑρίσκονται εἰς ἀντιστοίχους καταστάσεις. Κατωτέρω θέλομεν γνωρίσει πρακτικάς τινας ἐφαρμογὰς καὶ συνεπείας τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων.

Διὰ τὰ πραγματικὰ ἀέρια δὲν ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \qquad (11)$$

Συνεπῶς οἱ ἀτμοὶ καὶ τὰ πραγματικὰ ἀέρια ἐκτονούμενα πρέπει νὰ ἐμφανίζουν ἀλλοίωσιν τῆς θερμοκρασίας, ἥτις δύναται νὰ συνίσταται εἰς θέρμασιν ἢ εἰς ψῦξιν τοῦ ἀερίου. Τοῦτο ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν τιμῶν τῶν σταθερῶν α καὶ β τοῦ ἀερίου καὶ ἐκ τῆς θερμοκρασίας T εἰς τὴν ὁποίαν λαμβάνει χώραν ἡ ἐκτόνωσις. Ἐὰν διαφορίσωμεν ἐν τῇ ἐξισώσει τοῦ van der Waals τὴν θερμοκρασίαν ὡς πρὸς τὴν πίεσιν καταλήγομεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{RT} - \beta\right)}{C_p}. \qquad (98)$$

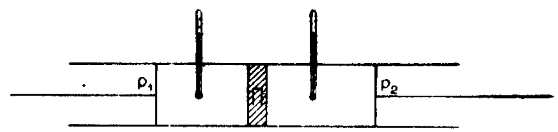
Ἐξ αὐτῆς ἐμφαίνεται, ὅτι τὸ σημεῖον τῆς παραγώγου $\frac{dT}{dp}$ ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν τιμῶν α, β καὶ ἐκ τῆς θερμοκρασίας T. Διὰ χαμηλὰς θερμοκρασίας, ὑπὸ ὡρισμένας τιμὰς α καὶ β, ὅταν $\frac{2\alpha}{RT} > \beta$, τὸ σημεῖον τῆς ἐξισώσεως εἶναι θετικὸν δηλ. τὸ ἀέριον ἐκτονούμενον ψύχεται. Εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας τοὐναντίον, ὅταν $\frac{2\alpha}{RT} < \beta$, τὸ σημεῖον τῆς ἐξισώσεως εἶναι ἀρνητικόν, ὅπερ σημαίνει, ὅτι τὸ ἀέριον ἐκτονούμενον θερμαίνεται. Πρέπει λοιπὸν δι' ἕκαστον πραγματικὸν ἀέριον νὰ ὑπάρχῃ σημεῖον θερμοκρασίας, ἔνθα τὸ ἀέριον ἐκτονούμενον δὲν μεταβάλλει τὴν θερμοκρασίαν αὐτοῦ συμπεριφερόμενον ὡς ἰδανικὸν ἀέριον. Τὸ σημεῖον αὐτό, ἔνθα ἡ ἐσωτερική του ἐνέργεια γίνεται ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου του, ὀνομάζεται σημεῖον Boyle ἢ σημεῖον ἀναστροφῆς. Διὰ τὸ ὑδρογόνον τὸ σημεῖον Boyle κεῖται εἰς $-80°$, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ ἄλλα ἀέρια, τῶν ὁποίων τὸ σημεῖον τῆς ἀναστροφῆς εὑρίσκεται εἰς πολὺ ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Τοῦτο

ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι ἡ ἐνδοπίεσις τοῦ ὑδρογόνου δηλ. αἱ δυνάμεις ἕλξεως μεταξὺ τῶν μορίων αὐτοῦ (σταθερὰ α) εἶναι μικραὶ ἐν συγκρίσει πρὸς τὸν ὄγκον του β. Τὸ ὑδρογόνον εἶναι κατ' αὐτὰ τὸ μόνον ἀέριον, ὅπερ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν συμπιεζόμενον ψύχεται. Ὅταν ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ κατέλθῃ κάτω τῶν $-80°$ τότε συμπεριφέρεται «ὁμαλῶς», ψυχόμενον κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν. 98

Τὸ ἀποτέλεσμα τῆς διαφορίσεως αὐτῆς (98) γίνεται καταληπτότερον ἐὰν προηγουμένως θεωρήσωμεν συνάρτησίν τινα, ὀνομαζομένην ἔνθαλψιν ἢ θερμικὴν συνάρτησιν τοῦ Gibbs, τὴν ὁποίαν ὁρίζομεν ὡς ἑξῆς:

$$\text{Ἔνθαλψις} = J = U + pv \qquad (99)$$

Εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν τὸ σύστημα παράγει ἔργον δι' αὐξήσεως τοῦ ὄγκου του, ἡ ἔνθαλψις παριστᾷ τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος, ὅπερ πρέπει νὰ προσαχθῇ εἰς τὸ σύστημα, ἵνα ἐκτελέσῃ τὸ ἔργον αὐτὸ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν. Π. χ. ἡ συνήθως μετρουμένη θερμότης ἐξατμήσεως ὑγροῦ τινος εἶναι ἡ μεταβολὴ τῆς ἐνθάλψεως αὐτοῦ κατὰ τὴν ἐξάτμησιν· διότι περιέχει ἐκτὸς τῆς μεταβολῆς τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τῆς ὑγρᾶς φάσεως ΔU καὶ τό, λόγῳ τῆς αὐξήσεως τοῦ ὄγκου, παραγόμενον μηχανικὸν ἔργον $p\Delta v$. Διὰ τὸ ὕδωρ εὑρίσκομεν διὰ τὸ φαινόμενον ἐξατμήσεως $\Delta U = 8970$ θερμίδας, (ἡ λεγομένη ἐσωτερικὴ θερμότης ἐξατμήσεως) $pdv = 740$ θερμ. καὶ συνεπῶς διὰ $\Delta J =$ θερμότης ἐξαερώσεως $= 9710$ θερμ.



Σχ. 23.

Πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν πραγματικοῦ τινος ἀερίου, φαντασθῶμεν τοῦτο ἐγκεκλεισμένον ἐντὸς κυλινδρικοῦ σωλῆνος (σχημ. 23) χωρισμένου εἰς δύο μέρη δι' ἑνὸς πορώδους φράγματος Π, ἐπιτρέποντος τὴν ὑπὸ πίεσιν δίοδον τοῦ ἀερίου ἀπὸ τῆς μιᾶς πλευρᾶς εἰς τὴν ἄλλην.

Ὁ κύλινδρος εἶναι ἐστεγασμένος διὰ δύο ἐμβόλων P_1 καὶ P_2, ἅτινα μετακινούμενα διατηροῦσι σταθερὰν διαφορὰν πιέσεως $(P' - P)$ μεταξὺ τῶν δύο πλευρῶν τοῦ φράγματος. Δύο θερμόμετρα μετρῶσι τὴν διαφορὰν τῶν θερμοκρασιῶν εἰς τοὺς δύο χώρους. (Πείραμα τῶν Joule - Thomson). Παραδεχόμενοι, ὅτι τὰ τοιχώματα τοῦ κυλίνδρου εἶναι ἰδανανικοὶ μονωταὶ θερμότητος, ὥστε ἡ ἐκτόνωσις νὰ γίνεται ἀδιαβατικῶς, εὑρίσκομεν, ὅτι ἡ διαφορὰ τοῦ παραγομένου μηχανικοῦ ἔργου διὰ τῆς μετακινήσεως τοῦ P_2 ἀπὸ τὸ μηχανικὸν ἔργον, ὅπερ προσφέρομεν διὰ τῆς συμπιέσεως τοῦ P_1 ἰσοῦται μὲ τὴν διαφορὰν τῶν ἐσωτερικῶν ἐνεργειῶν τοῦ ἀερίου εἰς τὰς δύο πλευρὰς τοῦ κυλίνδρου. Ἡ ἐκτόνωσις γίνεται ὑπὸ σταθερὸν J δηλ. $dJ = 0$. Ἐπειδὴ δὲ τὸ J εἶναι συνάρτησις τῆς πιέσεως καὶ θερμοκρασίας, ἤτοι:

$$J = f(T, p)$$

καὶ γενικῶς ἰσχύει

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T dp$$

θέτοντες τὸ dJ ἴσον πρὸς τὸ μηδὲν προκύπτει:

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T dp = 0$$

καὶ ἐξ αὐτῶν διὰ μετατροπῆς:

$$\frac{dT}{dp} = -\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_p$$

ἤτοι:

$$\frac{dT}{dp} = -\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T \Big/ C_p \qquad (100)$$

Ἐκ τοῦ τύπου τούτου προκύπτει ἡ ἐξίσωσις (98), ὅταν τεθῇ ἡ τιμὴ τοῦ $\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T$ διὰ πραγματικὰ ἀέρια ἐκ τῆς ἐξισώσεως τοῦ van der Waals.

Ἡ πρακτικὴ σημασία τοῦ φαινομένου τοῦ Joule - Thomson καὶ τῆς ἐξακριβώσεως τῶν τιμῶν τοῦ συντελεστοῦ $\frac{dT}{dp}$ διὰ διαφόρους θερμοκρασίας ἔγκειται εἰς τὴν δυνατότητα ἐπιτεύξεως χαμηλῶν θερμοκρασιῶν δι᾽ ἀποτόμου ἐκτονώσεως μέχρι ὑψηλῶν πιέσεων πεπιεσμένων ἀερίων. Αἱ διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς ἐπιτυγχανόμεναι θερμοκρασίαι εἶναι τόσον χαμηλαί, ὥστε νὰ ἐπέρχεται ὑγροποίησις καὶ τῶν πτυτικωτέρων ἀερίων ὡς τοῦ H_2, He.

Πίναξ 6.

Συντελεσταὶ Joule - Thomson $\left(\frac{dT}{dp}\right)$

H_2	+ 0,02°	Θέρμανσις
O_2	− 0,31°	ψῦξις
CO_2	− 0,77°	ψῦξις

Εἰς τὴν μηχανὴν τοῦ Linde ὑγροποιήσεως ἀέρος, ὁ ἀὴρ πιέζεται ἀρχικῶς

μέχρι 200 ἀτμοσφαιρῶν. Μετὰ τὴν ἐκτόνωσιν τὸ ψυχθὲν ἀέριον χρησιμοποιεῖται πρὸς ψῦξιν ἄλλων μαζῶν πεπιεσμένου ἀέρος, ὅστις ἐκτονούμενος εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν ψύχεται ἀκόμη περισσότερον, διότι ὁ συντελεστὴς $\frac{dT}{dp}$ πίπτει, ἐλαττουμένης τῆς θερμοκρασίας. Ὁ κύκλος ἐπαναλαμβάνεται μέχρις ὅτου ἡ θερμοκρασία φθάσει τὴν τοῦ σημείου τῆς ζέσεως τοῦ ἀερίου, ὁπότε τοῦτο ὑγροποιεῖται.

Ἡ χαμηλοτέρα μέχρι σήμερον (1936) ἐπιτευχθεῖσα θερμοκρασία εἶναι 0,004 εἰς ἀπολύτους βαθμούς. Ἡ ψῦξις μέχρις αὐτῆς τῆς θερμοκρασίας ἐγένετο οὐχὶ δι᾽ ἀδιαβατικῆς ἐκτονώσεως συστήματός τινος, ἀλλὰ συμφώνως πρὸς πρότασιν τοῦ Debey, δι᾽ ἀποτόμου ἀπομαγνητήσεως παραμαγνητικῶν οὐσιῶν εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας. Ὅτι ἡ ἀπότομος, ἀδιαβατικὴ ἀπομαγνήτησις οὐσίας τινὸς ἐπιφέρει καὶ ψῦξιν αὐτῆς, θέλομεν ἐννοήσει διὰ τῆς ἑξῆς εἰκόνος.

Τὴν κατάστασιν παραμαγνητικοῦ τινος σώματος ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ὡς κατάστασιν τάξεως τῶν στοιχειωδῶν μαγνητῶν αὐτοῦ, λόγῳ τοῦ προσανατολισμοῦ αὐτῶν εἰς τὴν διεύθυνσιν τοῦ ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου. Κατὰ τὴν ἀναίρεσιν τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου οἱ στοιχειώδεις μαγνῆται, ἐγκαταλείποντες τὸν προσανατολισμόν, μεταπίπτουσι εἰς τὴν πιθανοτέραν κατάστασιν τῆς τελείας ἀταξίας, δηλ. τοῦ τυχαίου προσανατολισμοῦ των. Πρὸς καταστροφὴν ὅμως τῆς τάξεως ἀπαιτεῖται ἐνέργεια τὴν ὁποίαν τὰ μόρια προσλαμβάνουσι ἐκ τοῦ ἰδίου αὐτῶν θερμικοῦ περιεχομένου, ἀφοῦ ἡ ἀπομαγνήτησις γίνεται ἀδιαβατικῶς. Τὸ ὅλον σύστημα ὑφίσταται συνεπῶς ψῦξιν.

Ἡ ἐπίτευξις τῆς χαμηλῆς αὐτῆς θερμοκρασίας (0,004°) δυνατὸν νὰ προκαλέσῃ τὴν ἐντύπωσιν, ὅτι θὰ ἐπετυγχάνετο καὶ ψῦξις συστήματός τινος μέχρις αὐτοῦ τούτου τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Ἡ ἔννοια ὅμως τοῦ θεωρήματος τοῦ Nernst εἶναι, ὅτι τὸ ἀπόλυτον μηδὲν δὲν εἶναι πειραματικῶς πραγματοποιήσιμον, διότι ἔχει τὴν ἰδιότητα ἑνὸς (κατωτάτου) ὁρίου, τὸ ὁποῖον ἀσυμπτώτως μόνον δυνάμεθα νὰ πλησιάσωμεν, χωρὶς ὅμως νὰ δυνάμεθα νὰ φθάσωμεν ἀκριβῶς μέχρις αὐτοῦ. Καίτοι λοιπὸν ἡ θερμοκρασία $T = 0{,}004$ εἶναι πολὺ πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενός, ἐν τούτοις μᾶς χωρίζει μεγάλη ἀπόστασις ἀπ᾽ αὐτοῦ.

§ 8. Πρακτικαὶ ἐφαρμογαὶ τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων.

Ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι μεταξὺ ἀερίου καὶ ὑγρᾶς καταστάσεως δὲν ὑπάρχει αὐστηρὸν ὅριον χωρισμοῦ καὶ ὅτι δυνάμεθα δι᾽ ἀλλοιώσεως τῶν μεταβλητῶν p, v καὶ T νὰ μεταβῶμεν ἀπὸ τῆς μιᾶς καταστάσεως εἰς τὴν ἄλλην κατὰ τρόπον συνεχῆ, συνεπεράναμεν, ὅτι αἱ δύο αὐταὶ καταστάσεις δὲν διαφέρουσι οὐσιαστικῶς ἀπ' ἀλλήλας, ἀλλ' ὅτι εἶναι μία καὶ ἡ αὐτὴ κατάστασις διὰ τὴν ὁποίαν ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις τῶν πραγματικῶν ἀερίων καὶ δή, ἐν τῇ ἀνηγμένῃ αὐτῆς μορφῇ (97), δι' ὅλα ἐν γένει τὰ ὑγρὰ καὶ ἀέρια ἀνεξαρτήτως τῆς φύσεως αὐτῶν.

Παρακολουθοῦντες τὴν σκέψιν αὐτὴν μέχρι τῶν τελευταίων της συνεπειῶν, εὑρίσκομεν, ὅτι ὅλα τὰ ὑγρὰ πρέπει νὰ ἔχουν τὸν αὐτὸν συντελεστὴν διαστολῆς, ἀρκεῖ ἡ αὔξησις τῆς θερμοκρασίας νὰ γίνεται οὐχὶ ἀπὸ βαθμοῦ εἰς βαθμόν, ἀλλὰ ἀπὸ μιᾶς ἀντιστοίχου θερμοκρασίας εἰς ἄλλην, μετρῶντες τοὺς βαθμοὺς εἰς τμήματα τῆς κρισίμου θερμοκρασίας. Τοῦτο ἀποδεικνύεται εὐκόλως ἐκ τῆς ἀνηγμένης ἐξισώσεως (97), ἥτις γενικῶς δύναται νὰ γραφῇ καὶ οὕτω:

$$\varphi = f(\pi, \theta)$$

ἔνθα ἡ μορφὴ τῆς συναρτήσεως εἶναι ἡ αὐτὴ δι' ὅλα τὰ ὑγρὰ καὶ πραγματικὰ ἀέρια. Ἡ σχετικὴ αὔξησις τοῦ ὄγκου αὐτῶν κατὰ τὴν θέρμασίν των ἀπὸ τῆς ἀνηγμένης θερμοκρασίας θ_1 εἰς τὴν θερμοκρασίαν θ_2 ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν π θὰ ἰσοῦται μέ:

$$\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\varphi_1} = \frac{f(\pi, \theta_2) - f(\pi\,\theta_1)}{f(\pi, \theta_1)}$$

ἥτις, λόγῳ τῆς σχέσεως $\varphi = \frac{v}{v_K}$, δύναται νὰ γραφῇ καὶ ὡς ἑξῆς:

$$\frac{v_2 - v_1}{v_1} = \frac{f(\pi, \theta_2) - f(\pi\,\theta_1)}{f(\pi, \theta_1)}$$

Ἡ τιμὴ τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τοῦ ὑγροῦ ἢ πραγματικοῦ ἀερίου, ἀφοῦ ἡ συνάρτησις f εἶναι μία γενικὴ συνάρτησις κατ' ἀκολουθίαν καὶ ἡ ἀριστερὰ πλευρά, τοὐτέστιν ὁ συντελεστὴς διαστολῆς πραγματικῶν ἀερίων ἢ ὑγρῶν, θὰ εἶναι ὁ αὐτός, ἀρκεῖ ἡ θερμοκρασία νὰ μετρᾶται ὡς ἀνηγμένη θερμοκρασία, δηλαδὴ ἡ σύγκρισις νὰ γίνεται μεταξὺ ἀντιστοίχων καταστάσεων.

Εἶναι προφανές, ὅτι διὰ τῆς σχέσεως αὐτῆς δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὸν εἰδικὸν ὄγκον ἑνὸς ὑγροῦ εἰς ὅλας ἐν γένει τὰς θερμοκρασίας, ὅταν εἶναι γνωστὸς ὁ εἰδικὸς αὐτοῦ ὄγκος εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον καὶ ὁ εἰδικὸς ὄγκος δευτέρου τινὸς τυχόντος ὑγροῦ εἰς τὰς θερμοκρασίας αὐτάς. Κατ' ἀνάλογον τρόπον παράγομεν, ὅτι καὶ ἡ συμπιεστικότης ὅλων τῶν πραγματικῶν ἀερίων καὶ τῶν ὑγρῶν πρέπει νὰ εἶναι ἡ αὐτή, ὅταν ἡ σύγκρισις γίνεται εἰς ἀντιστοίχους θερμοκρασίας καὶ ἡ πίεσις αὐξάνεται ἀπὸ μιᾶς ἀντιστοίχου εἰς ἄλλην ἐπίσης ἀντίστοιχον τιμήν. Ἡ ἀπαίτησις αὕτη τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων ἐπιβεβαιοῦται ὑπὸ τοῦ πειράματος, τῆς συμπιεστικότητος μιᾶς σειρᾶς ὑγρῶν εὑρεθείσης ἴσης πρὸς $7{,}6.10^{-5}$.

Ἀλλὰ καὶ διὰ τὴν ἐξάρτησιν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τῶν ὑγρῶν ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας εὑρέθη γενικός τις τύπος, ὅστις δὲν περιέχει ἀτομικὰς σταθεράς. Ὁ van der Waals, ἔχων ὑπ' ὄψιν ὅτι, ὡς θερμοδυναμικῶς ἤδη ἐδείχθη (σελ. 49), ἡ τάσις ἀτμῶν ὑγροῦ τινος μεταβάλλεται ἐκθετικῶς μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας, εὗρεν, ὅτι ὁ τύπος

$$\ln\pi = k\left(1 - \frac{1}{\theta}\right) \qquad (101)$$

ἔνθα k σημαίνει σταθεράν τινα ἀνεξάρτητον τῆς φύσεως τοῦ ὑγροῦ, ἀποδίδει μετ' ἀρκετῆς ἀκριβείας τὴν πορείαν τῆς τάσεως ἀτμῶν κατὰ τὰς ἀλλοιώσεις τῆς θερμοκρασίας.

Διὰ τὸ σημεῖον ζέσεως τῶν ὑγρῶν εἶχεν εὑρεθῇ ὑπὸ τοῦ Guldberg ἐμπειρικῶς, πολὺ πρὸ τῆς ἀνακαλύψεως τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων, ὅτι τοῦτο, διαιρούμενον διὰ τῆς κρισίμου θερμοκρασίας τοῦ ὑγροῦ, γίνεται ἴσον μὲ τὸν σταθερὸν ἀριθμὸν 0,64, ὅστις εἶναι ὁ αὐτὸς δι' ὅλα σχεδὸν τὰ ὑγρά, ἐξαιρέσει ὀλίγων τινῶν, τῶν ὁποίων ἡ φύσις εἶναι λίαν ἰδιάζουσα ὡς π. χ. τοῦ ὑδραργύρου. Ὁ κανὼν τοῦ Guldberg ἑρμηνεύεται ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων, ὡς ἐκδήλωσις τοῦ γεγονότος, ὅτι ὅλα τὰ ὑγρὰ ἔχουσι τὸ αὐτὸ σημεῖον ζέσεως, ὅταν μετρήσωμεν τὴν θερμοκρασίαν ὡς κλάσμα τῆς κρισίμου θερμοκρασίας τοῦ ὑγροῦ. Ὁ κάτωθι πίναξ δίδει μίαν εἰκόνα τοῦ κατὰ πόσον ἰσχύει ὁ κανὼν τοῦ Guldberg.

Πίναξ 7

Τὰ σημεῖα ζέσεως ἀερίων καὶ ὑγρῶν ὡς ἀνηγμέναι θερμοκρασίαι.

Ἀέριον ἢ ὑγρὸν	Κρίσιμος θερμοκρασία T_K	Σημεῖον ζέσεως T	$\theta = \frac{T}{T_K}$
C_6H_6	563	353	0,63
CH_3 CO CH_3	506	329	0,65
H_2O	657	373	0,58
CO_2	304	195	0,64
N_2	126	77	0,61
O_2	155	90	0,58
H_2	32	20	0,62
He	3,2	4	0,80
Hg	1720	630	0,37

Δύο τόσον διάφοροι οὐσίαι, ὡς ἡ ἀκετόνη ἀφ' ἑνὸς καὶ τὸ ὀξυγόνον ἀφ' ἑτέρου, ὑπακούωσι εἰς τὸν κανόνα τοῦ Guldberg, ἐμφανιζόμεναι ὡς ὑγρὰ ἔχοντα τὸ αὐτὸ σημεῖον ζέσεως (0,65 καὶ 0,58) μετρούμενον εἰς ἀνηγμένους βαθμούς. Ὁ πίναξ ὅμως δεικνύει, ὅτι ὑφίστανται καὶ σοβαραὶ ἀποκλίσεις ἀπὸ τοῦ κανόνος αὐτοῦ, ὡς π. χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ He καὶ τοῦ Hg (0,80 καὶ 0,37).

Μία ἄλλη κανονικότης, ἥτις διὰ τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων εὗρε σχετικήν τινα ἑρμηνείαν, εἶναι καὶ ἡ εἰς τὸ σημεῖον τῆς ζέσεως τῶν ὑγρῶν παρατηρουμένη προσθετικότης τῶν μοριακῶν ὄγκων. Ὁ Kopp (1855) εὗρεν, ὅτι ὁ μοριακὸς ὄγκος ὑγροῦ τινὸς δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῶν ἀτομικῶν ὄγκων τῶν συνιστώντων αὐτὸ στοιχείων δι' ἁπλῆς προσθέσεως, ὅταν ὅμως ἡ μέτρησις αὐτοῦ γίνεται εἰς τὸ σημεῖον τῆς ζέσεως τοῦ ὑγροῦ. Ὁ μοριακὸς ὄγκος (μοριακὸν βάρος διὰ τῆς πυκνότητος) τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης π. χ. εἰς τὸ σημεῖον τῆς ζέσεως εἶναι 62,4 cm^3. Ἀθροίζοντες τοὺς ἀτομικοὺς ὄγκους τῶν στοιχείων, ἐξ ὧν αὕτη συνίσταται C_2, H_6, O, εὑρίσκομεν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἤτοι:

$$2 \times 11{,}0 + 6 \times 5{,}5 + 1 \times 7{,}8 = 62{,}8.$$

Ἐννοεῖται, ὅτι εἴς τινας περιπτώσεις ὁ ἀτομικὸς ὄγκος ἑνὸς στοιχείου ἔχει τιμὰς διαφόρους, ἀναλόγως τοῦ τρόπου μὲ τὸν ὁποῖον οὗτος εἶναι ἡνωμένος μὲ τά ἄλλα στοιχεῖα. Τοιαῦται συντακτικαὶ ἐπιδράσεις, γνωσταὶ καὶ ἐξ ἄλλων φυσικῶν σταθερῶν, ὡς ἡ μοριακὴ διάθλασις καὶ ἄλλαι, δὲν ἐξέπληττον τόσον ὅσον τὸ γεγονός, ὅτι ἡ ὅλη κανονικότης ἰσχύει τότε μόνον, ὅταν ἡ σύγκρισις τοῦ μοριακοῦ ὄγκου τῆς ἑνώσεως μετὰ τῶν ἀτομικῶν ὄγκων τῶν στοιχείων γίνεται εἰς τὸ σημεῖον τῆς ζέσεως αὐτῶν. Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων ἐννοοῦμεν τὸ γεγονὸς τοῦτο πλήρως, καθόσον αἱ θερμοκρασίαι ζέσεως τῶν ὑγρῶν καὶ ἀερίων ἀπὸ ἀπόψεως θερμοκρασίας εἶναι ἀντίστοιχοι καταστάσεις, ὡς ἄλλωστε δεικνύει ὁ κανὼν τοῦ Guldberg. Συνεπῶς, εἰς τὰς θερμοκρασίας αὐτὰς καὶ οὐχὶ εἰς τυχὸν ἴσας θερμοκρασίας τῆς κλίμακος Κελσίου ἢ οἱασδήποτε ἄλλης κλίμακος, εἶναι τὰ ὑγρὰ ἀπ' εὐθείας συγκριτά.

Διὰ διαιρέσεως τῆς μοριακῆς θερμότητος ἐξατμήσεως ὑγροῦ τινὸς διὰ τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας, προκύπτει δι' ὅλα τὰ ὑγρὰ ὁ σταθερὸς ἀριθμὸς 21,5. Ἡ κανονικότης αὕτη, γνωστὴ ὡς κανὼν τοῦ Trouton, δύναται νὰ παραχθῇ διὰ συσχετήσεως τῆς θερμοδυναμικῆς ἐξισώσεως (27) μετὰ τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων. Διαφορίζοντες τὴν ἐξίσωσιν (101) ὡς πρὸς τὴν ἀνηγμένην θερμοκρασίαν θ, ἔχομεν:

$$\frac{d\ln\pi}{d\theta} = \frac{k}{\theta^2}$$

Ἀφ' ἑτέρου ἐκ τῆς ἐξισώσεως τῶν Clausius - Claperon (σελ. 49) δυνάμεθα νὰ παραγάγωμεν:

$$\frac{d\ln p}{d\ln T} = \frac{\lambda}{RT}$$

Θέτοντες τὴν μεταβολὴν τῆς πιέσεως ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ἴσην πρὸς τὴν μεταβολὴν τῆς ἀνηγμένης πιέσεως πρὸς τὴν ἀνηγμένην θερμοκρασίαν, καταλήγομεν εἰς τὴν σχέσιν:

$$\frac{\lambda}{RT} = \frac{k}{\theta}$$

Τροποποιοῦντες τὴν ἐξίσωσιν αὐτήν, ἔχομεν διὰ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σημείου ζέσεως:

$$\frac{\lambda}{T_s} = \frac{k.R}{\theta_s} \qquad (102)$$

Ἐπειδὴ ὅμως ἡ ἀνηγμένη θερμοκρασία ζέσεως ὅλων τῶν ἀερίων καὶ ὑγρῶν εἶναι σταθερὰ καὶ ἴση πρὸς 0,64 (κανὼν τοῦ Guldberg), τὸ δεξιὸν μέρος τῆς ἐξισώσεως (102) ἀπαρτίζεται μόνον ἐκ σταθερῶν καὶ συνεπῶς ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν δι' ὅλα τὰ ὑγρά, δηλ.

$$\frac{\lambda}{T_s} = \frac{6{,}9 \cdot 2}{0{,}64} = 21{,}5 \qquad (102')$$

Τὰ γενόμενα πειράματα πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τοῦ κανόνος τοῦ Trouton ἔδειξαν, ὅτι ἡ ἰσχὺς αὐτοῦ εἶναι σχετικῶς περιωρισμένη. Ὑγρά, τῶν ὁποίων τὰ μόρια εὑρίσκονται ἐν συζεύξει δηλ. ἔχουσι ἑνωθῆ πρὸς σχηματισμὸν διπλῶν ἢ καί τριπλῶν μορίων (πολυμερισμὸς) δεικνύουσι ἀποκλίσεις τοῦ πηλίκου τῆς μοριακῆς θερμότητος διὰ τῆς θερμοκρασίας ζέσεως ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν 21,5. Οὕτω θὰ ἠδυνάμεθα ἀντιστρόφως νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὸν κανόνα τοῦ Trouton πρὸς ἀνίχνευσιν τῆς μοριακῆς καταστάσεως τοῦ ὑγροῦ. Ὡς θὰ ἴδωμεν ἀργότερον, ὅταν θὰ ἀσχοληθῶμεν μὲ τὰς διπολικὰς ῥοπάς, τουτέστιν τὴν ἠλεκτρικὴν δομὴν τοῦ μορίου, ὑγρὰ τῶν ὁποίων τὰ μόρια ἔχουσι μόνιμον διπολικὴν ῥοπὴν δεικνύουσι μεγάλην τάσιν πρὸς πολυμερισμόν.

Ὁ κάτωθι πίναξ ἀναφέρεται εἰς τὸν ἀναπτυχθέντα κανόνα τοῦ Trouton.

Πίναξ 8.

Ὁ κανὼν τοῦ Trouton.

	λ	Ts	$\frac{\lambda}{T_s}$
He	23 μ. θερ.	4 ἀπόλυτ.	6,0
H_2	230 »	20 »	11.5
O_2	1620 »	90 »	16.9
HCl	3600 »	190 »	18.9
CO_2	4000 »	195 »	20,5
NH_3	5460 »	240 »	22,7
$CH_3\,CO\,CH_3$	7270 »	329 »	22,2
$C_2H_5\,OH$	9970 »	351 »	28,4
H_2O	9700 »	373 »	26,0
Hg	14000 »	630 »	22,2

Μία ἄλλη μέθοδος εὑρέσεως τῆς μοριακῆς καταστάσεως ὑγροῦ τινος, ἀναπτυχθεῖσα ὑπὸ τοῦ Eötvös, βασίζεται ἐπὶ τῆς παρατηρήσεως, ὅτι μεταξὺ τοῦ θερμικοῦ συντελεστοῦ τῆς μοριακῆς ἐπιφανειακῆς ἐνεργείας καὶ τῆς ἀνηγμένης θερμοκρασίας, ὑφίσταται ἡ σχέσις:

$$\frac{\sigma.\sqrt[3]{v^2}}{T} = K\left(\frac{1}{\theta}-1\right) \tag{103}$$

ἔνθα σ σημαίνει τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν, v τὸν μοριακὸν ὄγκον τοῦ ὑγροῦ, θ τὴν ἀνηγμένην θερμοκρασίαν καὶ K μίαν σταθερὰν ἀνεξάρτητον τῆς φύσεως τοῦ ὑγροῦ τῆς ὁποίας ἡ τιμὴ εἶναι δι' ὅλα τὰ ὑγρὰ 2,14. Τὸ γινόμενον $\sigma\sqrt[3]{v^2}$ παριστᾷ τὴν μοριακὴν ἐπιφανειακὴν ἐνέργειαν, τουτέστιν τὸ ἔργον, ὅπερ πρέπει νὰ καταβάλωμεν, ἵνα δημιουργήσωμεν μίαν ἐπιφάνειαν ἴσην πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν ἑνὸς κύβου, περικλείοντος ἓν γραμμομόριον τοῦ ὑγροῦ. Δι' ὑγρὰ ὅμως, ἅτινα εὑρίσκονται ἐν καταστάσει πολυμερισμοῦ, ἡ σταθερὰ K ἔχει μικροτέραν τιμὴν καὶ τοῦτο δύναται νὰ χρησιμεύσῃ πρὸς ἀνίχνευσιν τοῦ μοριακοῦ βάρους τῆς ὑγρᾶς οὐσίας. Διὰ τὸ ὕδωρ εὑρίσκομεν τὴν τιμὴν K = 0,9, διὰ τὴν αἰθυλικὴν ἀλκοόλην K = 1,2. Πράγματι, τόσον τὸ ὕδωρ ὅσον καὶ αἱ ἀλκοόλαι, ἐπειδὴ ἔχουσι μόνιμον διπολικὴν ῥοπήν, συνίστανται ἐν ὑγρᾷ καταστάσει ἐκ διπλῶν καὶ τριπλῶν μορίων (βλέπε εἰσαγωγὴν σελ. 2).

§ 9. Τὸ παραχωρικόν.

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη (1923) εὑρέθη ὑπὸ τῶν Mac Leod καὶ Sudgen χαρακτηριστικὴ διὰ τὰ ὑγρὰ σταθερά, ἥτις ἐδείχθη λίαν πολύτιμος διὰ τὴν ἔρευναν τῆς κατασκευῆς τῶν μορίων ἐν ὑγρᾷ καταστάσει. Ἡ σταθερὰ αὕτη, ὀνομασθεῖσα παραχωρικόν, παριστᾷ τὸ γινόμενον τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως τοῦ ὑγροῦ (εἰς μίαν κλασματικὴν δύναμιν) ἐπὶ τὸν μοριακὸν ὄγκον, δηλ. τὸν ὄγκον τὸν ὁποῖον καταλαμβάνει ἓν γραμμομόριον αὐτοῦ, ἤτοι:

$$\text{Παραχωρικὸν} = P = \frac{M}{d}.\ \gamma^{1/4} \tag{104}$$

Ἡ ἐξίσωσις λέγει, ὅτι δυνάμεθα νὰ ἀντιληφθῶμεν τὸ παραχωρικὸν ὡς τὸν μοριακὸν ὄγκον τῆς ἑνώσεως, ὑπὸ ὡρισμένας συνθήκας τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως. Ὁ Sudgen ἔδειξε, ὅτι τὸ παραχωρικὸν μιᾶς μεγάλης σειρᾶς χημικῶν ἑνώσεων εἶναι κατὰ πρώτην προσέγγισιν προσθετικὴ ἰδιότης, δηλ. τὸ παραχωρικὸν ἑνὸς μορίου δύναται νὰ ὑπολογισθῇ δι' ἁπλῆς ἀθροίσεως τῶν παραχωρικῶν τῶν ἀτόμων, ἐξ ὧν τὸ μόριον συνίσταται.

Ὁ κάτωθι πίναξ περιέχει τὰ παραχωρικὰ στοιχείων τινων.

Πίναξ 9.

Ἀτομικὰ παραχωρικά.

Στοιχεῖον	Παραχωρικὸν	
H_2	17,1	
C	4.8	
O_2	13.3	
N_2	12.5	
P	37.7	
S	48.2	
J	91.0	
Ἁπλοῦς δεσμὸς	0,0	
Διπλοῦς δεσμὸς	23.5	
Τριπλοῦς δεσμὸς	46.6	
Τριμελὴς δακτύλιος	16.7	
Τετραμελὴς »	11.6	
Πενταμελὴς »	8.5	
Ἑξαμελὴς »	6.1	

Τὸ παραχωρικὸν τῆς ἀλκοόλης CH_3CH_2OH ὑπολογίζεται π. χ. δι' ἀθροίσεως τῶν ἀτομικῶν παραχωρικῶν:

$$P = 2\,C + 6\,H + 1\,O = 2 \cdot 4{,}8 + 6 \cdot 17{,}1 + 1 \cdot 13{,}3 = 125.3$$

Πειραματικῶς εὑρίσκομεν, διὰ μετρήσεως τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως καὶ τοῦ μοριακοῦ ὄγκου αὐτῆς, τὴν τιμὴν 126.3.

Ἡ παραγωγὴ τῶν ἀτομικῶν παραχωρικῶν πρὸς κατάρτισιν τοῦ ἀνωτέρω πίνακος ἐγένετο κατὰ τὸν ἑξῆς τρόπον, ὅστις εἶναι γενικῶς ἐφαρμόσιμος δι' ὅλας τὰς φυσικὰς σταθερὰς ἑνώσεων, αἵτινες ἔχουν σχέσιν τινὰ μὲ τὰς σταθερὰς τῶν ἀτόμων, ἐξ ὧν αὗται συνίστανται. Μετρῶντες τὸ παραχωρικὸν τῆς σειρᾶς τῶν ἀλιφατικῶν ὑδρογονανθράκων, εὑρίσκομεν, ὅτι ἕκαστος ὑδρογονάνθραξ διαφέρει κατὰ 39 μονάδας τοῦ ἀμέσως ἀνωτέρου μέλους τῆς σειρᾶς. Ἐξ αὐτοῦ συνάγομεν, ὅτι ἡ ὁμὰς CH_2 ἔχει τὸ παραχωρικὸν 39,0. Τὸ παραχωρικὸν ἑνὸς τυχόντος κεκορεσμένου ὑδρογονάνθρακος, $H-(CH_2)_n$ H θὰ ἰσοῦται, προϋποθέτοντες ἁπλῆν προσθετικότητα, μὲ $n\,39 + 2\,P_H$. Συνεπῶς ἡ διαφορὰ

$$P - n\,39,$$

ἔνθα P εἶναι τὸ ἀπευθείας μετρούμενον παραχωρικόν, θὰ παριστᾷ τὸ παραχωρικὸν τοῦ μορίου H – H, ὑπολογιζόμενον οὕτω ἐμμέσως εἰς 34.0 μονάδας. Πράγματι, διὰ μετρήσεως τοῦ παραχωρικοῦ τοῦ μορίου τοῦ ὑδρογόνου ἐν ὑγρᾷ καταστάσει (–265°), εὑρίσκομεν τὴν αὐτὴν τιμὴν $P_{H_2} = 34{,}0$. Οὕτω ἐπιβεβαιοῦται ἡ προσθετικὴ ἰδιότης τοῦ παραχωρικοῦ.

Ἡ μεγάλη σημασία τοῦ παραχωρικοῦ, διὰ τὴν ἔρευναν τῶν συντακτικῶν τύπων τῆς ὀργανικῆς χημείας, ἔγκειται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι οἱ διπλοὶ καὶ τριπλοὶ δεσμοὶ ἔχουσι *ἴδιον παραχωρικόν*, ἐμφανιζόμενον ὡς προσαύξημα εἰς τὸ προσθετικῶς ὑπολογιζόμενον παραχωρικόν, τῆς ἑνώσεως. Τὸ αὐτὸ παρατηρεῖται καὶ κατὰ τὸν σχηματισμὸν δακτυλίων εἰς τὰς κυκλικὰς ἑνώσεις.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μέχρι τοῦδε ἐρευνῶν, σχετικῶν μὲ τὰς σχέσεις μεταξὺ παραχωρικοῦ καὶ χημικῆς συνθέσεως, συνοψίζονται εἰς τοὺς ἑξῆς κανόνας:

1) Τὸ παραχωρικὸν μιᾶς ἑνώσεως εἶναι ὑπολογίσιμον δι' ἀθροίσεως τῶν παραχωρικῶν τῶν ἀτόμων, ἐξ ὧν ἡ ἕνωσις ἀποτελεῖται.

2) Ἡ ὕπαρξις διπλοῦ τινος δεσμοῦ εἰς τὴν ἕνωσιν ἐπιφέρει *αὔξησιν* τοῦ παραχωρικοῦ κατὰ 33 μονάδας καὶ δὴ *ἀνεξαρτήτως τῆς φύσεως τῶν ἀτόμων*, ἅτινα ὁ διπλοῦς δεσμὸς συνδέει ἐν τῷ μορίῳ καὶ ἀνεξαρτήτως τοῦ τρόπου τῆς διατάξεως τῶν διπλῶν δεσμῶν, δηλ. ἀσχέτως τοῦ ἐὰν οὗτοι εὑρίσκωνται ἐν συζεύξει (–C=C–C=C–) ἢ μή.

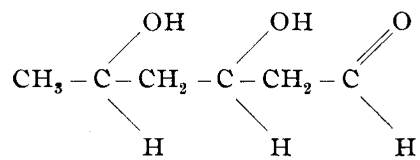
Ὡς πρὸς τὰς δύο τελευταίας ἰδιότητας, τὸ παραχωρικὸν διαφέρει ριζικῶς μιᾶς ἄλλης μοριακῆς σταθερᾶς, τῆς *μοριακῆς διαθλάσεως*, ἥτις χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἐξακρίβωσιν τῆς διατάξεως τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ. Εἰς τὴν μοριακὴν διάθλασιν τὸ προσαύξημα τῶν διπλῶν δεσμῶν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς φύσεως τῶν ἀτόμων τὰ ὁποῖα οὗτος συνδέει.

Τὰ αὐτὰ ἰσχύουν καὶ διὰ τὸν τριπλοῦν δεσμόν, τοῦ ὁποίου τὸ παραχωρικὸν ἀνέρχεται εἰς 46.2 μονάδας.

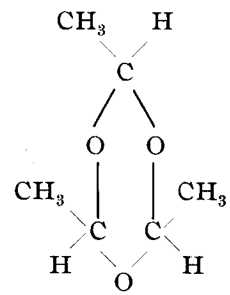
3) Ὁ σχηματισμὸς δακτυλίου ἐπιφέρει αὔξησιν τῆς τιμῆς τοῦ παραχωρικοῦ, ἐξαρτωμένην *μόνον ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ* καὶ οὐχὶ ἐκ *τῆς φύσεως τῶν μελῶν τοῦ δακτυλίου*. Αἱ τιμαὶ τῶν προσαυξημάτων αὐτῶν ἐμφαίνονται ἐκ τοῦ πίνακος 9.

Οἱ κανόνες αὐτοὶ δύνανται νὰ χρησιμοποιηθῶσι διὰ τὴν ἀνίχνευσιν διπλῶν ἢ τριπλῶν δεσμῶν ἢ καὶ δακτυλίων εἰς ἑνώσεις ἀγνώστου συντακτικοῦ τύπου.

Διὰ τὴν παραλδεΰδην π. χ. εἶναι δύο συντακτικοὶ τύποι δυνατοί, ὁ ἀλυσσωτὸς (α) καὶ ὁ κυκλικὸς (β).

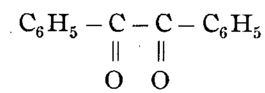


(α)

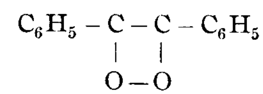


(β)

Τὸ παραχωρικὸν τοῦ μὲν τύπου (α) ὑπολογίζεται εἰς 317,2. τοῦ δὲ τύπου (β) εἰς 300.1. Δι' ἀπευθείας μετρήσεως εὑρίσκομεν τὸ παραχωρικὸν τῆς παραλδεΰδης ἴσον πρὸς 298.7, ἐλάχιστα διαφέρον τῆς τιμῆς τοῦ κυκλικοῦ τύπου (β). Οὕτω ἀποφαινόμεθα, ὅτι ἐν τῷ μορίῳ τῆς παραλδεΰδης τὰ ἄτομα ἔχουσι κυκλικὴν διάταξιν καὶ τοῦτο συμφωνεῖ μὲ πλείστας χημικὰς ἰδιότητας αὐτῆς. Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἀποφαινόμεθα, ὅτι τὸ διβενζοΐλιον ἔχει τὸν τύπον (α) καὶ οὐχὶ τὸν κυκλικὸν (β):



(α) P = 476



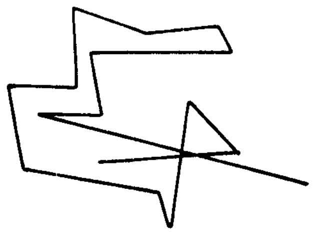
(β) P = 464,4

διότι ἡ πειραματικῶς εὑρεθεῖσα τιμὴ 480 συμφωνεῖ μὲ τὴν τιμὴν τοῦ τύπου (α).

Τὸ παραχωρικὸν εἶναι τὸ μόνον μέχρις σήμερον γνωστὸν μέσον ἀνιχνεύσεως καὶ καθορισμοῦ τῶν λεγομένων ἡμιπολικῶν διπλῶν δεσμῶν. Περὶ αὐτοῦ ὅμως θὰ ὁμιλήσωμεν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς ἀτομικῆς θεωρίας ὅταν θὰ ἀναπτύξωμεν τὴν ἠλεκτρονιακὴν θεωρίαν τοῦ χημικοῦ σθένους.

§ 10. Ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομὴ καὶ αἱ ἐξ αὐτῶν ἐξαρτώμεναι ἰδιότητες τῶν ἀερίων.

Λόγῳ τῆς ἀτάκτου κινήσεως καὶ τῶν συνεχῶν συγκρούσεων τῶν ἀτόμων ἐν τῇ ἀερίῳ καταστάσει, ἡ τροχιὰ τὴν ὁποίαν διανύει ἕκαστον ἄτομον δὲν εἶναι εὐθύγραμμος, ἀλλ' ἔχει τὴν μορφὴν λίαν ἀκανονίστου τεθλασμένης (σχημ. 24), τῆς ὁποίας τὰ εὐθύγραμμα τμήματα εἶναι λίαν μικρὰ ἐν συγκρίσει μὲ τὸ συνολικὸν μῆκος αὐτῆς. Θὰ ὀνομάσωμεν τὸ εὐθύγραμμον τμῆμα τῆς τροχιᾶς, τὴν ὁποίαν διανύει τὸ ἄτομον μεταξὺ δύο διαδοχικῶν συγκρούσεων μὲ γειτονικὰ ἄτομα, ἐλευθέραν διαδρομὴν τοῦ ἀτόμου. Τὸ μέγεθος τῆς ἐλευθέρας διαδρομῆς l δὲν εἶναι σταθερόν, ἀλλὰ μεταβάλλεται, λόγῳ τῶν ὅλως τυχαίων συγκρούσεων τῶν ἀτόμων συνεχῶς. Θεωροῦντες ὅμως τὸν μέσον ὅρον τῶν διαφόρων αὐτῶν διαστημάτων, τὸν ὁποῖον θὰ ὀνομάσωμεν μέσην ἐλευθέραν διαδρομὴν $\overline{l}$, κερδίζομεν χαρακτηριστικὸν μέγεθος ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ ὁποίου ἐξαρτῶνται πολλαὶ ἰδιότητες τοῦ ἀερίου, ὅπως ἡ ταχύτης τῆς διαχύσεως, ἡ ἐσωτερικὴ τριβή, ἡ θερμικὴ ἀγωγιμότης καὶ ὁ κατὰ δευτερόλεπτον ἀριθμὸς τῶν συγκρούσεων μεταξὺ τῶν ἀτόμων.



Σχ. 24.

Ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομὴ $\overline{l}$ εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς πιέσεως τοῦ ἀερίου. Αὕτη ὑπολογίζεται διὰ συνήθη πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν εἰς $0{,}95.10^{-5}$ cm. Διὰ πιέσεις μικροτέρας τοῦ 0,001 mm Hg ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομὴ ἔχει ἤδη τὴν τιμὴν τῶν 10 cm. Εἰς τὴν πίεσιν αὐτὴν τὰ ἄτομα δὲν συγκρούονται πλέον μεταξὺ αὐτῶν, ἀλλὰ μόνον μετὰ τῶν τοιχωμάτων τῶν δοχείων, ἅτινα συνήθως ἔχουσι τὰς αὐτὰς διαστάσεις ὡς τὸ $\overline{l}$ ὑπὸ τὴν ἀναφερθεῖσαν πίεσιν. Τὸ $\overline{l}$ ἐξαρτᾶται ἐπὶ πλέον ἐκ τῶν διαστάσεων τῶν ἀτόμων τοῦ ἀερίου· διότι ὅσον μεγαλύτερα εἶναι τὰ ἄτομα, τόσον μεγαλυτέρα θὰ εἶναι ἡ πιθανότης συγκρούσεως αὐτῶν καὶ κατ' ἀκολουθίαν τόσον μικρότερον τὸ μεταξὺ δύο διαδοχικῶν συγκρούσεων διανυόμενον διάστημα.

'Επὶ τοῦ γεγονότος αὐτοῦ βασίζεται καὶ ἡ ταχυτέρα ξήρανσις οὐσιῶν ἐντὸς ξηραντήρων κενοῦ. Εἰς τὸ κενὸν δὲν αὐξάνει, ὡς θὰ ἤθελεν ἐκ πρώτης ὄψεως πα-

ραδεχθῆ τις, ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὕδατος ἐν τῇ ὑπὸ ξήρανσιν οὐσίᾳ, καθόσον ἡ τάσις ἀτμῶν εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς παρουσίας ἄλλου τινὸς ἀερίου καὶ ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Διὰ τῆς ἐλαττώσεως τῆς πιέσεως αὐξάνει ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομὴ τῶν μορίων τοῦ ὕδατος, λόγῳ τῶν σπανιωτέρων συγκρούσεων μετὰ μορίων τοῦ ἀέρος, τῆς ἐξατμήσεως οὕτω γενομένης ταχυτέρας.

Ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ συλλογισμοῦ αὐτοῦ φέρει εἰς τὸν τύπον (105) ἐκ τοῦ ὁποίου ὑπολογίζεται ἡ ἀκτὶς τῶν μορίων r, ὅταν εἶναι γνωστὸν τὸ μέγεθος τῆς μέσης ἐλευθέρας διαδρομῆς $\overline{l}$ ἢ καὶ ἀντιστρόφως:

$$\overline{l} = \frac{1}{4\sqrt{2}\,N r^2 \pi} \qquad (105)$$

Διὰ τὴν ἀκτῖνα τῶν μορίων τοῦ ἀέρος εὑρίσκομεν διὰ τοῦ τύπου τούτου τὴν τιμὴν $1{,}44.10^{-8}$ cm, συμφωνοῦσαν ἐντὸς τῶν ὁρίων τῶν λαθῶν μὲ τὸν ὄγκον τῶν ἀτόμων, τὸν ὁποῖον ὑπολογίζομεν ἐκ τῶν κριτικῶν δεδομένων (ἰδὲ σελ. 101).

'Εκ τῆς τιμῆς τῆς μέσης ἐλευθέρας διαδρομῆς καταλήγομεν εἰς ἄλλην τινὰ σταθερὰν Z, μεγάλης πρακτικῆς σημασίας διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, ἥτις παριστᾷ τὸν ἀριθμὸν τῶν συγκρούσεων τὰς ὁποίας ὑφίσταται ἄτομόν τι μετὰ τῶν γειτονικῶν ἀτόμων εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου.

Ὁ ἀριθμὸς Z θὰ ἰσοῦται μὲ τὸν λόγον $\frac{\overline{u}}{\overline{l}}$ τουτέστιν μὲ τὸν λόγον τῆς μέσης μοριακῆς ταχύτητος πρὸς τὴν μέσην ἐλευθέραν διαδρομήν, διότι, ἀφοῦ ἡ μέση ἐλευθέρα διαδρομὴ εἶναι τὸ διάστημα μεταξὺ δύο διαδοχικῶν συγκρούσεων ἀτόμου τινὸς μετὰ τῶν γειτονικῶν ἀτόμων, αἱ συγκρούσεις αὗται θὰ ἐπαναλαμβάνωνται τόσας φορὰς κατὰ δευτερόλεπτον, ὅσας φορὰς ἡ ἐλευθέρα διαδρομὴ εἶναι μικροτέρα τοῦ εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου διανυομένου διαστήματος, τουτέστιν τῆς μοριακῆς ταχύτητος $\overline{u}$. Κατ' αὐτά, ὁ ἀριθμὸς τῶν συγκρούσεων, τὸν ὁποῖον ὑφίσταται κατὰ δευτερόλεπτον ἓν μόνον ἄτομον ὀξυγόνου ὑπὸ πίεσιν ἀτμοσφαιρικήν, θὰ εἶναι ἴσος πρὸς $Z = \frac{\overline{u}}{\overline{l}} = \frac{4{,}62.10^4}{0{,}95.10^{-5}} = 4{,}86.10^9$.

Τοῦ ἀριθμοῦ Z θέλομεν κάμει χρῆσιν κατὰ τὴν διερεύνησιν τῆς ἐξισώσεως τοῦ Arrhenius, ἀφορούσης τὴν ἐπίδρασιν τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως.

§ 11. Περὶ τῆς ταχύτητος χημικῶν ἀντιδράσεων.

Ἕν ἐκ τῶν ἀρχαιοτέρων προβλημάτων τῆς Φυσικοχημείας εἶναι καὶ ἡ διερεύνησις τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, ἡ ἀναγωγὴ αὐτῶν εἰς κινητικὰ δεδομένα εἰς τρόπον, ὥστε νὰ εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ προβλέψωμεν τὴν σύνθεσιν ἀντιδρῶντος μίγματος μετὰ πάροδον χρονικοῦ τινος διαστήματος.

Ὡς ἀπαρχὴ τῆς ἐρεύνης αὐτῆς δύναται νὰ θεωρηθῇ ἡ ἀνακάλυψις τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν ὑπὸ τῶν Guldberg καὶ Waage κατὰ τὸ ἔτος 1867. Κατόπιν ἐπῆλθεν ὑπὸ τοῦ van't Hoff ἡ συστηματοποίησις τῶν διαφόρων εἰδῶν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων συμφώνως πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀντιδρώντων μορίων.

Θὰ ὀνομάσωμεν ὁμογενεῖς ἀντιδράσεις τὰς λαμβανούσας χώραν ἐντὸς μιᾶς καὶ μόνον φάσεως, ἀερίου, ὑγρᾶς ἢ καὶ στερεᾶς. Αἱ ὁμογενεῖς ἀέριοι ἀντιδράσεις εἶναι αἱ μέχρι σήμερον τὰ μάλιστα ἐρευνηθεῖσαι, λόγῳ τῆς ἁπλουστάτης κατασκευῆς τῆς ὕλης ἐν τῇ καταστάσει ταύτῃ.

Τὴν ταχύτητα χημικῆς τινος ἀντιδράσεως ὁρίζομεν διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$\text{ταχύτης χημικῆς ἀντιδράσεως} = \tau = \frac{dc}{dt} \tag{106}$$

τοὐτέστιν διὰ τῆς μεταβολῆς τῆς συγκεντρώσεως c τῆς θεωρουμένης οὐσίας παρερχομένου τοῦ χρόνου t. Ἡ παράγωγος τ δύναται νὰ ἔχῃ θετικὴν ἢ ἀρνητικὴν τιμὴν προκειμένου περὶ ταχύτητος σχηματισμοῦ ἢ περὶ ταχύτητος καταναλώσεως οὐσίας τινός.

Ἡ παρατήρησις διδάσκει, ὅτι ἡ ταχύτης μεθ' ἧς ἀλλοιοῦται μῖγμά τι εἶναι ἀρχικῶς μεγάλη καὶ ἐλλατοῦται συνεχῶς παρερχομένου τοῦ χρόνου. Δυνάμεθα νὰ θέσωμεν τὴν ταχύτητα τ εἴς τινα χρονικὴν στιγμὴν ἀνάλογον πρὸς τὰς ἑκάστοτε ὑπαρχούσας συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν, ἤτοι:

$$\frac{dc}{dt} = k.\, c_1.\, c_2.\, c_3 \ldots\ldots \tag{107}$$

ἔνθα $c_1, c_2, c_3 \ldots$ παριστῶσι τὰς συγκεντρώσεις καὶ k τὸν συντελεστὴν ἀναλογίας.

Ὀνομάζομεν μονομοριακὰς ἀντιδράσεις ἢ ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως τὰς ἀντιδράσεις τοῦ τύπου:

$$A \longrightarrow B \tag{α}$$

ἢ

$$A \longrightarrow B + C \tag{β}$$

καθ' ἃς μόρια ἑνὸς μόνον εἴδους A μεταβάλλονται εἰς μόρια B ἢ διασπῶνται εἰς ἄλλα B καὶ C.

Ἡ ταχύτης τῆς μεταβολῆς αὐτῆς εἰς χρονικήν τινα στιγμὴν t θὰ εἶναι, συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (107), ἀνάλογος πρὸς τὴν μόνην συγκέντρωσιν c ἤτοι:

$$\tau = -\frac{dc}{dt} = k_1 c. \tag{108}$$

Διὰ τοῦ k_1 χαρακτηρίζομεν τὴν σταθερὰν τῆς ἀναλογίας τῆς ταχύτητος μονομοριακῶν ἀντιδράσεων.

Ἵνα εὕρωμεν τὴν σχέσιν μεταξὺ χρόνου καὶ συγκεντρώσεως, οὕτως, ὥστε νὰ δυνάμεθα νὰ προείπωμεν ποίαν σύνθεσιν θέλει ἔχει τὸ μῖγμα μετὰ πάροδον ὡρισμένου χρονικοῦ διαστήματος, τροποποιοῦμεν τὴν ἐξίσωσιν (108) πρὸς ὁλοκλήρωσιν:

$$\int dt = -\frac{1}{k_1}\int\frac{dc}{c}$$

τῆς ὁποίας τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι:

$$t = -\frac{1}{k_1}\,\mathrm{ln}c + C \tag{109}$$

Ἡ ἐκ τῆς ὁλοκληρώσεως προκύψασα σταθερὰ C ἔχει σχέσιν μὲ τὸν λογάριθμον τῆς συγκεντρώσεως c_o εἰς τὸν χρόνον $t = 0$ δηλαδὴ τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως πρὶν ἢ λάβῃ χώραν ἡ ἀντίδρασις, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (109) ὅταν θέσωμεν $t = 0$, ἤτοι:

$$C = \frac{1}{k_1}\,\mathrm{ln}c_o$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (109) τὴν τιμὴν τῆς σταθερᾶς C, ἔχομεν:

$$t = -\frac{1}{k_1}\,\mathrm{ln}c + \frac{1}{k_1}\,\mathrm{ln}c_o$$

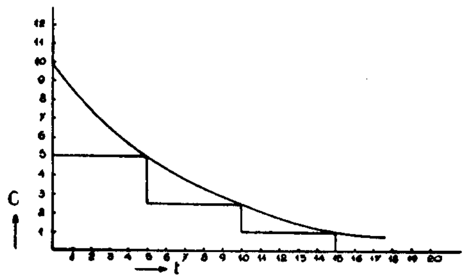
καὶ ἐξ αὐτῶν

$$t = \frac{1}{k_1}\,\mathrm{ln}\frac{c_o}{c} \tag{110}$$

Ἡ παραχθεῖσα ἐξίσωσις ἐκφράζει μίαν λίαν χαρακτηριστικὴν ἰδιότητα τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων, συνισταμένην εἰς τὴν σταθερότητα τοῦ χρόνου, ὅστις πρέπει νὰ παρέλθῃ ἵνα ἡ συγκέντρωσις τῆς οὐσίας ἐλαττωθῇ κατὰ ἓν ὡρισμένον ποσοστόν, ἔστω κατὰ τὸ ἥμισυ τῆς ἀρχικῆς. Ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ, τοὐτέστιν ὁ χρόνος, ὅστις πρέπει νὰ παρέλθῃ ἵνα ὁ λόγος $\mathrm{ln}\frac{c_o}{c}$ προσλάβῃ τὴν τιμὴν ln2, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως c_o καὶ κατ' ἀκολουθίαν πάντοτε ὁ αὐτός, οἱανδήποτε χρονικὴν στιγμὴν καὶ ἂν θεωρήσωμεν ὡς ἀφετηρίαν τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ σταθερότης τοῦ χρόνου ὑποδιπλασιασμοῦ εἶναι τὸ ἀσφαλέστερον κριτήριον, ἵνα ἀποφανθῶμεν ἐὰν ἀντίδρασίς τις εἶναι τῶν τύπων (α) καὶ (β).

Ὁ ἀριθμὸς τῶν πραγματικῶς μονομοριακῶν ἀντιδράσεων εἶναι λίαν περιωρισμένος. Μία καθαρῶς μονομοριακὴ ἀντίδρασις εἶναι ἡ ἀποσύνθεσις τῶν ραδιενεργῶν στοιχείων. Ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τῆς συγκεντρώσεως αὐτῶν εἶναι λίαν χαρακτηριστικὸς δι' ἓν ἕκαστον ῥαδιενεργὸν στοιχεῖον καὶ χρησιμεύει πρὸς ἀνίχνευσιν αὐτοῦ. Πρὸς τοῦτο μετρῶμεν οὐχὶ ἀπευθείας τὴν συγκέντρωσιν τῶν στοιχείων εἰς διαφόρους χρονικὰς στιγμάς, ἀλλά, ὅπερ εὐχερέστερον, τὴν ἱκανότητα τοῦ ῥαδιενεργοῦ παρασκευάσματος, ὅπως ἐξιονίσῃ τὴν ἀτμόσφαιραν. Ἡ ἐξιονιστικὴ ἱκανότης ῥαδιενεργοῦ οὐσίας εἶναι ἀκριβῶς ἀνάλογος πρὸ τὴν συγκέντρωσιν τῆς οὐσίας αὐτῆς. Σχημ. 25 παριστᾷ τὴν χαρακτηριστικὴν πορείαν τῆς καμπύλης συγκεντρώσεως – χρόνου μονομοριακῆς τινος ἀντιδράσεως. Ἵνα ἡ συγκέντρωσις ἐλαττωθῇ ἀπὸ τὴς τιμῆς 10 εἰς τὴν τιμὴν 5 παρέρχεται χρονικὸν διάστημα 5 ὡρῶν· τὸ αὐτὸ διάστημα ἀπαιτεῖται ἵνα ἡ τιμὴ τῆς συγκεντρώσεως γίνει 2,5, ἤτοι νὰ ἐλαττωθῇ κατὰ τὸ ἥμισυ τῆς μετὰ πάροδον πέντε ὡρῶν τιμῆς της καὶ οὕτω καθ' ἑξῆς.

Ἡ παρακολούθησις τῆς μεταβολῆς τῆς συγκεντρώσεως δύναται νὰ γίνῃ, εἴτε διὰ χημικῆς ἀναλύσεως τοῦ ἀντιδρῶντος μίγματος, ὁπότε πρέπει διὰ ταχείας ταπεινώσεως τῆς θερμοκρασίας νὰ ἐλαττώσωμεν τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, ὥστε τὸ μῖγμα νὰ παραμείνῃ κατὰ τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν ἀναλλοίωτον, ἤ, ὅπερ ἀκόμη πρακτικώτερον, διὰ παρατηρήσεως τῆς μεταβολῆς φυσικῆς τινος σταθερᾶς τοῦ ἐξαφανιζομένου ἢ τοῦ ἐμφανιζομένου μορίου.



Σχ. 25.

Ἡ ἰνβερτοποίησις τοῦ καλαμοζαχάρου ἀποτελεῖ παράδειγμα μονομοριακῆς ἀντιδράσεως, τῆς ὁποίας ἡ ταχύτης δύναται νὰ μετρηθῇ διὰ τῆς μεταβολῆς τῆς στροφικῆς ἱκανότητος τῶν διαλυμάτων αὐτοῦ, διὰ γραμμικῶς πεπολωμένον φῶς. Τὸ καλαμοζάχαρον διασπᾶται ὑδρολυτικῶς, τῇ καταλυτικῇ ἐπιδράσει ἰόντων ὑδρογόνου, εἰς ἓν μόριον γλυκόζης καὶ ἓν μόριον φρουκτόζης κατὰ τὸν τύπον:

$$\underset{d}{C_{12}H_{22}O_{11}}+H_2O=\underset{l}{C_6H_{12}O_6}+\underset{d}{C_6H_{12}O_6}$$

Ἐπειδὴ τὸ μῖγμα τῆς φρουκτόζης καὶ γλυκόζης στρέφει τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτὸς πρὸς τὰ ἀριστερά, ἐνῶ τὸ καλαμοζάχαρον πρὸς τὰ δεξιά, παρατηρεῖται, προϊούσης τῆς ἀντιδράσεως, ἐλάττωσις τῆς στροφικῆς ἱκανότητος τοῦ μίγματος καὶ τέλος ἀναστροφὴ τοῦ σημείου στροφῆς αὐτοῦ. Ἐπειδὴ ἡ στροφικὴ ἱκανότης τοῦ διαλύματος εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ καλαμοζαχάρου δυνάμεθα νὰ θέσωμεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (110) τὰς πολασιμετρικὰς ἀναγνώσεις (γωνίας εἰς μοίρας) ἀντὶ τῶν συγκεντρώσεων.

Θὰ παραστήσωμεν τὴν εἰς μοίρας στροφὴν τοῦ διαλύματος πρὸ τῆς ἀντιδράσεως ($t=0$) διὰ τοῦ συμβόλου α, τὴν στροφὴν τῶν δύο μονοζῶν μετὰ τὴν τελείαν ὑδρόλυσιν ($t=\infty$) διὰ τοῦ τ καὶ τὴν στροφὴν εἰς τυχοῦσαν χρονικὴν στιγμὴν t, ἐνῶ προχωρεῖ ἡ ἀντίδρασις, διὰ τοῦ σ. Σχηματίζοντες ἐκ τῶν τιμῶν αὐτῶν τὴν ἔκφρασιν:

$$\frac{1}{t}\ln\frac{\alpha-\tau}{\tau-\sigma}$$

συμφώνως πρὸς τὸν τύπον τῆς μοναμοριακῆς ἀντιδράσεως (110), παρατηροῦμεν ὅτι αὕτη εἶναι σταθερά.

Οὕτω εὑρίσκομεν, ὅτι ἡ ἰνβερτοποίησις τοῦ καλαμοζαχάρου ἀκολουθεῖ τὸν νόμον τῶν *μονομοριακῶν* ἀντιδράσεων, ἐν φαινομενικῇ ἀντιθέσει πρὸς τὸν δοθέντα στοιχειομετρικὸν τύπον, ὅστις εἶναι διμοριακός, ἐφ' ὅσον ἓν μόριον καλαμοζαχάρου συμβάλλει μεθ' ἑνὸς μορίου ὕδατος, ἵνα ὑποστῇ ὑδρόλυσιν. Ἡ ἀσυμφωνία αὕτη εἶναι ὅμως φαινομενική. Λόγῳ τῆς μεγάλης περισσείας τοῦ ὕδατος, ὅπερ λειτουργεῖ ὡς διαλύτης, ἡ συγκέντρωσις αὐτοῦ δὲν ἀλλοιοῦται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν. Οὕτω αὕτη προσλαμβάνει μονομοριακὸν χαρακτῆρα, ἀφοῦ μόνον τὰ μόρια τοῦ καλαμοζαχάρου ἐλαττοῦσι τὴν συγκέντρωσιν αὐτῶν.

Ἕτερον παράδειγμα μονομοριακῆς ἀντιδράσεως ἀποτελεῖ ἡ θερμικὴ διάσπασις τοῦ πεντοξειδίου τοῦ ἀζώτου κατὰ τὸν τύπον:

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_3+O_2$$

καὶ τοῦ ὑδρογονούχου φωσφόρου, εἰς P καὶ H καίτοι δι' αὐτὴν ἐδείχθη, ὅτι δὲν εἶναι ὁμογενής, ἀλλ' ἑτερογενὴς ἀντίδρασις, διότι ἡ ἀποσύνθεσις δὲν λαμβάνει χώραν εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, ἀλλ' ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου. Ἡ ταχύτης τῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ N_2O_5 μετρᾶται διὰ τῆς συναρτήσει τοῦ χρόνου γενομένης αὐξήσεως τῆς πιέσεως τοῦ ἀερίου.

Μὲ τὰ ὀλίγα αὐτὰ παραδείγματα ἐξηντλήθη ὁ ἀριθμὸς τῶν μέχρι σήμερον γνωστῶν *καθαρῶς* μονομοριακῶν ἀντιδράσεων.

Διμοριακὰς ἀντιδράσεις ἢ ἀντιδράσεις *δευτέρας τάξεως* καλοῦμεν τὰς ἀντιδράσεις τοῦ τύπου:

$$A+B\rightarrow AB \qquad (\gamma)$$

ἢ

$$A+B\rightarrow C+D \qquad (\delta)$$

καθ' ἃς δύο ἄτομα ἢ μόρια A καὶ B συγκρουόμενα σχηματίζουσι ἕνωσιν AB ἢ ἀνασυγκροτοῦνται πρὸς σχηματισμὸν τῶν μορίων C καὶ D.

Ἀναχωροῦντες ἐκ τῆς αὐτῆς ἀρχῆς, ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὰς συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν, ἔχομεν διὰ τὴν ταχύτητα δράσεως δύο οὐσιῶν, ἀντιδρωσῶν κατ' ἰσομοριακὰς ποσότητας, τὴν ἐξίσωσιν:

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2 \tag{111}$$

ὅταν $c_1 = c_2$. Διὰ τοῦ k_2 συμβολίζομεν τὴν σταθερὰν ἀναλογίας τῶν διμοριακῶν ἀννιδράσεων. Δι' ὁλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως προκύπτει:

$$+\frac{1}{c} + C = k_2 t$$

ἔνθα C παριστᾷ τὴν σταθερὰν τῆς ὁλοκληρώσεως. Αὕτη ἰσοῦται εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν μὲ τὸ ἀντίστροφον τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως $C = -\frac{1}{c_o}$ τοὐτέστιν μὲ τὴν ἀραίωσιν τῆς οὐσίας εἰς τὸν χρόνον $t=0$.

Διὰ τὸ k_2 εὑρίσκομεν οὕτω τὴν σχέσιν:

$$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_o}\right) \tag{112}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (112) ἐμφαίνεται, ὅτι κατὰ τὴν διμοριακὴν ἀντίδρασιν ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τῶν συγκεντρώσεων δὲν εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως, ἀλλ' αὐξάνει ἐφ' ὅσον αὕτη ἐλαττοῦται. Ἡ ἐξίσωσις (112) δύναται νὰ χρησιμεύσῃ ὡς κριτήριον τῆς διμοριακῆς ἀντιδράσεως. Ἡ ἐξεταζομένη ἀντίδρασις εἶναι τότε μόνον διμοριακή, ὅταν αἱ συγκεντρώσεις συναρτήσει τοῦ χρόνου μεταβάλλωνται συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν αὐτὴν οὕτως, ὥστε νὰ προκύψῃ ἐξ αὐτῶν διὰ τὸ k_2 σταθερὰ τιμή. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς μονομοριακάς, ὁ ἀριθμὸς τῶν διμοριακῶν ἀντιδράσεων εἶναι σχετικῶς μεγάλος, καίτοι οὐδέποτε θέλομεν συναντήσει ἀντίδρασιν βαίνουσαν κατ' αὐστηρῶς διμοριακὸν τρόπον.

Κάτωθι ἀναφέρονται παραδείγματά τινα διμοριακῶν ἀντιδράσεων. Ἐκ τῶν παλαιοτέρων γνωστῶν διμοριακῶν ἀντιδράσεων εἶναι καὶ ἡ σαπωνοποίησις τῶν ἐστέρων, τῇ βοηθείᾳ ἀλκαλίων κατὰ τὸν τύπον:

$$CH_3COOC_2H_5 + KOH \rightarrow CH_3COOK + C_2H_5OH$$

Ἡ ἀντίδρασις χωροῦσα ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ συνοδεύεται ὑπὸ ἐλαττώσεως τῆς περιεκτικότητος εἰς ἄλκαλι οὕτως, ὥστε ἡ μέτρησις τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ἐπιτυγχάνεται δι' ὀγκομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑδροξυλιόντων εἰς διαδοχικὰ χρονικὰ διαστήματα. Πράγματι θέτοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (112) τὰς εἰς τοὺς χρόνους $t_1, t_2 \ldots$

κ. τ. λ. ἀντιστοιχούσας συγκεντρώσεις $c_1, c_2 \ldots$ εὑρίσκομεν, ὡς δεικνύει ὁ πίναξ 10 σταθερὰς τιμὰς διὰ τὸ k_2.

Πίναξ 10.

Ταχύτης σαπωνοποιήσεως ὀξικοῦ αἰθυλεστέρος.

t	c (ἀλκοόλης)	k_2
0	0	—
10	$10.3 \cdot 10^{-3}$	5,2
20	$14.0 \cdot 10^{-3}$	5,3
30	$15.3 \cdot 10^{-3}$	5,3
40	$16.1 \cdot 10^{-3}$	5,2
60	$16.8 \cdot 10^{-3}$	5,3

Ἑτέρα δυνατότης παρακολουθήσεως τῆς σαπωνοποιήσεως καὶ μετρήσεως τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς αὕτη χωρεῖ, συνίσταται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἀντιδρῶντος μίγματος. Ἐπειδή, προϊούσης τῆς ἀντιδράσεως ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιά, τὰ ἀπὸ ἠλεκτροκινητικῆς ἀπόψεως ταχέα ὑδροξυλιόντα ἀντικαθίστανται διὰ τῶν βραδυτέρων ἀνιόντων τῶν λιπαρῶν ὀξέων, (βλέπε κεφάλαιον Ἠλεκτροχημείας) ἡ ἀγωγιμότης τοῦ μίγματος βαίνει ἐλαττουμένη. Ὅταν ἡ ἀγωγιμότης παύσῃ νὰ μεταβάλληται τότε ἡ σαπωνοποίησις τοῦ ἐστέρος εἶναι τελεία. Ἐκ τῆς ταχύτητος τῆς ἀλλοιώσεως τῆς ἀγωγιμότητος ὑπολογίζομεν τὴν ταχύτητα τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως.

Ἡ θερμικὴ ἀποσύνθεσις τοῦ ὑδροϊωδίου ἀποτελεῖ ἕτερον παράδειγμα ὁμογενοῦς διμοριακῆς ἀντιδράσεως, χωρούσης, κατὰ τὰς ἐπισταμένας ἐρεύνας τοῦ Bodenstein, συμφώνως πρὸς τὸν τύπον:

$$2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$

Ἐπειδὴ ὅμως αὕτη εἶναι ἀμφίδρομος, δηλαδὴ ἀποτελεῖται ἐκ δύο ἀντιδράσεων ἀντιθέτου φορᾶς, ἡ ἐξίσωσις, ἡ παριστῶσα τὴν ταχύτητα τῆς ἀλλοιώσεως τῆς συνθέσεως τοῦ μίγματος ὡς συνάρτησιν τῶν συγκεντρώσεων, θὰ ἀποτελῆται ἐκ τῆς διαφορᾶς δύο ταχυτήτων, τῆς ταχύτητος συνθέσεως καὶ τῆς ταχύτητος ἀποσυνθέσεως τοῦ ὑδροϊωδίου. Ἐὰν παραστήσωμεν διὰ τοῦ α τὸ ποσοστὸν τοῦ ὑδροϊωδίου, ὅπερ ἀπεσυνετέθη κατὰ τὴν χρονικὴν στιγμὴν t ἐξ ἑνὸς ἀρχικοῦ γραμμομορίου, τότε ἡ ἐξίσωσις τῆς παρατηρουμένης ταχύτητος λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\frac{da}{dt} = k_2 (1-\alpha)^2 - k'_2 \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 \tag{113}$$

ἔνθα k_2 καὶ k'_2 σημαίνουν τὰς σταθερὰς τῆς ἰσορροπίας τῶν δύο ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων. Ὅταν ἐπέλθῃ χημικὴ ἰσορροπία, ὁπότε τὸ ποσοστὸν τοῦ ἀποσυντεθέντος HJ ἔστω ὅτι εἶναι χ, τότε αἱ δύο ταχύτητες γίνονται ἴσαι καὶ ἀντίρροποι οὕτως, ὥστε ἡ ὁλικὴ ταχύτης νὰ μηδενισθῇ. Εἰς τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας θὰ ἔχωμεν:

$$k_2 (1-\chi)^2 = k'_2 \left(\frac{\chi}{2}\right)^2 \tag{114}$$

Συνδυάζοντες τὰς ἐξισώσεις (113) καὶ (114), ἀπαλήφομεν τὴν σταθερὰν τῆς συνθέσεως k'_2 καὶ καταλήγομεν διὰ τὴν σταθερὰν τῆς ταχύτητος τῆς θερμικῆς διασπάσεως k_2 εἰς τὴν σχέσιν:

$$k_2 = \frac{\lg \left[\dfrac{\dfrac{\chi}{2\chi-1} - \alpha}{\chi - \alpha}(2\chi-1)\right]}{0{,}868 \dfrac{1-\chi}{\chi}\, t} \tag{115}$$

ἥτις ἐπιτρέπει νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν τιμὴν τοῦ k_2 ἐκ τῆς ἀποσυντεθείσης ποσότητος α εἰς τὴν χρονικὴν στιγμὴν t καὶ ἐκ τῆς συνθέσεως χ τοῦ μίγματος εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας. Ἐκ τῶν πειραματικῶς μετρηθεισῶν τιμῶν διὰ τὸ χ καὶ τὸ α, συναρτήσει τοῦ χρόνου, προκύπτει πράγματι ὅτι ἡ παράστασις (115) ἔχει σταθερὰν τιμήν. Οὕτω ἐπιβεβαιοῦται ὁ διμοριακὸς χαρακτὴρ τῆς θερμικῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ ὑδροϊωδίου. Τὸ περιγραφὲν παράδειγμα δεικνύει πόσον πολυπλοκώτεραι εἶναι αἱ ἐξισώσεις τῶν ταχυτήτων, ὅταν αὗται συνίστανται ἐκ περισσοτέρων στοιχειωδῶν ἀντιδράσεων.

Ἡ δοθεῖσα παραγωγὴ εἶναι ἐπὶ πλέον καὶ ἡ κινητικὴ παραγωγὴ τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν· διότι ἐὰν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (114), ἥτις ἰσχύει διὰ τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας μεταφέρωμεν εἰς τὴν δεξιὰν πλευρὰν ὅλα τὰ σταθερὰ μεγέθη, εὑρίσκομεν, ὅτι τὸ γινόμενον τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν, διὰ τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν προϊόντων εἶναι σταθερὸν καὶ ἰσοῦται μὲ τὸν λόγον τῶν δύο σταθερῶν k_2 καὶ k'_2 τῶν ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων, ἤτοι:

$$\frac{(1-\chi)^2}{\left(\dfrac{\chi}{2}\right)^2} = \frac{k'_2}{k_2} = K \tag{116}$$

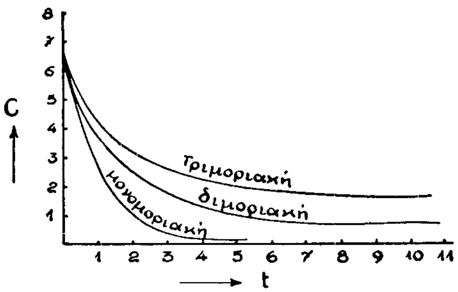
Τοῦτο ὅμως δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, ὅστις εἰς τὴν σελίδα 55 παρήχθη ἐπὶ τῇ βάσει θερμοδυναμικῶν συλλογισμῶν. Ἐκ τῆς κινητικῆς παραγωγῆς ἐμφαίνεται ἐπὶ πλέον, ὅτι ἡ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας Κ εἶναι ὁ λόγος τῶν δύο σταθερῶν τῶν ταχυτήτων καὶ ὅτι συνεπῶς αἱ ταχύτητες τῶν δύο ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων ὁρίζουν τὴν σύνθεσιν τοῦ μίγματος εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας.

Ἐὰν λόγου χάριν ἡ σταθερὰ τῆς ἰσσορροπίας Κ ἔχει τὴν τιμὴν 15, τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ ἀντιδράσεως εἶναι 15 φορὰς μικροτέρα τῆς ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά, ὅταν θέσωμεν τὰς συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρώντων μορίων ἴσας πρὸς τὴν μονάδα.

Αἱ ὁμογενεῖς τριμοριακαὶ ἀντιδράσεις ἢ ἀντιδράσεις τρίτης τάξεως δηλαδὴ αἱ ἀντιδράσεις, αἵτινες λαμβάνουσι χώραν διὰ ταὐτοχρόνου συγκρούσεως τριῶν μορίων, ὡς π. χ.

$$A + B + C \longrightarrow ABC$$

εἶναι σπάνιαι. Καὶ τοῦτο, διότι ἡ πιθανότης συγκρούσεως τριῶν μορίων, ἥτις εἶναι ἡ προϋπόθεσις διὰ τὴν χημικὴν ἀλληλεπίδρασιν αὐτῶν, εἶναι πολὺ μικρά. Κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὰς ἀνωτέρω παραγωγάς, ἡ ταχύτης τῆς τριμοριακῆς ἀντιδράσεως θὰ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς τρίτης δυνάμεως τῆς συγκεντρώσεως (θεωροῦμεν τὰς συγκεντρώσεις τῶν τριῶν μορίων ἴσας), ἤτοι:



Σχ. 26.

$$-\frac{dc}{dt} = k_3 c^3 \tag{117}$$

ἔνθα k_3 παριστᾷ τὴν σταθερὰν τῆς ταχύτητος, τουτέστιν τὴν ταχύτητα, ἥτις παρατηρεῖται, ὅταν ἡ συγκέντρωσις τῶν οὐσιῶν εἶναι ἴση πρὸς τὴν μονάδα. Δι' ὁλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως (117) καταλήγομεν διὰ τὴν σταθερὰν k_3 εἰς τὸν τύπον:

$$k_3 = \frac{1}{2\, c_o^2 t}\left[\left(\frac{C_o}{C}\right)^2 - 1\right] \tag{118}$$

Ἡ γραφικὴ παράστασις τοῦ τύπου (118) δεικνύει (σχημ. 26), ὅτι ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τῆς συγκεντρώσεως κατὰ τὴν τριμοριακὴν ἀντίδρασιν εἶναι μεγαλύτερος τοῦ χρόνου τῆς μονομοριακῆς καὶ διμοριακῆς ἀντιδράσεως καὶ ὅτι ἐπὶ πλέον οὗτος ἐξαρτᾶται κατ᾽ ἀντίστροφον λόγον ἐκ τοῦ τετραγώνου τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως.

Ἐκ τῶν σπανίων παραδειγμάτων τριμοριακῶν ἀντιδράσεων εἶναι καὶ ἡ ἀναγωγὴ τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου εἰς δισθενῆ διὰ κασσιτέρου κατὰ τὸν τύπον :

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

Παρακολουθοῦντες τὴν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως δι᾽ ὀγκομετρήσεως τῶν σχηματιζομένων ἰόντων $Fe^{\cdot\cdot}$ εὑρίσκομεν, ὅτι αὕτη δίδει σταθερὰς τιμὰς διὰ τὸ k_3, δι᾽ οὗ ἐπιβεβαιοῦται ὁ τριμοριακὸς χαρακτὴρ αὐτῆς.

Αἱ διαστάσεις τῶν σταθερῶν τῶν ταχυτήτων ἀντιδράσεως δὲν εἶναι αἱ αὐταὶ διὰ τὰς διαφόρους τάξεις. Ἡ τῆς μονομοριακῆς ἀντιδράσεως ἔχει τὴν διάστασιν t^{-1}, τῶν δὲ ἀνωτέρων τάξεων τὴν διάστασιν $c^{1-n}t^{-1}$ ἔνθα n σημαίνει τὴν τάξιν.

§ 12 Ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων. Ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως.

Πολὺ ἐνωρὶς διεπιστώθη ὑπὸ τῶν Χημικῶν ἡ μεγάλη ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, εὑρεθέντος τοῦ γνωστοῦ ἐμπειρικοῦ κανόνος, ὅτι συνήθως ἡ ταχύτης διπλασιάζεται δι᾽ αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας κατὰ δέκα βαθμούς.

Ἀργότερον ὁ Arrhenius ἀνεῦρεν τὴν κάτωθι ἐξάρτησιν τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος k ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν :

$$\ln k = -\frac{A}{T} + C \qquad (119)$$

ἔνθα A καὶ C εἶναι δύο σταθεραί, ἐξαρτώμεναι ἀπὸ τὴν φύσιν τῆς ἐξεταζομένης ἀντιδράσεως.

Ἡ φυσικὴ σημασία τῶν σταθερῶν A καὶ C ἐδόθη ὑπὸ τῆς θεωρίας τῆς ἐνεργοποιήσεως τῆς ὁποίας ἡ ἀφετηρία ἦτο ἡ προσπάθεια, ὅπως εὑρεθῇ ἡ αἰτία τοῦ γεγονότος, ὅτι αἱ παρατηρούμεναι ταχύτητες ὁμογενῶν ἀερίων ἀντιδράσεων εἶναι κατὰ πολὺ μικρότεραι τῶν ταχυτήτων, αἵτινες ὑπολογίζονται ὑπὸ τῆς κινητικῆς θεωρίας ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συγκρούσεων τῶν ἀτόμων κατὰ δευτερόλεπτον.

Ἡ ἐξίσωσις τοῦ Arrhenius δύναται νὰ παραχθῇ θεωρητικῶς διὰ τῶν ἑξῆς συλλογισμῶν. Ἀντικαθιστῶντες εἰς τὴν διαφορικὴν ἐξίσωσιν τῶν ἰσοχώρων ἀντιδράσεων (43, σελ. 61).

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2} \qquad (43)$$

τὴν σταθερὰν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας K διὰ τοῦ λόγου τῶν δύο σταθερῶν τῶν ταχυτήτων τῶν ἀντιρρόπων ἀντιδράσεων k_2 καὶ k'_2 θὰ ἔχωμεν :

$$\frac{d\ln k'_2}{dT} - \frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{U}{RT^2} \qquad (120)$$

Τὴν ἐξίσωσιν (120) ἀναλύομεν εἰς δύο ἐξισώσεις :

$$\frac{d\ln k'_2}{dT} = \frac{A'}{RT^2} + B$$

καὶ
$$\frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{A}{RT^2} + B$$

ἔνθα ἐθέσαμεν $A' - A = U$

Πειραματικῶς εὑρίσκομεν, ὅτι τὸ $B = 0$ καὶ ὅτι συνεπῶς ἡ ἐξάρτησις τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν παρίσταται γενικῶς διὰ τοῦ τύπου :

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{A^*}{RT^2}$$

ἐξ οὗ δι᾽ ὁλοκληρώσεως καταλήγομεν εἰς τὸν ἐμπειρικῶς εὑρεθέντα τύπον (119) :

$$\ln k = -\frac{A^*}{RT} + C.$$

Ὁ Arrhenius, ἑρμηνεύων τὴν αὔξησιν τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων δι᾽ αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας, ἔκαμε τοὺς κάτωθι συλλογισμοὺς (1889) :

1) Ἡ αὔξησις τῆς ταχύτητος μιᾶς, ἔστω διμοριακῆς ἀντιδράσεως ἀερίων δι᾽ αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας δὲν δύναται νὰ προέρχηται ἐκ τῆς αὐξήσεως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συγκρούσεων τῶν μορίων, λόγῳ τῆς μεγαλυτέρας ταχύτητος αὐτῶν εἰς τὴν ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν, διότι ἡ αὔξησις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συγκρούσεων δὲν ἐπαρκεῖ διὰ νὰ ἑρμηνεύσῃ μίαν τόσον μεγάλην αὔξησιν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως.

2) Ἐπειδὴ αἱ παρατηρούμεναι ταχύτητες ἀερίων ἀντιδράσεων εἶναι κατὰ πολὺ μικρότεραι τῶν ταχυτήτων, αἵτινες ὑπολογίζονται ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν κατὰ δευτερόλεπτον συγκρούσεων τῶν ἀτόμων Z, πρέπει νὰ συμπεράνωμεν, ὅτι μικρὸν μόνον μέρος τῶν συγκρουομένων μορίων. ἔστω τοῦ NO_2 καὶ O_2 κατὰ τὸν σχηματισμὸν N_2O_3, ἀντιδρᾷ χημικῶς, τῶν

περισσοτέρων συγκρούσεων παρερχομένων ἄνευ ἀποτελέσματος. Μόνον τὰ μόρια τὰ ἔχοντα ἐξαιρετικῶς μεγάλην ἐνέργειαν, συγκρουόμενα ἀνασυγκροτοῦνται πρὸς σχηματισμὸν νέων μορίων, δηλ. ἀντιδρῶσι χημικῶς. Ὁ Arrhenius ὠνόμασε τὰ μόρια ταῦτα ἐνεργά, μόρια.

Θὰ παραστήσωμεν διὰ τοῦ E τὴν ἐπὶ πλέον ἐνέργειαν, τὴν ὁποίαν ἔχουσι τὰ ἐνεργὰ μόρια ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ μὴ ἐνεργά, θὰ ὀνομάσωμεν δὲ αὐτὴν θερμότητα ἐνεργοποιήσεως. Τότε ἡ συγκέντρωσις αὐτῶν C_ε θὰ ἰσοῦται μὲ τὴν ὁλικὴν συγκέντρωσιν τῶν μορίων C πολλαπλασιασμένην ἐπὶ τὸν συντελεστὴν $e^{-\frac{E}{RT}}$, ὅστις, κατὰ τὰ λεχθέντα εἰς τὴν σελίδα 83, ἐκφράζει τὴν πιθανότητα νὰ συναντήσωμεν μόρια ἔχοντα τὴν ἐπὶ πλέον ἐνέργειαν E. Ἡ συγκέντρωσις τῶν ἐνεργῶν μορίων θὰ ἰσοῦται πρός:

$$C_\varepsilon = C.\ e^{-\frac{E}{RT}} \qquad C = C_\varepsilon \cdot e^{\frac{E}{RT}} \qquad (122)$$

Ἡ ταχύτης διμοριακῆς τινος ἀντιδράσεως, δύναται λοιπὸν νὰ γραφῇ καὶ ὡς ἑξῆς:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot C_\varepsilon e^{\frac{E}{RT}} C_\varepsilon e^{\frac{E'}{RT}} = k C_\varepsilon^2 e^{\frac{E+E'}{RT}} \qquad (123)$$

ἔνθα διὰ τοῦ E καὶ E′ θὰ παραστήσωμεν τὴν θερμότητα ἐνεργοποιήσεως τῶν δύο ἀντιδρώντων μορίων. Ἀφ' ἑτέρου δυνάμεθα νὰ παραστήσωμεν τὴν παρατηρουμένην ταχύτητα ὡς συνάρτησιν τῶν ἐνεργῶν μορίων, ὅταν εἰσαγάγωμεν μίαν νέαν σταθερὰν τῆς ἀναλογίας k_m ἤτοι:

$$-\frac{dc}{dt} = k_m C_\varepsilon^2 \qquad (124)$$

Ἡ σταθερὰ k_m παριστᾷ τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, ἥτις θὰ παρετηρῆτο, ἐὰν ὅλα τὰ μόρια ἦσαν ἐν ἐνεργείᾳ καὶ ἡ συγκέντρωσις αὐτῶν ἦτο ἴση πρὸς τὴν μονάδα. Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (123) καὶ (124) ἔχομεν:

$$k_m \cdot C_\varepsilon^2 \cdot = k \cdot C_\varepsilon^2 \cdot e^{\frac{E+E'}{RT}}$$

καὶ

$$k_m = k\, e^{\frac{E+E'}{RT}}$$

ἐξ οὗ διὰ λογαραθμίσεως

$$\ln k = -\frac{E+E'}{RT} + \ln k_m \qquad (125)$$

Συγκρίνοντες τὰς ἐξισώσεις (119) καὶ (126) διαπιστοῦμεν πλήρη ταὐτότητα αὐτῶν ἐὰν θέσωμεν καὶ σταθερὰς A καὶ C ἴσας πρός:

$$A = \frac{E+E'}{R} \text{ καὶ } C = \ln k_m .$$

Ἡ ἐμπειρικῶς εὑρεθεῖσα ἐξίσωσις τοῦ Arrhenius (119) παρήχθη οὕτω, τῇ βοηθείᾳ συλλογισμῶν τῆς κινητικῆς θεωρίας, ἐκ τῶν ὁποίων προέκυψε καὶ ἡ φυσικὴ σημασία τῶν σταθερῶν A καὶ C. Καὶ ἡ μὲν σταθερὰ A εἶναι, εἰς τὴν ἀναπτυχθεῖσαν περίπτωσιν τῆς διμοριακῆς ἀντιδράσεως, τὸ ἄθροισμα τῶν θερμοτήτων ἐνεργοποιήσεως τῶν δύο ἀντιδρώντων μορίων, διῃρημένη διὰ τῆς σταθερᾶς τῶν ἀερίων R, ἡ δὲ σταθερὰ C παριστᾷ τὸν φυσικὸν λογάριθμον τῆς ὑποθετικῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος k_m, ἥτις θὰ ἐνεφανίζετο ἐὰν ὅλα τὰ συγκρουόμενα μόρια ἦσαν ἐνεργά.

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως δύναται νὰ γίνῃ κατὰ τὰ λεχθέντα, διὰ μετρήσεως τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Ἐὰν ἀναγράψωμεν εἰς σύστημα συντεταγμένων τὰς τιμὰς τοῦ λογαρίθμου τῆς σταθερᾶς τῆς ἀντιδράσεως $\ln k$ ἔναντι τοῦ ἀντιστρόφου τῆς θερμοκρασίας $\frac{1}{T}$, θὰ εὕρωμεν εἰς τὰς περιπτώσεις, καθ' ἃς ἰσχύουν οἱ συλλογισμοὶ περὶ ἐνεργοποιήσεως, εὐθύγραμμον ἐξάρτησιν τοῦ $\ln k$ ἀπὸ τὸ $\frac{1}{T}$. Ἡ κλίσις τῆς εὐθείας αὐτῆς θέλει εἶναι ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως. Εἰς τὸν πίνακα 11 ἀναγράφονται θερμότητές τινες ἐνεργοποιήσεως μιᾶς σειρᾶς ἀντιδράσεων, οὕτω προσδιορισθεῖσαι (ἀριθμοὶ ὑπὸ τὸ σημεῖον α).

Πίναξ 11.

Θερμικὴ ἀποσύνθεσις τῶν μορίων	Θερμότης ἐνεργοποιήσεως		Παρατηρήσεις
$2\ N_2O$	55.500	α	α = Προσδιωρίσθη ἐκ τοῦ θερμικοῦ
	58.500	β	συνελεστοῦ τοῦ K.
$2\ HJ$	45.400	α	
	44.000	β	β = Προσδιωρίσθη ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ
$2\ NO_2$	33.500	α	τῶν συγκρούσεων τῶν μορίων.
	32.000	β	
$2\ Cl_2O$	22.000	α	
	21.000	β	

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (12~~4~~5) προκύπτει καὶ ἑτέρα δυνατότης προσδιορισμοῦ τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως. Κατ' αὐτὴν μετρῶμεν τὴν σταθερὰν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως k εἰς τυχοῦσαν θερμοκρασίαν καὶ ἀφαιροῦμεν ἐκ τοῦ φυσικοῦ λογαρίθμου αὐτῆς τὸν φυσικὸν λογάριθμον τῆς θεωρητικῆς σταθερᾶς k_m, ἥτις προκύπτει ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ Z τῶν κατὰ δευτερόλεπτον συγκρούσεων τῶν ἀτόμων. Ἡ σταθερὰ k_m παριστᾷ τὴν μεγίστην δυνατὴν τιμὴν χημικῆς ἀντιδράσεως, καθ' ὅσον παρήχθη ἐκ τῆς προϋποθέσεως, ὅτι ἑκάστη σύγκρουσις συνοδεύεται ὑπὸ χημικῆς ἑνώσεως τῶν συγκρουομένων ἀτόμων. Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τοῦ ὑπολογισμοῦ πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν, ὅτι ὁ ἀριθμὸς Z (σελ. 115) ἐκφράζει τὸν ἀριθμὸν τῶν συγκρούσεων ἑνὸς ἀτόμου μὲ τὰ γειτονικὰ ἄτομα. Πρὸς ὑπολογισμὸν τοῦ k_m ἀπαιτεῖται ὁ ὁλικὸς ἀριθμὸς τῶν συγκρούσεων δύο ἑτερογενῶν γραμμομορίων α καὶ β, ὅστις ἰσοῦται πρός:

$$Z_{\alpha\beta} = 2\sqrt{2\pi}\left(r_\alpha + r_\beta\right)^2 \sqrt{\frac{M_\alpha + M_\beta}{M_\alpha \cdot M_\beta} RT} \cdot N_\beta$$

ἔνθα τὰ σύμβολα r_α καὶ r_β σημαίνουν τὰς ἀκτίνας, M_α καὶ M_β τὰ μοριακὰ βάρη καὶ N_β τὸν ἀριθμὸν τῶν μορίων β κατὰ ccm.

Αἱ κατὰ τὸν δεύτερον τρόπον ὑπολογισθεῖσαι θερμότητες ἐνεργοποιήσεως ἀναγράφονται εἰς τὸν πίνακα 11 εἰς τὴν θέσιν β.

Εἴς τινας περιπτώσεις παρατηροῦνται σοβαραὶ ἀποκλείσεις τῆς ταχύτητος τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως ἀπὸ τὰς θεωρητικῶς ὑπολογιζομένας τιμάς. Ἡ παραδοχή, ὅτι ἀπαιτεῖται θερμότης ἐνεργοποιήσεως δὲν ἀρκεῖ πρὸς ἑρμηνείαν τῆς βραδείας πορείας τῶν ἀντιδράσεων. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς πρέπει νὰ παραδεχθῶμεν, ὅτι καὶ ἐνεργὰ ἀκόμη μόρια συγκρουόμενα ἀνακλῶνται χωρὶς νὰ σχηματίσωσι χημικὴν ἕνωσιν. Τοῦτο δύναται νὰ ὀφείληται εἰς δύο λόγους:

1) Εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσχυρῶς ἐξωθερμικῆς ἀντιδράσεως ἡ ἀπελευθερωθεῖσα θερμότης Q διασπᾷ πάλιν τὸ μόλις σχηματισθὲν μόριον εἰς τὰ ἄτομα αὐτοῦ. Θὰ ὀνομάσωμεν τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐνεργητικὴν παρεμπόδισιν. Ἡ ὕπαρξις τοιούτου ἐνεργητικοῦ ἐμποδίου ἀποδεικνύεται διὰ προσθήκης σώματός τινος μὴ συμμετέχοντος εἰς τὴν ἀντίδρασιν, ὡς π. χ. ἑνὸς τῶν εὐγενῶν ἀερίων. Τὰ μόρια αὐτοῦ, συγκρουόμενα μὲ τὰ μόλις σχηματισθέντα μόρια τῆς νέας ἑνώσεως, ἀφαιροῦσι τὴν περίσσειαν ἐνεργείας καὶ σταθεροποιοῦσι αὐτά. Τὰ προστεθέντα μόρια τοῦ εὐγενοῦς ἀερίου δρῶσι ὡς ἀπαγωγοὶ ἐνεργείας παρεμποδίζοντα τὴν ἐκ νέου διάσπασιν τῶν σχηματισθέντων μορίων. Τὴν αὐτὴν δρᾶσιν δύνανται νὰ ἔχωσι καὶ τὰ τοιχώματα τῶν δοχείων, δι' ὃ καὶ πλεῖσται φαινομενικῶς ὁμογενεῖς διμοριακαὶ ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τῶν δοχείων.

Τοιούτου εἴδους ἐνεργητικὴ παρεμπόδισις παρετηρήθη κατὰ τὴν ἐπανασύνθεσιν τοῦ μορίου τοῦ ὑδρογόνου ἐκ τῶν ἀτόμων αὐτοῦ:

$$H + H \longrightarrow H_2$$

Ἡ ταχύτης ἐπανασυνθέσεως εἶναι σχετικῶς μικρά, αὐξάνει ὅμως ῥαγδαίως παρουσίᾳ δευτέρου τινὸς ἀερίου, τοῦ ὁποίου τὰ μόρια εἰς τριπλᾶς συγκρούσεις μετὰ δύο ἀτόμων ὑδρογόνου, διευκολύνουν τὴν ἕνωσίν των δι' ἀπαγωγῆς τῆς ἐκλυομένης ἐνεργείας. Εἰς τὴν αὐτὴν κατηγορίαν πρέπει νὰ κατατάξωμεν καὶ τὴν μεγάλην καταλυτικὴν ἐνέργειαν μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν, αἵτινες διευκολύνουσι τὴν ἕνωσιν τῶν ἀτόμων πρὸς μόρια, (βλέπ. § 13 περὶ καταλύσεως).

2) Ὁ δεύτερος λόγος, διὰ τὸν ὁποῖον ἐνεργὰ μόρια δυνατὸν νὰ μὴ ἀντιδρῶσι κατὰ τὰς συγκρούσεις αὐτῶν, εἶναι καὶ τὸ γεωμετρικόν των σχῆμα. Ὑποτεθείτω, ὅτι πρόκειται περὶ τῆς ὑδρολυτικῆς διασπάσεως ἑνὸς ἐστέρος λιπαροῦ τινος ὀξέως μὲ σχετικῶς μεγάλον ἀριθμὸν CH_2 ὁμάδων, δηλαδὴ περὶ τῆς ἀντιδράσεως:

$$CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + C_2H_5OH$$

Ἐὰν ἡ σύγκρουσις τῶν ἐνεργῶν μορίων τοῦ ὕδατος, μετὰ τοῦ ἐνεργοῦ μορίου τοῦ λιπαροῦ ὀξέως γίνῃ εἰς τὸ ἀριστερὸν ἄκρον αὐτοῦ, ἀσφαλῶς αὕτη δὲν θὰ ἐπιφέρῃ ὑδρολυτικὴν διάσπασιν, καίτοι τὰ μόρια εἶναι ἐνεργά. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἀποτελεσματικαὶ συγκρούσεις θὰ εἶναι αἱ συμβαίνουσαι μεταξὺ ἐνεργοποιηθέντων μορίων εἰς τὴν θέσιν τῆς καρβοξυλικῆς ὁμάδος.

Ἡ ἐξακρίβωσίς μας, ὅτι ἀντιδράσεις ἀνώτεραι τῆς τρίτης τάξεως εἶναι ἀπίθανοι, εὑρίσκεται ἐν φαινομενικῇ ἀντιφάσει πρὸς τοὺς χημικοὺς τύπους, τοὺς ὁποίους γνωρίζομεν ἐκ τῆς ἀναλυτικῆς καὶ ὀργανικῆς Χημείας. Ἡ ἀναγωγὴ π. χ. τοῦ ἰωδικοῦ ὀξέως διὰ θειώδους ὀξέως γίνεται κατὰ τὸν στοιχειομετρικὸν τύπον:

$$5\ H_2SO_3 + 2\ HJO_3 = 5\ H_2SO_4 + H_2O + J_2$$

Συμφώνως πρὸς αὐτὸν ἔπρεπε ἡ σύνθεσις τοῦ μίγματος νὰ ἀλλοιοῦται μὲ ταχύτητα μιᾶς ἑπταμοριακῆς ἀντιδράσεως, ἥτις, ὡς ἐξαρτωμένη ἐκ τῆς ἑβδόμης δυνάμεως τῶν συγκεντρώσεων, εἶναι ἀρχικῶς πολὺ μεγάλη καὶ ἐλαττοῦται ῥαγδαίως παρερχομένου τοῦ χρόνου. Ἀντ' αὐτοῦ ὅμως παρατηροῦμεν, ὅτι τὸ μῖγμα συμπεριφέρεται ὅλως ἀντιθέτως· ἀρχικῶς μὲν τοῦτο δὲν ἀντιδρᾷ κἄν, μετὰ πάροδον ὅμως μιᾶς ἐκκολαπτικῆς περιόδου, ἡ σύνθεσις αὐτοῦ ἄρχεται αἰφνιδίως νὰ ἀλλοιοῦται, ἐμφανιζομένου λίαν ἀποτόμως τοῦ γνωστοῦ χρώματος τοῦ ἰωδίου. Ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀσφαλῶς πολύπλοκος καὶ γίνεται οὐχὶ εἰς μίαν βαθμίδα, ὡς παριστᾷ ὁ στοιχειομετρικὸς τύπος, ἀλλ' εἰς σειρὰν περισσοτέρων ἀντιδράσεων χαμηλῆς τάξεως.

Ὁ στοιχειομετρικὸς λοιπὸν τύπος δὲν περιγράφει τὸν μηχανισμὸν τῆς χημικῆς ἀλλοιώσεως, ἀλλὰ δίδει συνολικὴν μόνον εἰκόνα τῆς ἐπελθούσης χημικῆς μεταβολῆς. Ὡς δεύτερον παράδειγμα ἀναφέρομεν τὴν θερμικὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ φωσγενίου:

$$COCl_2 \rightarrow CO + Cl_2$$

εἰς μονοξείδιον τοῦ ἄνθρακος καὶ χλώριον. Συμφώνως πρὸς τὸν ἄνω τύπον ἡ ἀντίδρασις ὤφειλε νὰ βαίνῃ κατὰ μονομοριακὸν τρόπον. Ἡ παρατήρησις ὅμως ἔδειξε, ὅτι ἡ ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ $COCl_2$, παρερχομένου τοῦ χρόνου, ὑπακούει εἰς τὴν ἐξίσωσιν:

$$-\frac{d\,(COCl_2)}{dt} = k\,(COCl_2)\sqrt{(Cl_2)} \qquad (126)$$

ἔνθα ἐμφανίζονται καὶ κλασματικαὶ δυνάμεις τῶν συγκεντρώσεων.

Τὰ αἴτια τῶν ἀποκλίσεων αὐτῶν ἐκ τῶν ἁπλῶν ἐξισώσεων δύνανται νὰ εἶναι διαφορωτάτης φύσεως· τινὰ ἐξ αὐτῶν θέλομεν γνωρίσει εἰς τὴν παράγραφον περὶ καταλύσεως.

Γενικῶς δύναται νὰ λεχθῇ, ὅτι, ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως τινός, ἀπαρτιζομένης ἐκ σειρᾶς στοιχειωδεστέρων ἀντιδράσεων, ὁρίζεται ὑπὸ τῆς βραδυτέρας τῶν στοιχειωδῶν ἀντιδράσεων. Ἔστω ὅτι πρόκειται περὶ τῆς ἑνώσεως τῶν στοιχείων A, B καὶ C πρὸς σχηματισμὸν τῆς ἑνώσεως ABC καὶ ὅτι ἡ ἀντίδρασις γίνεται εἰς δύο βαθμίδας:

$$1)\ A + B \rightarrow AB$$
$$2)\ AB + C \rightarrow ABC$$

Ἐὰν ἡ δευτέρα ἀντίδρασις, ἡ ἕνωσις τοῦ AB μετὰ τοῦ C, γίνεται μετὰ μεγάλης ταχύτητος, ἔστω μετὰ τόσον μεγάλης, ὥστε νὰ μὴ δύναται νὰ μετρηθῇ, τότε ἡ ὁλικὴ ταχύτης τοῦ σχηματισμοῦ τῆς ἑνώσεως ABC ῥυθμίζεται μόνον ἐκ τῆς ταχύτητος τῆς πρώτης ἀντιδράσεως, δηλαδὴ τοῦ σχηματισμοῦ τῆς ἑνώσεως AB. Ἡ δευτέρα ἀντίδρασις δὲν δύναται νὰ προχωρήσῃ ἐὰν προηγουμένως δὲν ἔχει σχηματισθῇ ἡ ἕνωσις AB. Ἄρα ἡ ὁλικὴ ταχύτης ἐμφανίζεται ὑπακούουσα εἰς τὸν νόμον τῶν ἀντιδράσεων δευτέρας τάξεως, καίτοι πρὸς πραγματοποίησιν αὐτῆς ἐπῆλθε σύγκρουσις τριῶν μορίων.

Καταλήγομεν λοιπὸν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι πρέπει νὰ διαστείλωμεν τὴν ἔννοιαν τῆς τάξεως τῆς ἀντιδράσεως ἀπὸ τὸν μόνο-δι-ἢ τριμοριακὸν αὐτῆς χαρακτῆρα, διότι μία ἀντίδρασις δύναται νὰ εἶναι τῆς πρώτης τάξεως, δηλαδὴ νὰ ἀκολουθῇ τὸν μαθηματικὸν νόμον (110) τῆς ἐλαττώσεως τῆς συγκεντρώσεως, ἐνῷ ἡ διεξαγωγή της ἀπαιτεῖ τὴν σύγκρουσιν δύο ἢ καὶ περισσοτέρων μορίων (βλέπε παράδειγμα ἰμβερτοποιήσεως καλαμοζαχάρου).

Ἐκ τῶν λεχθέντων ἐμφαίνεται πόσον δύσκολος εἶναι ἡ ἐξακρίβωσις τοῦ πραγματικοῦ μοριακοῦ μηχανισμοῦ τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, διὰ τὸν ὁποῖον ἡ ἐξάρτησις τῆς ταχύτητος ἀπὸ τὰς συγκεντρώσεις εἴς τινας εὐνοϊκὰς μόνον περιπτώσεις ἀποτελεῖ ἀσφαλὲς κριτήριον.

§ 13. Περὶ ὁμογενοῦς καταλύσεως.

Ἡ παρατήρησις, ὅτι οὐσίαι τινὲς ἔχουσι τὴν ἰδιότητα διὰ τῆς ἁπλῆς αὐτῶν παρουσίας νὰ ἐπιταχύνωσι ἢ καὶ φαινομενικῶς νὰ προκαλῶσι χημικὰς ἀλλοιώσεις, χωρὶς αὗται νὰ καταναλίσκωνται, ἐκίνησε πολὺ ἐνωρὶς τὸ ἐνδιαφέρον τῶν χημικῶν τοσοῦτον μᾶλλον, καθ' ὅσον ἡ ἐξακρίβωσις, ὅτι ἀρκεῖ ἐλάχιστον ποσὸν τῶν οὐσιῶν αὐτῶν, διὰ νὰ ἐπιφέρῃ μεγάλας χημικὰς ἀλλοιώσεις, περιέβαλλε τὸ ὅλον φαινόμενον δι' ἑνὸς μυστηρίου, ὅπερ καὶ μέχρι σήμερον ἀκόμη δὲν ἔχει τελείως ἐξιχνιασθῆ.

Ἡ ἔρευνα τῆς καταλύσεως, ὡς ὠνομάσθη τὸ φαινόμενον τῆς δράσεως τῶν οὐσιῶν αὐτῶν, εἰσῆλθε εἰς τὸ αὐστηρῶς ἐπιστημονικὸν αὐτῆς στάδιον, ἀφ' ὅτου ὁ W. Ostwald ἔδωσε δι' αὐτὴν τὸν ἑξῆς ὁρισμόν:

Καταλύται εἶναι οὐσίαι, αἵτινες μεταβάλλουσι τὴν ταχύτητα ἀντιδράσεώς τινος, χωρὶς νὰ ἐμφανίζωνται εἰς τὰ τελικὰ προϊόντα αὐτῆς.

Συμφώνως πρὸς τὸν ὁρισμὸν αὐτὸν ὁ καταλύτης μεταβάλλει τὴν ταχύτητα ἀντιδράσεώς τινος καὶ συνεπῶς δύναται νὰ ἐπιταχύνῃ ἢ καὶ νὰ ἐπιβραδύνῃ αὐτήν. Διακρίνομεν λοιπὸν τοὺς καταλύτας εἰς θετικοὺς καὶ ἀρνητικούς. Παραδείγματα ἀρνητικῆς καταλύσεως ἢ παρεμποδίσεως, καθ' ἃ ἡ παρουσία οὐσίας τινὸς καταστέλλει μέχρι τελείας παρεμποδίσεως τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, εἶναι ἐξ ἴσου πολυάριθμα ὡς τὰ παραδείγματα θετικῆς καταλύσεως. Ἡ ταχύτης ἀποσυνθέσεως τοῦ ὄζοντος π. χ. τῇ ἐπιδράσει φωτὸς ἐλαττοῦται σημαντικῶς, ὅταν εἰς τὸ ἀντιδρῶν μῖγμα προστεθῇ ἀδρανὲς ἀέριον ὡς τὸ He.

Οἱοσδήποτε ὅμως καὶ ἐὰν εἶναι ὁ μηχανισμὸς τῆς δράσεως τῶν θετικῶν ἢ ἀρνητικῶν καταλυτῶν, ἰσχύει γενικῶς, ὅτι οὗτοι δὲν δύνανται νὰ μεταβάλλωσι τὴν θέσιν τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας μίγματός τινος, διότι μία τοιαύτη μεταβολὴ θὰ ἐσήμαινε δημιουργίαν ἐνεργείας ἐκ τοῦ μηδενὸς ἢ καταστροφὴν ἐνεργείας. Πρὸς ἀπόδειξιν τοῦ ἰσχυρισμοῦ αὐτοῦ ἀναπολοῦμεν (σελ. 57), ὅτι ἡ χαρακτηρίζουσα τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας K συνδέεται μετὰ τοῦ μηχανικοῦ ἔργου, ὅπερ δύναται νὰ παραγάγῃ ἡ ἀντίδρασις, διὰ τῆς σχέσεως:

$$A = -\ RT\ln K \qquad (41)$$

Ἐὰν τώρα παραδεχθῶμεν, ὅτι πράγματι ὁ καταλύτης εἶναι ἱκανὸς νὰ διαταράξῃ τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας, μετατοπίζων τὴν σταθερὰν K ἀπὸ τῆς θέσεώς της εἰς ἄλλην τινα K′, ἔνθα $K' < K$, τότε ἡ ἀντίδρασις θὰ ἀπέδιδε καὶ διάφορον τιμὴν μηχανικοῦ ἔργου A′, διὰ τὴν ὁποίαν θὰ ἴσχυε, $A' > A$. Ἐπειδὴ δὲ ἡ προσθήκη καὶ ἀφαίρεσις μιᾶς τόσον μικρᾶς ποσότητος οὐσίας, ὡς εἶναι πλειστάκις ὁ καταλύτης, δύναται νὰ γίνῃ ἄνευ καταβολῆς ἔργου, θὰ ἦτο δυνατόν, προσθέτοντες και ἀφαιροῦντες αὐτόν, νὰ κερδίζωμεν ἑκάστοτε τὴν διαφορὰν A′ – A ἄνευ ἀλλοιώσεως ἄλλου τινὸς συστήματος, δηλ. νὰ δημιουργήσωμεν ἐνέργειαν ἐκ τοῦ μηδενός. Ἡ παραδοχή μας συνεπῶς, ὅτι ὁ καταλύτης δύναται νὰ μεταβάλλῃ τὴν θέσιν τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας φέρει εἰς ἀντίθεσιν πρὸς τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα. Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνομεν, ὅτι ἡ παρουσία τοῦ καταλύτου δὲν ἐπηρεάζει τὴν θερμοδυναμικὴν ἰσορροπίαν, ἀλλὰ μόνον τὴν ταχύτητα μεθ' ἧς βαίνει μῖγμά τι πρὸς αὐτήν.

Ἐκ τῆς ἐξακριβώσεως ταύτης προκύπτει, ὅτι ὁ καταλύτης ἀναγκαίως πρέπει νὰ ἐπιταχύνῃ καὶ τὰς δύο ταχύτητας πρὸς τὴν μίαν καὶ πρὸς τὴν ἄλλην φορὰν ἀμφιδρόμου τινὸς ἀντιδράσεως καὶ δὴ κατὰ τὸν αὐτὸν λόγον οὕτως, ὥστε ἡ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας K, ἥτις εἶναι ὁ λόγος τῶν δύο σταθερῶν τῶν ταχυτήτων $\frac{k'}{k''}$, νὰ παραμένῃ σταθερά. Τὸ πείραμα ἐπιβεβαιώνει τὸ αἴτημα τοῦτο τοῦ πρώτου ἀξιώματος τῆς Θερμοδυναμικῆς, ὡς πρὸς τὴν δρᾶσιν τοῦ καταλύτου. Εὑρέθη οὕτω, ὅτι καταλύται, οἵτινες ἐπιταχύνουν τὴν σύνθεσιν, ἐπιταχύνουν καὶ τὴν ἀποσύνθεσιν ἑνώσεώς τινος εἰς τὰ στοιχεῖα, ἀρκεῖ ἡ ἀρχικὴ αὐτῆς συγκέντρωσις νὰ εἶναι μεγαλυτέρα τῆς συγκεντρώσεως τῆς ἰσορροπίας, δηλαδὴ ἀρκεῖ νὰ εὑρισκώμεθα ἐπὶ τῆς πλευρᾶς τῆς ἐνδοθερμικῆς ἀντιδράσεως. (βλέπε σελ. 62).

Οἱ κανόνες τοὺς ὁποίους ἀνεπτύξαμεν ἰσχύουν διὰ τὴν ἰδανικὴν περίπτωσιν, καθ' ἣν πράγματι ἡ συγκέντρωσις τοῦ καταλύτου δὲν ἀλλοιοῦται προϊούσης τῆς ἀντιδράσεως. Μόνον τότε ἡ θέσις τῆς χημικῆς ἰσορροπίας δὲν διαταράσσεται διὰ τῆς προσθήκης τοῦ καταλύτου καὶ αἱ μεταβολαὶ τὰς ὁποίας ἐπιφέρει εἰς τὰς ταχύτητας τῶν δύο ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων εἶναι αἱ αὐταί. Ἡ ἰδανικὴ κατάλυσις εἶναι ὁρικὴ περίπτωσις τῶν παρατηρουμένων καταλύσεων, ἐκπληρουμένη μόνον, ὅταν ὁ καταλύτης δὲν καταστρέφεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν, ὡς συνήθως συμβαίνει.

Αἱ μακροχρόνιοι ἔρευναι πρὸς ἀνεύρεσιν τοῦ μηχανισμοῦ τῆς καταλύσεως ἀπέδειξαν, ὅτι δὲν ὑπάρχει μία καὶ μόνη ἑρμηνεία, εἷς καὶ μόνος μηχανισμὸς διὰ τὰ πολύπλοκα φαινόμενα τῆς καταλύσεως, ἀλλ' ὅτι οἱ καταλύται δύνανται κατὰ πολὺ διαφόρους τρόπους νὰ ἐπιταχύνουν ἢ ἐπιβραδύνουν ἀντίδρασίν τινα, χωρὶς νὰ ἐμφανισθῶσι τελικῶς εἰς τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως. Κατωτέρω ἀναφέρομεν τὰς κυριωτέρας μορφὰς τῆς καταλύσεως, τῇ βοηθείᾳ συγκεκριμένων τινῶν παραδειγμάτων.

Ἡ συνηθεστέρα μορφὴ τῆς καταλύσεως εἶναι ἡ τῆς ἐπιταχύνσεως ἢ ἐπιβραδύνσεως τῆς ταχύτητος διὰ τῆς ἐμφανίσεως διαμέσων προϊόντων περιεχόντων τὸν καταλύτην, κατὰ τὸ ἑξῆς πρότυπον:

1)	$A + B \longrightarrow AB$	βραδεῖα	ἀντίδρασις
2)	$A + Kατ \longrightarrow AKατ$	ταχεῖα	»
3)	$AKατ + B \longrightarrow AB + Kατ$	»	»

Ἡ ἕνωσις τῶν στοιχείων A καὶ B πρὸς AB εἶναι ἀντίδρασις βραδεῖα. Ὁ προστεθεὶς καταλύτης ἑνοῦται μεθ' ἑνὸς τῶν δύο στοιχείων, ἔστω A, σχηματίζων τὴν ἐνδιάμεσον ἕνωσιν AKατ, ἥτις πάραυτα ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ μορίου B, ὅπερ ἐκτοπίζει τὸν καταλύτην διὰ νὰ σχηματίσῃ τὴν ἕνωσιν AB, ἐνῷ ταὐτοχρόνως ὁ καταλύτης ἀπελευθεροῦται καὶ δύναται ἐκ νέου νὰ ἀρχίσῃ τὴν διαδρομὴν αὐτοῦ, ἀντιδρῶν ἀρχικῶς μὲν μὲ τὸ A καὶ κατόπιν ὡς AKατ μὲ τὸ B. Ἐπειδὴ αἱ ἀντιδράσεις (2) καὶ (3) εἶναι ταχύτεραι τῆς ἀντιδράσεως (1), ἡ προσθήκη τοῦ καταλύτου προκαλεῖ σχηματισμὸν περισσοτέρων μορίων AB εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου, χωρὶς οὗτος νὰ ἐμφανίζεται εἰς τὰ τελικὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως.

Ἐκ τῶν δοθέντων τύπων τῆς καταλύσεως δι' ἐνδιαμέσων προϊόντων θὰ παραγάγωμεν, ὅτι ἡ ἐπιτάχυνσις τῆς ἀντιδράσεως διὰ τῆς προσθήκης τοῦ καταλύτου εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν προστεθεῖσαν ποσότητα αὐτοῦ. Ἐὰν παραστήσωμεν διὰ τοῦ k′, k″, k‴ τὰς σταθερὰς τῶν ταχυτήτων τῶν ἀντιδράσεων (1) (2) καὶ (3) θὰ ἔχωμεν, τὰς ἑξῆς ἐξισώσεις:

1) $\tau_1 = k' \; [A] \; [B]$

2) $\tau_2 = k'' \; [A] \; [Kατ.]$

3) $\tau_3 = k''' \; [A\,Kατ.] \; [B]$

ἔνθα τὰ ἐντὸς τῶν παρενθέσεων σύμβολα παριστῶσι τὰς συγκεντρώσεις. Μετὰ πάροδον χρονικοῦ τινος διαστήματος ἡ συγκέντρωσις τῆς ἐνδιαμέσου ἀσταθοῦς ἑνώσεως τοῦ καταλύτου γίνεται σταθερά, διότι ὁ ἀριθμὸς τῶν εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου συντιθεμένων μορίων ἐξισοῦται πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀποσυντιθεμένων. Οὕτω ἡ ταχύτης τ_2 γίνεται ἴση πρὸς τὴν ταχύτητα τ_3. Ἐπὶ πλέον πρέπει νὰ εἰσαγάγωμεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν τῆς καταλυτικῆς ἀντιδράσεως, τὴν ὁλικῶς ἐν τῷ μίγματι ὑπάρχουσαν ποσότητα τοῦ καταλύτου, δηλαδὴ τὴν ἐλευθέραν καὶ τὴν ὡς AKατ δεσμευμένην. Παριστῶντες αὐτὴν διὰ τοῦ συμβόλου $(Kατ)_\pi$, ὁπότε θὰ ἰσχύῃ $(Kατ.)_\pi = (Kατ.) + (A\,Kατ.)$ θὰ ἔχωμεν διὰ τὴν συγκέντρωσιν τῆς ἐνδιαμέσου ἑνώσεως AKατ:

$$[A\,Kατ] = \frac{k''\,[A]\,[Kατ]_\pi}{k'''[B] + k''\,[A]} \tag{127}$$

καὶ διὰ τὴν ταχύτητα τῆς ἐνδιαφερούσης ἀντιδράσεως (3)

$$\tau_3 = \frac{k''.\,k'''\,[A]\,[B]\,[Kατ.]_\pi}{k'''\,[B] + k''\,[A]} \tag{128}$$

Ἡ ἐξίσωσις λέγει, ὅτι ἡ ταχύτης μιᾶς ἀντιδράσεως, ἥτις ἐπιταχύνεται καταλυτικῶς κατὰ τὸν περιγραφέντα μηχανισμὸν τῶν ἐνδιαμέσων βαθμίδων, εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ προστεθέντος καταλύτου. Τὸν κανόνα τοῦτον δυνάμεθα ἀντιστρόφως νὰ χρησιμοποιήσωμεν πρὸς ἀνίχνευσιν τοῦ μηχανισμοῦ τῆς καταλυτικῆς δράσεως οὐσίας τινός.

Ἐκ τῶν σχετικῶς σπανίων ἀντιδράσεων, αἵτινες εἶναι τόσον ἁπλαῖ, ὥστε νὰ βαίνουσι κατὰ τὸν ἀναφερθέντα τρόπον, ἀναφέρομεν τὴν ἕνωσιν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀζώτου μετὰ τοῦ χλωρίου πρὸς σχηματισμὸν νιτροζυλοχλωριδίου κατὰ τὸν τύπον:

$$2\ NO + Cl_2 \rightarrow 2\ NOCl_2$$

Ἡ ἀντίδρασις ἐπιταχύνεται διὰ τῆς παρουσίας βρωμίου δεικνύουσα τὴν ἑξῆς ἐξάρτησιν ἀπὸ τὰς συγκεντρώσεις:

$$\frac{d\,[NOCl_2]}{dt} = k_1\,[NO]^2\,[Cl_2] + k_3 \frac{k_2}{k'_2}\,[NO]^2[Cl_2][Br_2] \qquad (129)$$

Κατ᾽ ἀκολουθίαν αἱ βαθμίδες τῶν ἐνδιαμέσων ἀντιδράσεων θὰ εἶναι:

1) $2\ NO + Cl_2 \xrightarrow{k_1} 2\ NOCl_2$ Ἀντίδρασις ἄνευ καταλύτου

2) $2\ NO + Br_2 \underset{k'_2}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} 2\ NOBr$ Ἀντίδρασις μετὰ καταλύτου

3) $2\ NOBr + Cl_2 \xrightarrow{k_3} 2\ NOCl + Br_2$

Ὁ τύπος (129) προκύπτει ἐκ τοῦ γενικοῦ τύπου (128), ἐὰν ληφθῇ ὑπ᾽ ὄψιν, ὅτι παραλλήλως πρὸς τὴν καταλυομένην ἀντίδρασιν βαίνει καὶ ἡ ἄνευ καταλύσεως καὶ ὅτι, εἰς τὴν θεωρουμένην περίπτωσιν, τὸ $k_3\ [Cl_2]$ εἶναι πολὺ μικρότερον τοῦ K'_2.

Ἕτερος τρόπος δράσεως καταλύτου συνίσταται εἰς τὴν μετάδοσιν ἐνεργείας εἰς τὸ ἀντιδρῶν μόριον, ὅπερ οὕτω ἐνεργοποιούμενον ἀντιδρᾷ ταχύτερον. Τοιούτου εἴδους κατάλυσις παρετηρήθη ὑπὸ τοῦ Hinshelwood κατὰ τὴν θερμικὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ διμεθυλικοῦ αἰθέρος, ἥτις βαίνει κατὰ τὸν νόμον τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων. Διὰ προσθήκης ἀερίου ὑδρογόνου ἡ ταχύτης τῆς ἀποσυνθέσεως αὐτοῦ αὐξάνει αἰσθητῶς. Ἡ δρᾶσις τοῦ ὑδρογόνου συνίσταται εἰς τὴν διὰ κρούσεων μετάδοσιν ἐνεργείας εἰς τὰ μόρια τοῦ μεθυλικοῦ αἰθέρος οὕτως, ὥστε ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐνεργῶν μορίων αὐξάνει καί, συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (123), ἡ ταχύτης ἀποσυνθέσεως γίνεται μεγαλυτέρα. Παρομοία δρᾶσις τοῦ ὑδρογόνου παρετηρήθη κατὰ τὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ NOCl, ἥτις εἶναι ἐπίσης μία ἀντίδρασις πρώτης τάξεως. Καὶ ἄλλα ἀδρανῆ ἀέρια, ὡς τὸ

He καὶ τὸ N_2, ἐπιδρῶσι καταλυτικῶς εἴς τινας ἀντιδράσεις, ἡ δρᾶσις ὅμως αὐτῶν εἶναι μικροτέρα τῆς τοῦ ὑδρογόνου καὶ τοῦτο πιθανῶς ὀφείλεται εἰς ὅτι τὸ ὑδρογόνον, ὡς ἔχον μικρὰν μᾶζαν, κινεῖται μετὰ μεγάλης ταχύτητος καὶ συνεπῶς ὁ ἀριθμὸς τῶν κατὰ δευτερόλεπτον συγκρούσεων αὐτοῦ μετὰ τῶν μορίων τοῦ μεθυλικοῦ αἰθέρος εἶναι μεγάλος.

Ἑτέρα κατηγορία καταλυτικοῦ μηχανισμοῦ, καθ᾽ ἣν ἴχνη μόνον τοῦ καταλύτου ἐπαρκοῦσι ἵνα ἐπιφέρωσι χημικὰς ἀλλοιώσεις μεγάλων ποσοτήτων, εἶναι καὶ αἱ διὰ τοῦ καταλύτου δημιουργούμεναι ἁλυσιδωταὶ ἀντιδράσεις.

Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν ὑπάγονται καὶ αἱ περιπτώσεις ἐπιταχύνσεως ἀντιδράσεως δι᾽ ἰχνῶν ὕδατος. Διὰ πολλὰς ἀντιδράσεις παρετηρήθη, ὅτι αὗται καταστέλλονται τελείως, ὅταν αἱ οὐσίαι προηγουμένως ὑποβληθῶσι εἰς ἐντατικὴν ξήρανσιν. Μῖγμα ὑδρογόνου καὶ χλωρίου ἀντιδρᾷ ὡς γνωστὸν τῇ ἐπιδράσει φωτὸς πρὸς σχηματισμὸν ὑδροχλωρίου. Ἐὰν ὅμως τὰ ἀέρια ξηρανθῶσι διὰ πεντοξειδίου τοῦ φωσφόρου ἢ δι᾽ ὑγροῦ ἀέρος, μέχρις ὅτου ἡ πίεσις τῶν ὑδρατμῶν γίνῃ μικροτέρα τῶν 10^{-5} mm, τότε δὲν ἐπέρχεται ἕνωσις αὐτῶν.

Ἡ ἀναγκαία παρουσία τοῦ ὕδατος δύναται νὰ ἑρμηνευθῇ διὰ τοῦ κάτωθι τύπου ἁλυσιδωτῆς ἀντιδράσεως:

1) $Cl_2 + \text{Φῶς} \rightarrow 2\ Cl$
2) $Cl + H_2O \rightarrow HCl + OH$
3) $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$
4) $Cl_2 + H \rightarrow HCl + Cl$
5) $H_2 + Cl \rightarrow H\,Cl + H$

καὶ οὕτω καθ᾽ ἑξῆς.

Ἐκ τῆς σειρᾶς τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν ἐμφαίνεται, ὅτι ἡ παρουσία τοῦ ὕδατος ἐδημιούργησε συνθήκας εὐνοούσας τὴν ἐμφάνισιν ἀτόμων ὑδρογόνου, ἅτινα συμφώνως μὲ τὰς βαθμίδας 4) καὶ 5) σχηματίζουν ἁλυσιδωτὴν ἀντίδρασιν τῆς ὁποίας τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι ὁ συνεχὴς σχηματισμὸς ὑδροχλωρίου.

Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν ὑπάγεται καὶ ἡ ἐπίδρασις μικρῶν ποσοτήτων ὕδατος ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἑνώσεως τῆς ἀμμωνίας καὶ τοῦ ὑδροχλωρίου πρὸς χλωριοῦχον ἀμμώνιον, ἅτινα ἐν τελείως ξηρᾷ καταστάσει δὲν ἀντιδρῶσι.

Ὁ κάτωθι πίναξ περιέχει ἀριθμόν τινα χημικῶν ἀντιδράσεων, ἐχουσῶν ἀνάγκην ὕδατος ἵνα λάβωσι χώραν μετ᾽ αἰσθητῆς ταχύτητος.

Πίναξ 12.

Ἀντιδράσεις καταλυόμεναι διὰ παρουσίας ἰχνῶν ὕδατος.

Μεταξὺ ἀερίων.	$H_2 + Cl_2$; $2N + O_2$; $(CN) + O_2$; $NH_3 + HCl$
Μεταξὺ στερεᾶς καὶ ἀερίου φάσεως	$Na + Cl$; $Na + O_2$; $K + O_2$; $Al + HCl$ $CaCO_3 + HCl$; $CaO + CO_2$

Ἕτερος τρόπος καταλύσεως, ῥιζικῶς διάφορος τῶν μέχρι τοῦδε ἀναφερθέντων, συνίσταται εἰς τὴν ἱκανότητα τοῦ καταλύτου νὰ σταθεροποιῇ τὰ προϊόντα τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, παρεμποδίζων τὸν ἐπανασχηματισμὸν τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν. Παρετηρήθη π. χ., ὅτι ἡ ταχύτης τοῦ σχηματισμοῦ μορίων ὑδρογόνου ἐξ ἀτομικοῦ ὑδρογόνου, μορίων ἀζώτου ἐξ ἀτομικοῦ ἀζώτου καὶ τῶν μορίων τῶν ἀλογόνων ἐκ τῶν ἀτόμων αὐτῶν, ἐπιταχύνεται διὰ τῆς παρουσίας ἀδρανῶν ἀερίων, ὡς He, Ar, κ. τ. λ. Ἡ δρᾶσις τῶν προστιθεμένων ἀερίων συνίσταται εἰς τὴν ἀπαγωγὴν τῆς ἐνεργείας, ἥτις ἐλευθεροῦται κατὰ τὴν ἕνωσιν τῶν ἐλευθέρων ἀτόμων καὶ ἥτις ἄλλως θὰ ἦτο ἱκανὴ νὰ ἀποσυνθέσῃ τὸ μόριον ἐκ νέου εἰς τὰ ἄτομά του. Μὲ ἄλλους λόγους ἡ ἀντίδρασις:

$$Br + Br \longrightarrow Br_2$$

ἵνα πραγματοποιηθῇ πρέπει νὰ λάβῃ χώραν ὡς ἑξῆς:

$$Br + Br + He \longrightarrow Br_2 + He^*$$

δηλαδὴ ὡς τριμοριακὴ ἀντίδρασις, καθ' ἣν τὸ He ἐξέρχεται ὡς He* δηλ. μετὰ μεγάλου ποσοῦ κινητικῆς ἐνεργείας.

Ἡ δοθεῖσα ἑρμηνεία διὰ τὴν δρᾶσιν τοῦ καταλύτου εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἐπιβεβαιοῦται πειραματικῶς καὶ θεωρητικῶς. Ἡ θεωρητικὴ ἐπιβεβαίωσις συνίσταται εἰς τὴν ἀπόδειξιν, ὅτι δύο συγκρουόμενα ἄτομα μὴ ἔχοντα τὴν εὐκαιρίαν νὰ δώσωσι εἰς τρίτον ἄτομον τὴν ἐμφανιζομένην θερμότητα ἀποχωρίζονται πάραυτα μετὰ τῆς αὐτῆς ἐνεργείας. Ἡ σύγκρουσίς των εἶναι ἐλαστική. Ἐπὶ πλέον ἐξακριβοῦται, ὅτι ἡ ἀποτελεσματικότης τοῦ σταθεροποιητοῦ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἱκανότητος τοῦ καταλύτου νὰ δεχθῇ τὴν ἐλευθερουμένην ἐνέργειαν καὶ ὅτι ἡ ἱκανότης αὕτη εἶναι τόσον μεγαλυτέρα ὅσον μαλακώτερον τὸ μόριον τοῦ καταλύτου [1]).

Εἶναι προφανές, ὅτι ὁ τρόπος αὐτὸς τῆς καταλύσεως θὰ εἶναι λίαν συνήθης εἰς τὰς ἑτερογενεῖς καταλύσεις, ἀφοῦ καὶ τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου δύνανται νὰ χρησιμεύσουν ὡς δέκται τῆς ἐλευθερουμένης ἐνεργείας.

---

[1]) Ἰδὲ περὶ πολώσεως εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς ἀτομικῆς θεωρίας.

Νῦν θὰ ἀσχοληθῶμεν ἐν ὀλίγοις μὲ τὴν ἀρνητικὴν κατάλυσιν καὶ τὴν καταστολὴν τῆς καταλυτικῆς ἱκανότητος οὐσίας τινὸς διὰ δηλητηριάσεως τοῦ καταλύτου.

Ἡ συνηθεστέρα μορφὴ τῆς ἀρνητικῆς καταλύσεως συνίσταται εἰς τὴν διακοπὴν ἁλυσιδωτῆς ἀντιδράσεως, διὰ δημιουργίας ἄλλης ἀντιδράσεως, δι' ἧς παροχετεύονται τὰ προϊόντα τὰ προκαλοῦντα τὴν ἁλυσιδωτὴν ἀντίδρασιν. Κλασσικὸν παράδειγμα ἀρνητικῆς καταλύσεως εἶναι ἡ κατασταλτικὴ ἐπίδρασις τοῦ ὀξυγόνου ἐπὶ τῆς ἑνώσεως τοῦ χλωρίου καὶ ὑδρογόνου πρὸς ὑδροχλώριον. Τὰ μόρια τοῦ ὀξυγόνου δεσμεύουσι ἐμφανισθέντα ἄτομα τοῦ ὑδρογόνου (βλέπ. σελ. 135) ὑπὸ σχηματισμὸν ὕδατος καὶ διακόπτουσι οὕτω τὴν ἅλυσιν, ἥτις προκαλεῖ τὸν σχηματισμὸν ὑδροχλωρίου.

Ἡ δρᾶσις τοῦ ἀρνητικοῦ καταλύτου συνίσταται εἰς πολλὰς περιπτώσεις εἰς τὴν δέσμευσιν ἢ καταστροφὴν θετικοῦ καταλύτου, οὕτως ὥστε συνολικῶς νὰ ἐπέρχεται ἐπιβράδυνσις τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως. Ἡ ὀξύδωσις τῶν ἰόντων τοῦ ὑποθειώδους ὀξέως δι' ἀτμοσφαιρικοῦ ὀξυγόνου κατὰ τὸν τύπον:

$$2SO_3'' + O_2 \longrightarrow 2SO_4''$$

ἐπιταχύνεται διὰ τῆς παρουσίας ἰχνῶν μόνον ἰόντων χαλκοῦ. Εὑρέθη, ὅτι ποσότης ἴση πρὸς 10^{-8} τοῦ γραμμομορίου χαλκοῦ εἶναι ἱκανὴ νὰ ἐπιταχύνῃ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν κατὰ 30 %. Διὰ προσθήκης οὐσιῶν περιεχουσῶν ὑδροξυλικὰς ὁμάδας καὶ ἐν γένει οὐσιῶν ἱκανῶν νὰ δεσμεύσωσιν τὰ ἰόντα τοῦ χαλκοῦ ὑπὸ μορφὴν συμπλόκων ἁλάτων, ὅπως ὁ μαννίτης, τὰ ἅλατα τοῦ κασσιτέρου, τὸ σιδηροκυανιοῦχον κάλι κ.τ.λ., ἐπιβραδύνεται αἰσθητῶς ἡ ὀξύδωσις.

Ἐκτὸς τῶν δύο ἀναφερθεισῶν περιπτώσεων ἀρνητικῆς καταλύσεως τῶν ὁποίων ὁ μηχανισμὸς ἐξηγεῖται, εἴτε διὰ διακοπῆς ἁλύσεων, εἴτε διὰ δεσμεύσεως συστατικοῦ τινὸς δρῶντος ὡς θετικοῦ καταλύτου, ὑπάρχουσι καὶ ἄλλαι πολλαὶ ἀντιδράσεις ἐπιβραδυνόμεναι διὰ τῆς παρουσίας ἀρνητικῶν καταλυτῶν, τῶν ὁποίων ὅμως ὁ μηχανισμὸς δὲν ἔχει εἰσέτι διαλευκανθῇ. Ἡ αὐτοξύδωσις π. χ. τῶν ἀλδεϋδῶν ἢ ἄλλων ἀκορέστων ὀργανικῶν ἑνώσεων διὰ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος καταστέλλεται πλήρως ὑπὸ φαινολῶν, διὰ τὴν δρᾶσιν τῶν ὁποίων ἐπροτάθησαν πολλοὶ μηχανισμοί, οἵτινες ὅμως δὲν ἱκανοποιοῦσι πλήρως.

§ 14. Περὶ ἑτερογενῶν ἀντιδράσεων καὶ ἑτερογενοῦς καταλύσεως.

Ὀνομάζομεν ἑτερογενεῖς ἀντιδράσεις τὰς λαμβανούσας χώραν μεταξὺ δύο τοὐλάχιστον ἑτερογενῶν φάσεων, δηλαδὴ μεταξὺ δύο στερεῶν ἢ μιᾶς στερεᾶς καὶ μιᾶς ὑγρᾶς ἢ μιᾶς ὑγρᾶς καὶ μιᾶς ἀερίου ἢ καὶ μεταξὺ ἀερίου καὶ στερεᾶς φάσεως.

Οἱ νόμοι οἱ διέποντες τὴν ταχύτητα τῶν ἑτερογενῶν ἀντιδράσεων εἶναι πολυπλοκώτεροι τῶν μέχρι τοῦδε πραγματευθέντων ὁμογενῶν ἀντιδράσεων, διότι, λόγῳ τῶν περισσοτέρων φάσεων, νέοι συντελεσταὶ ἐπηρεάζουσι τὴν ταχύτητα, μεθ' ἧς αὗται χωροῦσι.

Ἐὰν θεωρήσωμεν ἀντίδρασιν μεταξὺ ἀερίου καὶ στερεᾶς τινος ἐπιφανείας, καθ' ἣν ὁ τόπος τῆς χημικῆς δράσεως εἶναι ἡ ἐπιφάνεια τοῦ στερεοῦ, παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ ταχύτης αὐτῆς θὰ ἐξαρτηθῇ, ἐκτὸς ἀπὸ τὴν ταχύτητα τῆς χημικῆς ἑνώσεως τοῦ ἀερίου μετὰ τοῦ στερεοῦ καὶ ἀπὸ τὴν ταχύτητα, μεθ' ἧς τὰ ἀέρια μόρια φθάνουσι τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ στερεοῦ, τουτέστιν τὸν τόπον τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, ὡς καὶ ἀπὸ τὴν ταχύτητα μεθ' ἧς τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως ἀπομακρύνονται ἐξ αὐτῆς.

Ὅπως εἰς τὰς ὁμογενεῖς ἀντιδράσεις, οὕτω καὶ εἰς τὰς ἑτερογενεῖς ἡ συνολικὴ ταχύτης ὁρίζεται ὑπὸ τῆς βραδυτέρας ἀντιδράσεως. Συνεπῶς προκύπτουν οὕτω δύο ῥιζικῶς διάφοροι τύποι ἑτερογενῶν ἀντιδράσεων. Ἡ ταχύτης τοῦ ἑνὸς τύπου ὁρίζεται ὑπὸ τῆς ταχύτητος τῆς διαχύσεως τῶν ἀερίων πρὸς τὸν τόπον τῆς χημικῆς δράσεως, ἥτις λαμβάνει χώραν στιγμιαίως. Ἡ ταχύτης τοῦ δευτέρου τύπου ῥυθμίζεται ὑπὸ τῆς ταχύτητος τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία εἶναι πολὺ μικροτέρα τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς μεταφέρονται αἱ ἀντιδρῶσαι οὐσίαι εἰς τὴν ἐπιφάνειαν.

Τὰς ἀντιδράσεις τοῦ πρώτου τύπου θὰ ὀνομάσωμεν ἀντιδράσεις ὁριακῶν ἐπιφανειῶν, διότι ἡ χημικὴ δρᾶσις, γενομένη μετὰ μεγάλης ταχύτητος, καταναλίσκει τὰ ἀέρια μόρια, ἅτινα οὕτω δὲν ἔχουσι τὸν ἀπαιτούμενον χρόνον νὰ εἰσχωρήσωσι εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς στερεᾶς ἢ ὑγρᾶς φάσεως καὶ συνεπῶς ἡ ἀντίδρασις γίνεται πράγματι ἐπὶ τῶν ἐξωτάτων στοιβάδων τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος ἢ τῆς πρώτης μοριακῆς στοιβάδος τῆς ὑγρᾶς ἐπιφανείας.

Ἵνα ὑπολογίσωμεν τὴν ταχύτητα τῶν ἀντιδράσεων ὁριακῶν ἐπιφανειῶν πρέπει νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ταχύτητα τῆς διαχύσεως τοῦ ἑνὸς τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν. Ἡ ταχύτης τῆς διαχύσεως οὐσίας τινὸς ἐξαρτᾶται, κατὰ τὸν νόμον τοῦ Fick (1855), ὅστις καὶ θεωρητικῶς δύναται νὰ παραχθῇ ὡς συνέπεια τῆς ὠσμωτικῆς πιέσεως, ἀπὸ τὰς τοπικὰς διαφορὰς τῶν συγκεντρώσεων, κατὰ τὸν ἑξῆς τρόπον:

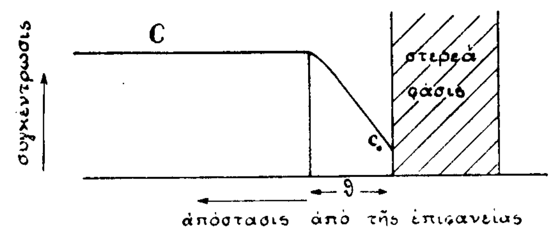
$$\frac{dn}{dt} = -Dq\frac{dc}{dx} \qquad (130)$$

Ἡ ἐξίσωσις λέγει, ὅτι ἡ εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου διὰ διαχύσεως

μεταφερομένη ποσότης τῆς οὐσίας dn ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θεωρουμένης τομῆς q, ἐκ τῆς κατὰ ἑκατοστὸν διαφορᾶς τῆς συγκεντρώσεως $\frac{dc}{dx}$ καὶ ἐξ ἑνὸς συντελεστοῦ διαχύσεως D, χαρακτηρίζοντος τὴν διαχεομένην οὐσίαν.

Ἵνα ἐφαρμόσωμεν τὸν νόμον τοῦ Fick εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀντιδράσεων ὁριακῶν ἐπιφανειῶν πρέπει νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν, ὅτι ἡ διάχυσις τῶν μορίων πρὸς τὴν στερεὰν φάσιν λαμβάνει χώραν διὰ μέσου μιᾶς στοιβάδος πάχους θ, ἥτις δὲν δύναται νὰ ἀπομακρυνθῇ ὁσονδήποτε ἰσχυρὰν ἀνάδευσιν τοῦ μίγματος καὶ ἐὰν ἐπιφέρωμεν. Τοῦτο ἀναφέρομεν, διότι δυνατὸν νὰ φαντασθῇ τις, ὅτι δι' ἰσχυρᾶς ἀναδεύσεως θὰ ἠδύνατο νὰ ἐξαφανίσῃ ὅλας τὰς ἐκ τῆς ἀντιδράσεως προκαλουμένας διαφορὰς συγκεντρώσεων. Ἐδείχθη ὅμως, ὅτι μὲ τὰ πειραματικὰ μέσα ἀναδεύσεως, ἅτινα διαθέτομεν σήμερον, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἀπομακρύνωμεν περίβλημά τι περὶ τὴν ἄμεσον ἐπιφάνειαν τῆς στερεᾶς φάσεως. Θὰ ὀνομάσωμεν αὐτὴν προσηρτημένην στοιβάδα.

Διὰ τῆς στοιβάδος αὐτῆς πρέπει νὰ διέλθῃ διὰ διαχύσεως ἡ οὐσία, ἵνα φθάσῃ εἰς τὸ στερεὸν σῶμα πρὸς ἀντίδρασιν. Ἡ κατανομὴ τῶν συγκεντρώσεων εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀντιδράσεων ὁριακῶν ἐπιφανειῶν ἐμφαίνεται σχηματικῶς ἐκ τοῦ σχημ. (27). Εἰς μεγάλην ἀπόστασιν ἀπὸ τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ, ἐπὶ τῆς ὁποίας γίνεται ἡ χημικὴ ἕνωσις, ἡ συγκέντρωσις εἶναι, λόγῳ τῆς ἀνεδεύσεως, σταθερὰ ἔχουσα τὴν τιμὴν C, ἐνῷ ἀκριβῶς ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ ἡ συγκέντρωσις εἶναι μικροτέρα καὶ ἴση πρὸς C_o. Τὰς δύο αὐτὰς συγκεντώσεις C καὶ C_o χωρίζει ἡ στοιβὰς θ διὰ μέσου τῆς ὁποίας ἡ συγκέντρωσις ἀλλοιοῦται βαθμιαίως ἀπὸ τῆς τιμῆς C_o πρὸς τὴν τιμὴν C. Συνεπῶς πρέπει εἰς τὴν ἐξίσωσιν (130) νὰ θέσωμεν ἀντὶ τοῦ συντελεστοῦ $\frac{dc}{dx}$ τὸν συντελεστὴν $\frac{C - C_o}{\theta}$ ὡς τὴν τοπικὴν διαφορὰν συγκεντρώσεως τὴν ὑποκινοῦσαν τὴν διάχυσιν.



Σχ. 27.

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως θὰ ἰσοῦται συνεπῶς πρός:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{D \cdot O}{\upsilon} \cdot \frac{C - C_o}{\theta} \qquad (131)$$

ἔνθα O παριστᾷ τὸ μέγεθος τῆς προσβαλλομένης στερεᾶς ἐπιφανείας, D τὸν συντελεστὴν διαχύσεως τῆς οὐσίας καὶ υ τὸν ὄγκον. Ἐπειδὴ ἡ συγκέντρωσις C_0 εἶναι πολὺ μικρὰ ἔναντι τῆς συγκεντρώσεως C δυνάμεθα νὰ παραμελήσωμεν αὐτήν, οὕτως ὥστε ἡ ἐξίσωσις (131) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{D\cdot O}{\upsilon\,\vartheta}\cdot c$$

δηλ. ἔχει τὴν μορφὴν μονομοριακῆς ἀντιδράσεως τῆς ὁποίας ἡ σταθερὰ k_1 ἔχει τὴν τιμὴν $\frac{D\cdot O}{\upsilon\,\vartheta}$.

Πράγματι, τὸ πείραμα διδάσκει, ὅτι αἱ ταχύτητες πλείστων ἀντιδράσεων μεταξὺ στερεᾶς καὶ ὑγρᾶς φάσεως ἐξαρτῶνται κατὰ τοιοῦτον τρόπον ἐκ τῆς συγκεντρώσεως, ὡς ἐὰν ἐπρόκειτο περὶ μονομοριακῶν ἀντιδράσεων. Ἡ διάλυσις ἁλάτων εἰς ὕδωρ π. χ. χωρεῖ κατὰ τὸ ἀναφερθὲν πρότυπον τῶν ἀντιδράσεων ὁριακῶν ἐπιφανειῶν. Ἐπίσης ἡ διάλυσις στερεῶν ὀξειδίων ἢ ἀνθρακικῶν ἁλάτων εἰς ἀραιὰ διαλύματα ὀξέων, κατὰ τὸν τύπον:

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Ὡς δεύτερον κριτήριον ἀνιχνεύσεως τοῦ τύπου αὐτοῦ ἑτερογενῶν ἀντιδράσεων δύναται νὰ χρησιμεύσῃ ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τῆς ταχύτητος αὐτῶν. Ἀφοῦ ἡ ὁλικὴ ταχύτης τῶν ἀντιδράσεων τῶν ὁριακῶν ἐπιφανειῶν ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τοῦ συντελεστοῦ τῆς ταχύτητος διαχύσεως, ἡ μεταβολὴ τῆς ταχύτητος αὐτῆς, μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας, πρέπει νὰ ἰσοῦται μὲ τὸν θερμικὸν συντελεστὴν τοῦ D, ἤτοι μὲ $\frac{dD}{dT}$. Ὁ συντελεστὴς D αὐξάνεται μόνον κατὰ 3% περίπου, δι᾽ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ ἕνα βαθμόν, καὶ ἡ τιμὴ αὐτὴ συμπίπτει μὲ τὴν τιμὴν τοῦ θερμικοῦ συντελεστοῦ τῶν ταχυτήτων τῶν ἀντιδράσεων τοῦ τύπου αὐτοῦ.

Ὁ δεύτερος τύπος τῶν ἑτερογενῶν ἀντιδράσεων χαρακτηρίζεται ὑπὸ μικρᾶς ταχύτητος τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν ταχύτητα τῆς διαχύσεως τῶν οὐσιῶν πρὸς τὸν τόπον τῆς χημικῆς ἀλλοιώσεως. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτάς, ἐπειδὴ αἱ οὐσίαι ἔχουσι εἰς τὴν διάθεσίν των ἀρκετὸν χρόνον πρὸς ἐξίσωσιν τῶν συγκεντρώσεών των διὰ διαχύσεως, αἱ ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν εἰς μίαν καὶ μόνην φάσιν καὶ ἀκολουθοῦσι συνεπῶς τοὺς νόμους τῶν ὁμογενῶν ἀντιδράσεων.

Περὶ ἑτερογενοῦς καταλύσεως.

Ἡ ἑτερογενὴς κατάλυσις, συνισταμένη εἰς τὴν καταλυτικὴν δρᾶσιν στερεῶν κυρίως ἐπιφανειῶν, περιέπεσεν πολὺ ἐνωρὶς εἰς τὴν ἀντίληψιν

τῶν Χημικῶν καὶ συνεδέθη ἤδη ὑπὸ τοῦ Döbereiner μὲ τὴν ἰδέαν μιᾶς συμπυκνώσεως τῶν ἀντιδρώντων ἀερίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ καταλύτου. Τὰ ἐν συμπυκνώσει ἀέρια ἀντιδρῶσι ταχύτερον, συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν (βλ. σελ. 116). Ὁ μηχανισμὸς τῆς αὐξήσεως τῆς συγκεντρώσεως ἀερίου τινὸς ἐπὶ τῆς στερεᾶς ἐπιφανείας εἶναι περίπου ὁ ἑξῆς:

Ἐπὶ τῶν ἐπιφανειῶν στερεῶν σωμάτων ὑπάρχουσι ἐλεύθεραι μονάδες (χημικῆς) συγγενείας, αἵτινες ἔχουσι τὴν ἱκανότητα νὰ συγκρατῶσι ἀέρια εἰς μεγάλας ποσότητας. Ἡ κατάστασις τοῦ προσροφηθέντος ἀερίου δύναται νὰ θεωρηθῇ καὶ ὡς κατάστασις μεγάλης συμπυκνώσεως αὐτοῦ, ὥστε καὶ ἡ πιθανότης συγκρούσεως δύο ἑτερογενῶν μορίων π.χ. N_2 καὶ H_2 ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ νὰ εἶναι πολὺ μεγαλυτέρα τῆς πιθανότητος συγκρούσεως αὐτῶν εἰς τὴν ἀέριον φάσιν. Κατ᾽ ἀκολουθίαν ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως τῶν προσροφημένων ἀερίων θὰ εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως αὐτῶν ἐν ἐλευθέρᾳ καταστάσει.

Ἡ ἁπλῆ αὕτη ἑρμηνεία τῆς καταλυτικῆς δράσεως στερεῶν ἐπιφανειῶν δὲν ἀρκεῖ ὅμως νὰ ἐξηγήσῃ τὰς πολυπλόκους μορφὰς τῆς ἑτερογενοῦς καταλύσεως. Εἰς πολλὰς περιπτώσεις αἱ παρατηρούμεναι ἐπιταχύνσεις εἶναι πολὺ μεγαλύτεραι τῶν ὅσων θὰ ἐπερίμενέ τις ἐκ τῆς αὐξήσεως τῆς δρώσης μάζης διὰ τῆς προσροφήσεως. Ἐπὶ πλέον ἡ παραδοχὴ αὕτη δὲν ἑρμηνεύει τὴν εἰδικὴν δρᾶσιν ὡρισμένων ἐπιφανειῶν. Ἀτμοὶ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης π. χ. διερχόμενοι εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ὑπεράνω ῥινισμάτων χαλκοῦ, διασπῶνται εἰς ὑδρογόνον καὶ ἀκεταλδεΐδην:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[Cu]{} CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{-H} + H_2$$

ἐνῷ ῥινίσματα ἀργυλλίου δίδουσι εἰς τὴν διάσπασιν ἄλλην κατεύθυνσιν, καὶ δὴ ἀφυδατοῦσι τὸ μόριον τῆς ἀλκοόλης ὑπὸ σχηματισμὸν αἰθυλενίου:

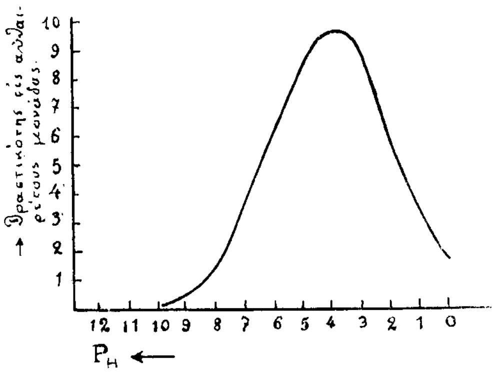
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[Al]{} C_2H_4 + H_2O.$$

Ἡ ἀποσύνθεσις τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέως ἀποτελεῖ ἕτερον παράδειγμα τῆς εἰδικῆς δράσεως διαφόρων καταλυτῶν:

$$\alpha)\ H\ COOH \longrightarrow CO + H_2O$$
$$\beta)\ H\ COOH \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Πρωτίστως οἱ βιολογικοὶ καταλύται οἱ ὀνομαζόμενοι ἔνζυμα, οἵτινες πιθανῶς ἀνήκουσι εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ἑτερογενῶν καταλυτῶν, δεικνύουσι λίαν ἐκπεφρασμένον τὸ φαινόμενον τῆς εἰδικῆς δράσεως. Δι᾽ ἐκλογῆς διαφόρων ἐνζύμων δύναταί τις, ἀναχωρῶν ἐκ τῆς αὐτῆς οὐσίας, νὰ καταλήξῃ εἰς ῥιζικῶς διάφορα προϊόντα. Ὄχι μόνον δὲ τοῦτο, ἀλλὰ καὶ ἡ δρᾶσις ἑνὸς καὶ τοῦ αὐτοῦ ἐνζύμου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ p_H τοῦ διαλύματος εἰς τὸ ὁποῖον λαμβάνει χώραν ἡ χημικὴ ἀντίδρασις.

Διὰ τὴν ἰμβερτάσην, λόγου χάριν, τοὐτέστιν τὸ ἔνζυμον, ὅπερ προκαλεῖ τὴν ἰμβερτοποίησιν τοῦ καλαμοζαχάρου ἰσχύει ἡ εἰς τὸ σχ. (28) παρισταμένη ἐξάρτησις τῆς δραστικότητος αὐτῆς ἀπὸ τὸ p_H τοῦ διαλύματος. Ἡ ἀποτελεσματικότης τοῦ φυράματος εἶναι σχεδὸν μηδὲν διὰ διαλύματα τῶν ὁποίων τὸ p_H ἰσοῦται πρὸς 9, ἀνέρχεται ὅμως μέχρις ἑνὸς μεγίστου διὰ $p_H = 4{,}5$, ἵνα ἐλαττωθῇ καὶ πάλιν ὅταν τὸ διάλυμα γίνῃ πολὺ ὄξυνον ($p_H < 4$).



Σχ. 28.

Τὸ μέγιστον τῆς δράσεως τοῦ ἐνζύμου δὲν εἶναι τὸ αὐτὸ δι' ὅλας τὰς ὑπ' αὐτοῦ ἐπιταχυνομένας ἀντιδράσεις, ὡς δεικνύει ὁ πίναξ 12β ὅστις ἀναφέρεται εἰς τὴν διάσπασιν τῶν διπεπτιδῶν ὑπὸ τῆς ζύμης:

Πίναξ 12β.

Διπεπτίδαι καὶ τριπεπτίδαι	p_H ἀνταποκρινόμενον εἰς τὸ μέγιστον τῆς δράσεως
Γλυκόλιο - l - λευκίνη	8,5
l - λευκίνιο - γλυκίνιο - γλυκίνη	7,26
d - ἀλανύλιο - l - λευκίνη	6,7
d - ἀλανύλιογλυκίνη	6,85
d - l - λευκίνιον - l - ἀσπαραγινικὸν ὀξὺ	6,75

Διατὶ τὸ ἔνζυμον συμπεριφέρεται κατὰ τοιοῦτον τρόπον δὲν θέλομεν ἐξετάσει ἐνταῦθα. Πάντως ἡ ἐμφάνισις ἑνὸς εὐνοϊκοῦ μεγίστου εἰς τὸ p_H ἔχει σχέσιν μὲ τὸν ἀμφολυτικὸν χαρακτῆρα τοῦ φυράματος.

Μία ἐνεργητικὴ ἑρμηνεία τῆς ἐπιταχύνσεως χημικῶν ἀντιδράσεων διὰ στερεῶν ἐπιφανειῶν, αἵτινες ἔχουσι τὴν ἱκανότητα νὰ προσροφῶσι τὰ ἀντιδρῶντα μόρια, εἶναι καὶ ἡ ἀκολούθως ἀναφερομένη, ἥτις δὲν ἐπιχειρεῖ μὲν νὰ εἰσέλθῃ εἰς τὸν κύριον μηχανισμὸν τῆς ἑτερογενοῦς καταλύσεως, ἀλλὰ δύναται ἐνεργητικῶς νὰ περιγράψῃ τὰς ἑτερογενεῖς καταλυτικὰς ἀντιδράσεις:

Ἐὰν παραδεχθῶμεν, ὅτι ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως τῶν προσροφημένων μορίων εἶναι μικροτέρα τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως αὐτῶν ἐν ἐλευθέρᾳ καταστάσει καὶ δὴ κατὰ τὸ ποσὸν τῆς διαφορᾶς τῆς θερμότητος προσροφήσεως τῶν ἐνεργῶν καὶ μὴ ἐνεργῶν μορίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ καταλύτου, τότε προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (123) σημαντικὴ αὔξησις τῆς ταχύτητος τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως· διότι ἐλαττουμένου τοῦ $E + E'$ αὐξάνει τὸ K καὶ δὴ λογαριθμικῶς (Polanyi).

Ὅτι δὲ ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως προσροφημένων μορίων εἶναι μικροτέρα τῆς τῶν ἐλευθέρων μορίων, προκύπτει ἐκ τῆς κάτωθι κυκλικῆς μεταβολῆς, ἥτις περιέχει μίαν μόνον παραδοχήν, ὅτι δηλ. ἡ θερμότης προσροφήσεως τῶν ἐνεργῶν μορίων εἶναι μεγαλυτέρα τῆς τῶν συνήθων:

$$\begin{array}{ccc} & +Q_1 & \\ M & \longrightarrow & [M] \\ +Q_4 \uparrow & & \downarrow -Q_2 \\ M^* & \longleftarrow & [M]^* \\ & -Q_3 & \end{array}$$

Ἐν αὐτῇ σημαίνουν:

M = συνήθη ἀέρια μόρια,

$[M]$ = ἀέρια μόρια προσροφηθέντα ἐπὶ στερεᾶς ἐπιφανείας,

$[M]^*$ = προσροφημένα μόρια ἐν ἐνεργῷ καταστάσει,

M^* = ἀέρια μόρια ἐν ἐνεργῷ καταστάσει.

Αἱ θερμότητες Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 ἀναφέρονται εἰς τὰς ὑπὸ τοῦ βέλους χαρακτηριζομένας μεταβάσεις.

Ἐφαρμόζοντες τὸ πρῶτον ἀξίωμα, ἔχομεν:

$$Q_1 + Q_4 - Q_2 - Q_3 = 0$$

καὶ ἐξ αὐτοῦ

$$Q_2 = Q_4 - (Q_3 - Q_1),$$

ὅπερ λέγει, ὅτι ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως τῶν προσροφημένων μορίων Q_2 εἶναι μικροτέρα τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως τῶν ἀερίων μορίων Q_4 κατὰ τὴν διαφορὰν τῶν θερμοτήτων προσροφήσεως τῶν ἐνεργῶν καὶ μὴ ἐνεργῶν μορίων Q_3 καὶ Q_1.

Ἡ ὑπὸ τοῦ Polanyi ἐπιχειρουμένη θεωρία δὲν πρέπει νὰ ἐννοηθῇ τοιουτοτρόπως, ὥστε νὰ νομισθῇ ὅτι ἡ προσρόφησις συνεπάγεται ἀναγκαίως καὶ ἐνεργοποίησιν τῶν συγκρατουμένων μορίων. Διότι ὑπάρχουσι μὲν παραδείγματα, ἅτινα δεικνύουν, ὅτι τὰ ἐν προσροφήσει μόρια εἶναι ὅλα ἐνεργά, ὅπως τὸ O_2 ἐπὶ λευκοχρύσου, ἄλλαι ὅμως περιπτώσεις καθιστῶσι προφανές, ὅτι τὸ ἐν προσροφήσει μόριον ἀποτελεῖ χημικὴν τρόπον τινα ἕνωσιν μετὰ τοῦ προσροφητικοῦ μέσου, λίαν δυσπρόβλητον εἰς ἐξωτερικὰς χημικὰς ἐπιδράσεις.

Αἱ πολυάριθμοι ὑπὸ τοῦ θέματος τῆς ἑτερογενοῦς καταλύσεως γενόμεναι ἔρευναι ἔδειξαν ὅτι ἡ ἐπιφάνεια τοῦ καταλύτου δὲν εἶναι εἰς ὅλα τὰ σημεῖα αὐτῆς ἐξ ἴσου δραστική, ἀλλ' ὅτι μερικὰ σημεῖα αὐτῆς, κυρίως αἱ τομαὶ τῶν ἐπιπέδων εἶναι τὰ κέντρα τῆς καταλυτικῆς δράσεως.

§ 15. Ἐντροπία καὶ πιθανότης.

Εἰς τὴν σελίδα 67 ἐθεωρήσαμεν τὴν ἐκτόνωσιν ἰδανικοῦ τινος ἀερίου ἀπὸ τοῦ ὄγκου A εἰς τὸν ὄγκον A+B καὶ διεπιστώσαμεν, ὅτι ἡ ἐντροπία αὐτοῦ αὐξάνεται κατὰ τὴν αὐθόρμητον αὐτὴν μεταβολὴν κατὰ τὸ ποσὸν $R\ln\frac{V_{A+B}}{V_A}$

Ἡ αὔξησις τῆς ἐντροπίας εἶναι κοινὸν καὶ βασικὸν χαρακτηριστικὸν ὅλων τῶν μὴ ἀντιστρεπτῶν φαινομένων, δηλαδὴ ὅλων τῶν φαινομένων τὰ ὁποῖα συμβαίνουν ἀφ' ἑαυτῶν εἰς τὴν Φύσιν. Ὡσαύτως κατελήξαμεν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι ὅλα τὰ συστήματα ἀλλοιοῦνται κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ αὐξάνῃ ἡ ἐντροπία αὐτῶν καὶ ὅτι συνεπῶς ἡ ἐντροπία τοῦ σύμπαντος τείνει πρὸς μίαν μεγίστην τιμήν. Νῦν θέλομεν δείξει, ὅτι ἡ τάσις τοῦ ἀερίου ὅπως αὐξήσῃ τὴν ἐντροπίαν του δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ἡ προσπάθεια αὐτοῦ ὅπως μεταπέσῃ εἰς μίαν πιθανωτέραν κατάστασιν.

Φαντασθῶμεν ὅτι τὰ δύο δοχεῖα A καὶ B (σχημ. 6 σελ. 24) περιέχουσιν δύο μόνον μόρια ἀέρος, κινούμενα, συμφώνως πρὸς τὰς ἀπαιτήσεις τῆς κινητικῆς θεωρίας, ἀτάκτως καὶ ἐξετάσωμεν ποία θὰ εἶναι ἡ πιθανότης νὰ συναντήσωμεν καὶ τὰ δύο μόρια ἐντὸς τοῦ ἑνὸς τῶν δύο δοχείων ἔστω τοῦ A, ὅταν ἡ στρόφιγξ εἶναι ἀνοικτὴ καὶ τὰ δύο δοχεῖα συγκοινωνοῦν. Ὡς γνωστὸν ὁρίζομεν ὡς πιθανότητας ἑνὸς συμβάντος ἢ γεγονότος τὸν λόγον τῶν εὐνοϊκῶν διὰ τὴν ἐπισύμβασιν αὐτοῦ περιπτώσεων πρὸς τὸν ὁλικὸν ἀριθμὸν τῶν περιπτώσεων. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἔχομεν ἐν συνόλῳ τὰς ἑξῆς τέσσαρας δυνατότητας κατανομῆς τῶν δύο ἀτόμων εἰς τὰ δοχεῖα A καὶ B:

1) Τὸ πρῶτον ἄτομον εἰς τὸ δοχεῖον A τὸ δεύτερον εἰς τὸ δοχεῖον B
2) τὸ δεύτερον ἄτομον εἰς τὸ δοχεῖον A τὸ πρῶτον εἰς τὸ δοχεῖον B
3) καὶ τὰ δύο ἄτομα εἰς τὸ δοχεῖον A
4) καὶ τὰ δύο ἄτομα εἰς τὸ δοχεῖον B.

Ἐκ τῶν τεσσάρων αὐτῶν δυνατοτήτων τοποθετήσεως τῶν ἀτόμων, μία μόνον, ἡ περίπτωσις 3, ἀνταποκρίνεται εἰς τὸ ζητούμενον γεγονός. Συνεπῶς ἡ πιθανότης νὰ συμβῇ τοῦτο εἶναι $\frac{1}{4}$ ἢ καὶ $\left(\frac{1}{2}\right)^2$. Νῦν θεωρήσωμεν τρία ἄτομα καὶ ἐρωτήσωμεν ποίαν πιθανότητα ἔχομεν, ἵνα εἰς χρονικήν τινα στιγμὴν κατὰ τὴν ἄτακτον αὐτῶν κίνησιν συναντήσωμεν ταυτοχρόνως καὶ τὰ τρία εἰς τὸ δοχεῖον A. Ἀριθμοῦντες πρὸς τοῦτο καθ' ὅμοιον τρόπον τὰς δυνατότητας κατανομῆς αὐτῶν, εὑρίσκομεν, ὅτι ἡ ζητουμένη πιθανότης, ἥτις εἶναι καὶ ἡ πιθανότης τῆς καταστάσεως αὐτῆς, εἶναι $\left(\frac{1}{2}\right)^3$ ἤτοι $\frac{1}{8}$. Γενικῶς ἡ πιθανότης νὰ εὕρωμεν N μόρια ταυτοχρόνως εἰς ἓν τῶν δύο δοχείων θὰ ἰσοῦται πρὸς $\left(\frac{1}{2}\right)^N$. Ἐξ αὐτῶν βλέπομεν, ὅτι ἡ πιθανότης μιᾶς καταστάσεως ἀνταποκρινομένης εἰς διαφορὰν πιέσεων μεταξὺ τῶν δύο δοχείων ἐλλατοῦται καταπληκτικῶς αὐξανομένου τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων, ἅτινα ἐμπεριέχονται εἰς αὐτά. Ὅταν τὰ δύο δοχεῖα περιέχουν ἓν γραμμομόριον τοῦ ἀερίου, τότε ἡ πιθανότης νὰ συσωρευθῶσι ταῦτα ἀφ' ἑαυτῶν εἰς τὸ ἓν τῶν δύο δοχείων εἶναι ἐξαιρετικῶς μικρά, τουτέστι $\left(\frac{1}{2}\right)^{10^{23}}$. Κατ' ἀκολουθίαν τὸ ἀέριον ἐγκαταλείπει πάραυτα τὴν λίαν ἀπίθανον αὐτὴν κατάστασιν, ἵνα μεταβῇ εἰς τὴν πιθανωτέραν κατάστασιν ἐξισωμένων πιέσεων, ἔνθα τὰ δύο δοχεῖα περιέχουσιν μετὰ μεγίστης προσεγγίσεως τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν μορίων. Ἡ δὲ πιθανότης τῆς καταστάσεως τῶν ἐξισωμένων πιέσεων τείνει τόσον περισσότερον πρὸς τὴν μονάδα, δηλαδὴ πρὸς τὴν βεβαιότητα, ὅσον μεγαλύτερος ὁ ἀριθμὸς τὸν μορίων.

Ἐξ αὐτῶν συμπεραίνομεν, ὅτι πρέπει νὰ ὑπάρχῃ σχέσις τις μεταξὺ τῆς ἐντροπίας συστήματός τινος καὶ τῆς πιθανότητος τῆς καταστάσεώς του, ἀφοῦ ἡ αὔξησις τῆς ἐντροπίας συνοδεύεται ὑπὸ αὐξήσεως τῆς πιθανότητος. Ὑπολείπεται νὰ ἐξακριβώσωμεν ποία μαθηματικὴ σχέσις συνδέει τὰ δύο αὐτὰ μεγέθη. Ἂς χαρακτηρίσωμεν αὐθαιρέτως διὰ τοῦ συμβόλου σ τὴν συνάρτησιν $\frac{R}{N}\ln\pi$, ἔνθα π παριστᾷ τὴν πιθανότητα τῆς καταστάσεως. Ἡ διαφορὰ τῶν δύο σ, τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως, θὰ ἰσοῦται πρός:

$$\sigma_T-\sigma_A=\frac{R}{N}\ln\pi_T-\frac{R}{N}\ln\pi_A=\frac{R}{N}\ln\frac{\pi_T}{\pi_A} \qquad (132)$$

Εἰς τὴν ἀνωτέρω ἐκτεθεῖσαν περίπτωσιν καταμερισμοῦ N μορίων τοῦ ἀερίου μεταξὺ δύο ἴσων ὄγκων ἡ μὲν πιθανότης τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως π_A εἶναι ἴση πρὸς $\left(\frac{1}{2}\right)^N$ ἡ δὲ τῆς τελικῆς μετὰ μεγίστης προσεγγίσεως ἴση πρὸς τὴν μονάδα $\pi_T=1$, ἤτοι:

$$\sigma_T - \sigma_A = \frac{R}{N} \ln \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^N} = R \ln 2 \qquad (133)$$

Ἐξ αὐτῶν προκύπτει, ὅτι αἱ πιθανότητες θὰ ἔχωσι σχέσιν οἵαν καὶ οἱ ὄγκοι εἰς μίαν δύναμιν ἴσην πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν θεωρουμένων μορίων δηλ.

$$\frac{\pi_T}{\pi_A} = \left(\frac{V_T}{V_A}\right)^N$$

δι' ὃ καὶ

$$\sigma_T - \sigma_A = R \ln \frac{V_T}{V_A} \qquad (134)$$

Ἡ σχέσις ὅμως (134) ἔχει μεγίστην ὁμοιότητα μὲ τὴν ἐξίσωσιν (51), ἥτις παριστᾷ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐντροπίας κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν τοῦ ἀερίου ἀπὸ τὸν ὄγκον A εἰς τὸν ὄγκον A + B. Πρέπει λοιπὸν νὰ συμπεράνωμεν, ὅτι:

$$\sigma_T - \sigma_A = S_T - S_A = R \ln \frac{V_T}{V_A}$$

καὶ συνεπῶς,

$$S_T - S_A = \frac{R}{N}\left(\ln \pi_T - \ln \pi_A\right)$$

Ὡς γενικὸν ἀποτέλεσμα τῆς παραγωγῆς ταύτης ἔχομεν τὴν σχέσιν:

$$S = \frac{R}{N} \ln \pi = \varkappa \ln \pi$$

ἥτις λέγει, ὅτι ἡ ἐντροπία συστήματός τινος εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸν φυσικὸν λογάριθμον τῆς πιθανότητος τῆς καταστάσεως αὐτοῦ. Ὁ συντελεστὴς τῆς ἀναλογίας $\varkappa$ εἶναι ἡ σταθερὰ τοῦ Bolzmann (βλέπε σελ. 84).

Αἱ ἀμοιβαῖαι σχέσεις τῶν ἐννοιῶν ἐλευθέρα ἐνέργεια ἢ ἔργον, θερμότης, ἐντροπία καὶ πιθανότης καθίστανται ἀντιληπταὶ διὰ τοῦ ἑξῆς παραδείγματος. Ὑλικόν τι σῶμα εἰς τὴν θερμοκρασίαν T κινεῖται μετὰ ταχύτητός τινος ἐπὶ εὐθυγράμμου τροχιᾶς. Ὅλα τὰ μόρια τοῦ ὑλικοῦ αὐτοῦ κινοῦνται ταυτοχρόνως πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς κινήσεως τοῦ σώματος. Ἐκτὸς ὅμως τῆς κατηυθυμμένης αὐτῆς κινήσεως τὰ μόρια κινοῦνται ἀτάκτως πρὸς ὅλας τὰς διευθύνσεις μετὰ ταχύτητος τῆς ὁποίας ἡ μέση τιμὴ χαρακτηρίζει τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σώματος.

Ἡ ἄτακτος μοριακὴ κίνησις παριστᾷ τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος, ὅπερ περιέχει τὸ σῶμα. Ἡ κατηυθυμμένη κίνησις εἶναι τὸ μηχανικὸν

ἔργον, ὅπερ τὸ κινούμενον σῶμα δύναται νὰ παραγάγῃ. Ἐὰν τὸ σῶμα κινούμενον συναντήσῃ τριβήν, τότε ἡ κινητικὴ ἐνέργεια αὐτοῦ μετατρέπεται εἰς θερμότητα, δηλαδὴ ἡ κατηυθυμμένη κίνησις τῶν μορίων μεταβάλλεται εἰς ἄτακτον κίνησιν. Τὸ φαινόμενον τοῦτο γίνεται ἀφ' ἑαυτοῦ καὶ συνοδεύεται ὑπὸ αὐξήσεως τῆς ἐντροπίας τοῦ συστήματος.

Πράγματι δὲ τοῦτο εἶναι κατ' ἐξοχὴν μὴ ἀντιστρεπτόν, διότι οὐδέποτε παρετηρήθη αὐθόρμητος μετατροπὴ θερμότητος εἰς εὐθύγραμμον κίνησιν. Τοῦτο συμπίπτει πλήρως μὲ τὴν φορὰν τὴν ὁποίαν πρέπει νὰ ἀναμείνωμεν, ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν ἀναφερθεῖσαν μετατροπὴν ἀπὸ ἀπόψεως πιθανότητος. Ἡ μετατροπὴ κατηυθυμμένης κινήσεως μιᾶς πληθύος μορίων εἰς ἄτακτον κίνησιν εἶναι λίαν πιθανή, ἐνῶ τὸ ἀντίστροφον, ἡ μετατροπὴ τῆς ἀτάκτου κινήσεως πληθύος μορίων εἰς κίνησιν πρὸς μίαν μόνον κατεύθυνσιν, λίαν ἀπίθανος καὶ δὴ τόσον ἀπιθανωτέρα, ὅσον μεγαλύτερος εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν θεωρουμένων μορίων.

Ἐκ τῶν λεχθέντων προκύπτει ἐπὶ πλέον, ὅτι ἡ αὐθόρμητος ἀναστροφὴ ἑνὸς μὴ ἀντιστρεπτοῦ φαινομένου ὡς π. χ. ἡ ἀφ' ἑαυτῆς ἀνύψωσις λίθου τινὸς εἰς ὡρισμένον ὕψος, δαπάναις τοῦ θερμικοῦ αὐτοῦ περιεχομένου (ἀναστροφὴ τοῦ συνήθους φαινομένου μετατροπῆς τῆς κινητικῆς ἐνεργείας πίπτοντος λίθου εἰς θερμότητα), δὲν εἶναι ἀδύνατος, ἀλλὰ λίαν ἀπίθανος. Πρὸς πραγματοποίησιν μιᾶς τοιαύτης ἀνυψώσεως θὰ ἔπρεπε τὰ μόρια τοῦ βάθρου τοῦ ὑποστηρίζοντος τὸν λίθον, ἅτινα κινοῦνται ἀτάκτως μὲ μέσην ταχύτητα ἀντιστοιχοῦσαν πρὸς τὴν θερμοκρασίαν αὐτοῦ, νὰ κινηθῶσι πρὸς στιγμὴν ὅλα ταὐτοχρόνως ἐκ τῶν κάτω πρὸς τὰ ἄνω ὥστε νὰ δώσωσιν εἰς τὸν λίθον τὴν πρὸς ἀνύψωσιν ἀπαιτουμένην ὤθησιν. Ἕνας τοιοῦτος προσανατολισμὸς τῶν μορίων καὶ μετάδοσις κινητικῆς ἐνεργείας εἰς βάρος τοῦ θερμικοῦ αὐτῶν περιεχομένου εἶναι τοσοῦτον ἀπιθανώτερος, ὅσον μεγαλύτερος ὁ λίθος, δηλ. ὅσον μεγαλύτερος ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων τῆς βάσεως, ἅτινα πρέπει εἰς ὡρισμένην τινὰ χρονικὴν στιγμὴν νὰ κινηθῶσι ὁμοιομόρφως ἐκ τῶν κάτω πρὸς τὰ ἄνω.

Δι' ἀντικείμενα μικροσκοπικοῦ ἢ καὶ ὑπερμικροσκοπικοῦ μεγέθους αἱ ἀναστροφαὶ τοιούτων, διὰ μακροσκοπικὰς ἐννοίας, μὴ ἀντιστρεπτῶν φαινομένων εἶναι πολὺ πιθανώτεραι καὶ παρατηροῦνται πράγματι ὡς δεικνύει ἡ παρακολούθησις τοῦ φαινομένου τοῦ Brown.

Τὸ ἔτος 1827 ὁ ἄγγλος βοτανικὸς Brown παρετήρησεν, ὅτι μικροσκοπικὰ σωματίδια ἐν αἰωρήσει εὑρισκόμενα διεξάγουν ἀτάκτους παλμοειδεῖς κινήσεις τῶν ὁποίων ἡ ζωηρότης ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας τοῦ ὑγροῦ ἐν τῷ ὁποίῳ αἰωροῦνται. Ἀργότερον ὁ Zsignondy ἀπέδειξεν, ὅτι ἡ κίνησις αὕτη τοῦ Brown εἶναι κοινὸν χαρακτηριστικὸν τῶν κολλοϊδῶν διαλυμάτων. Διὰ τῆς μαθηματικῆς θεωρίας τοῦ Einstein (1905) κατέστη καὶ ποσοτικῶς προφανές, ὅτι ἡ διαρκὴς αὕτη κίνησις τῶν αἰωρουμένων σωματιδίων ὀφείλεται εἰς τὰς ὠθήσεις τῶν μορίων τοῦ διαλύτου, ἅτινα ἐν πλήρῃ συμφωνίᾳ μὲ τὰς ἀντιλήψεις τῆς κινητικῆς θεωρίας, εὑρίσκονται ἐν συνεχεῖ κινήσει. Ἡ συνιστῶσα τῶν ὠθήσεων τούτων εἶναι κατὰ τοὺς λογισμοὺς τῆς πιθανότητος τόσον μεγαλυτέρα, ὅσον μικρότερον τὸ αἰωρούμενον σωματίδιον. Διὰ πολὺ μεγάλα σωμάτια αἱ ἐξ ὅλων τῶν πλευρῶν ἐξασκούμεναι ὠθήσεις ἀναιροῦσι σχεδὸν ἀλλήλας, ἐνῷ διὰ μικρὰ σωμάτια ἡ πιθανότης συμμετρικῶν ὠθήσεων γίνεται μικροτέρα ὥστε τὸ κολλοειδὲς σωμάτιον νὰ ὑφίσταται μονοπλεύρους ὠθήσεις προκαλούσας τὴν κίνησιν τοῦ Brown.

Ἐὰν διαιρέσωμεν τὸν χῶρον εἰς ἴσους ὄγκους καὶ παρατηρήσωμεν τὸν ἀριθμὸν τῶν κατ' ὄγκον κινουμένων κολλοϊδῶν σωματιδίων θὰ ἐξακριβώσωμεν, ὅτι ἐνίοτε λαμβάνει χώραν μετάβασις σωματιδίων ἀφ' ἑνὸς στοιχείου τοῦ χώρου ἔνθα ἡ συγκέντρωσις τῶν σωματιδίων εἶναι μικρὰ εἰς ἄλλο στοιχεῖον ὅπου ἡ συγκέντρωσις εἶναι μεγάλη, ὅλως ἀντιθέτως πρὸς τὴν μακροσκοπικὴν ῥοὴν τῶν φαινομένων. Παρατηροῦμεν δηλαδή, ὅτι συμβαίνουν ἀφ' ἑαυτῶν φαινόμενα συνδεδεμένα μὲ ἐλλάτωσιν τῆς ἐντροπίας.

Τοῦτο δὲν ἀποτελεῖ παράβασιν τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος· διότι ἀκριβῶς ἡ στατιστικὴ αὐτοῦ ἑρμηνεία, ἡ ἀναγωγὴ αὐτοῦ εἰς φαινόμενα πιθανότητος, προβλέπει τοιούτου εἴδους μεταβάσεις, ὅταν ὁ θεωρούμενος ἀριθμὸς τῶν σωματιδίων εἶναι μικρός. Ἀνωτέρω εἴδομεν, ὅτι ὅταν τὰ δοχεῖα A καὶ B περιέχουσι 4 μόνον ἄτομα τότε ὑφίσταται ἡ πιθανότης $\left(\frac{1}{2}\right)^4$ ἤτοι $\frac{1}{16}$ νὰ συσσωρευθῶσι καὶ τὰ τέσσαρα διά τινα χρονικὴν στιγμὴν εἰς τὸν χῶρον A, δηλαδὴ νὰ δημιουργήσωσι ἀφ' ἑαυτῶν διαφορὰς πιέσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Γ΄.

Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΙΣ ΔΙΑΛΥΣΕΩΣ

§ 1. Χαρακτηρισμὸς τῶν πραγματικῶν διαλυμάτων.

Ἐὰν φέρωμεν εἰς ἐπαφὴν δύο ὑγρά, ἅτινα μίγνυνται εἰς ὅλας τὰς ἀναλογίας θὰ παρατηρήσωμεν, ὅτι κατ' ἀρχὰς ταῦτα ἀποτελοῦσι δύο στοιβάδας, αἵτινες σὺν τῷ χρόνῳ δι' ἀμοιβαίας διαχύσεως εἰσχωροῦν εἰς ἀλλήλας μέχρι τελείας ἐξισώσεως τῶν συνθέσεών των καὶ σχηματισμοῦ ἑνὸς ὁμογενοῦς διαλύματος. Τὸ φαινόμενον τοῦτο λαμβάνει χώραν ἀφ' ἑαυτοῦ καὶ θὰ ἠδύνατο καταλλήλως ἐκμεταλλευόμενον νὰ ἀποδώσῃ ποσόν τι

ὠφελίμου ἔργου. Ἀπὸ θερμοδυναμικῆς ἀπόψεως χαρακτηρίζομεν ὡς αἰτίαν τοῦ φαινομένου τῆς διαλύσεως τὸ γεγονός, ὅτι ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια τοῦ ἀρχικοῦ συστήματος (δηλ. τῶν δύο μὴ εἰσέτι ἀναμιχθεισῶν φάσεων) εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας τοῦ τελικοῦ συστήματος, δηλαδὴ τοῦ διαλύματος. Ἡ ἀμοιβαία διάλυσις τῶν δύο φάσεων ἔπρεπε νὰ συμβῇ, διότι οὕτω ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια τοῦ συστήματος ἐλαττοῦται, ἡ ἐντροπία αὐτοῦ αὐξάνεται καὶ τὸ σύστημα περιπίπτει εἰς μίαν πιθανωτέραν κατάστασιν.

Κινητικῶς δυνάμεθα νὰ παραβάλωμεν τὸ φαινόμενον τῆς διαλύσεως τῶν δύο φάσεων μὲ τὴν ἀμοιβαίαν διείσδυσιν δύο ἀερίων διὰ διαχύσεως καὶ νὰ παραδεχθῶμεν, ὅτι ἡ ἐκ τῆς θερμικῆς κινήσεως τῶν ἀτόμων προερχομένη τάσις αὐτῶν πρὸς ἐξάπλωσιν ὑφίσταται ἀκόμη καὶ εἰς τὴν ὑγρὰν καὶ στερεὰν κατάστασιν, ὡς ἄλλως τε ἀποδεικνύει ἡ ὕπαρξις τάσεως τινὸς ἀτμῶν ὑπεράνω τῆς ὑγρᾶς ἢ στερεᾶς φάσεως. Ἡ παραδοχὴ μιᾶς τάσεως πρὸς ἐξάπλωσιν ἢ διασπορὰν δὲν ἐπαρκεῖ ὅμως νὰ ἐξηγήσῃ τὰ φαινόμενα τῆς διαλύσεως, διότι ἡ παρατήρησις διδάσκει, ὅτι πλεῖστα ὅσα ὑγρὰ καὶ στερεὰ δὲν δεικνύουν οὐδεμίαν τάσιν ἀμοιβαίας διαλύσεως, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ ἀέρια, τὰ ὁποῖα ἄνευ διακρίσεως μίγνυνται εἰς πάσας τὰς ἀναλογίας.

Ὡς δεύτερος βασικὸς συντελεστής, ὅστις καθορίζει τὴν ἀμοιβαίαν διαλυτότητα δύο φάσεων πρέπει νὰ θεωρηθῇ καὶ ὁ λόγος τῶν δυνάμεων συνοχῆς τῶν μορίων μιᾶς ἑκάστης τῶν φάσεων ὡς πρὸς τὰς δυνάμεις τὰς ὁποίας ἐξασκοῦν ἐπ' ἀλλήλων τὰ δύο ἑτερογενῆ μόρια. Ὅσον μικρότερος ὁ λόγος αὐτός, τόσον μεγαλυτέραν διαλυτότητα τῶν δύο φάσεων πρέπει νὰ ἀναμείνωμεν. Ἐκ τοῦ ἁπλοῦ αὐτοῦ συλλογισμοῦ προκύπτει ὁ ποιοτικὸς κανών, ὅτι ἡ ἀμοιβαία διαλυτότης δύο οὐσιῶν εἶναι τόσον μεγαλυτέρα, ὅσον συγγενέστεραι εἶναι αἱ δύο οὐσίαι ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως.

Πράγματι παρατηρεῖται, ὅτι αἱ ὀργανικαὶ οὐσίαι εἶναι εὐδιάλυτοι εἰς ὀργανικοὺς διαλύτας καὶ ἀδιάλυτοι εἰς ὕδωρ, τὸ ὁποῖον εὐχερῶς διαλύει ἅλατα. Ὀργανικαὶ ἑνώσεις καθίστανται ἀφ' ἑτέρου διαλυταὶ εἰς ὕδωρ, ὅταν προστεθῶσι εἰς αὐτὰς ὁμάδες, αἵτινες ἔχουσι χημικὴν συγγένειαν πρὸς τὸ ὕδωρ ὡς OH, HSO_3 κ. τ. λ. Τὰ μέταλλα, ὡς ἔχοντα τελείως ἰδιόρρυθμον ἐσωτερικὴν κατασκευήν, δὲν διαλύονται οὔτε εἰς ὕδωρ οὔτε εἰς ὀργανικοὺς διαλύτας, δεικνύουσι ὅμως μεγάλην ἀμοιβαίαν διαλυτότητα, ὡς δεικνύει ὁ σχηματισμὸς κραμάτων.

Πέραν τῶν γενικῶν καὶ ποιοτικῶν αὐτῶν κανόνων καί τινων ἄλλων περιωρισμένης μόνον ἰσχύος, δὲν κατωρθώθη μέχρι σήμερον νὰ ἀναπτυχθῇ θεωρία, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὁποίας θὰ ἠδύνατό τις νὰ προείπῃ τὸ μέγεθος τῆς διαλυτότητος οὐσίας τινὸς εἰς διαλύτας.

Πλῆθος πειραματικῶν δεδομένων μᾶς πείθει, ὅτι ἡ εἰς διαλύτην τινὰ