

## ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

## § 1. Χαρακτηρισμός τῆς Θερμοδυναμικῆς.

Ἐπιβλητικὸν οἰκοδόμημα τῆς Θερμοδυναμικῆς στηρίζεται ἐπὶ τριῶν μόνον νόμων, τοῦ πρώτου, δευτέρου καὶ τρίτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος. Τὸ πρῶτον ἀξίωμα ἰσχυρίζεται ὅτι ἡ ἐνέργεια τοῦ σύμπαντος εἶναι σταθερά, τὸ δεύτερον ὁρίζει ποῖον ποσὸν θερμότητος εἶναι μετατρεπτόν εἰς ὠφέλιμον ἔργον ὑπὸ ὠρισμένας συνθήκας θερμοκρασίας καὶ τὸ τρίτον διαπιστώνει ὅτι τὸ ἀπόλυτον μηδὲν εἶναι τὸ κατώτατον ὄριον θερμοκρασίας, τὸ ὁποῖον ἀσυνμπτότως μόνον δυνάμεθα νὰ πλησιάσωμεν χωρὶς νὰ κατορθώσωμεν νὰ ψύξωμεν σῶμά τι ἀκριβῶς μέχρι αὐτοῦ. Ὅπως ὅλοι οἱ νόμοι τῆς Φυσικῆς, οὕτω καὶ οἱ τρεῖς αὐτοὶ θεμελιώδεις θερμοδυναμικοὶ νόμοι εἶναι ἀπόρροια τῆς ἀνθρωπίνης πείρας, μὴ ἔχοντες οὐδεμίαν ἄλλην δικαιολογίαν ὑπάρξεως ἀπὸ τὸ μόνον ἀπλοῦν γεγονός, ὅτι μέχρι τοῦδε δὲν παρατηρήθη φαινόμενον τι ἀντιτιθέμενον εἰς αὐτούς. Ἐκ τούτου προκύπτει ὅτι τὰ ὅρια ἰσχύος αὐτῶν κεῖνται ἐκεῖ ὅπου παύει ἡ ἀνθρωπίνη πείρα, τοῦτέστιν, ὁ ἀπευθείας πειραματικὸς ἔλεγχος.

Κατὰ τὴν τελευταίαν δεκαετίαν ἡ ὑπὸ τοῦ Heisenberg ἀνακαλυφθεῖσα σχέση τῆς ἀβεβαιότητος ἐκλόνησε τὴν ἀπ' ἀρχῆς ὑφισταμένην πίστιν τῶν ἐρευνητῶν εἰς τὴν ἀπόλυτον ἰσχύν τῶν φυσικῶν νόμων. Ὁ Heisenberg ἔδειξεν ὅτι πρὸς πειραματικὴν ἐπαλήθευσιν οἰουδήποτε νόμου ἀπαιτεῖται ἡ ἐπίθεσις ἑνὸς μέτρου, ὅπερ ἐπιφέρει ἀναποφεύκτους ἀλλοιώσεις εἰς τὸ ὑπὸ μέτρον μέγεθος, ὥστε ἡ ἐπαλήθευσις τοῦ νόμου νὰ μὴ εἶναι δυνατὴ μετ' ἀπολύτου βεβαιότητος, ἀλλὰ μόνον μετὰ μιᾶς σχετικῆς πιθανότητος, ἥτις εἶναι τόσον μικροτέρα ὅσον μικροσκοπικότεραι εἶναι αἱ διαστάσεις τοῦ ἐξεταζομένου συστήματος. Τῆς γενικῆς αὐτῆς ἀρχῆς τῆς ἀβεβαιότητος<sup>1)</sup> κατὰ τὴν παρούσαν κατάστασιν ἐξελίξεως τῆς ἐπιστήμης, δὲν φαίνεται νὰ δύναται νὰ διαφύγη οὔτε αὐτὸ τὸ πρῶτον ἀξίωμα τῆς Θερμοδυναμικῆς, ὁ νόμος τῆς ἀφθασίας τῆς ἐνεργείας. Τοῦτο ὅμως δὲν θὰ μᾶς ἐμποδίσῃ εἰς τὴν παραγωγὴν τῶν κάτωθι θερμοδυναμικῶν ἐξισώσεων, καθόσον αὗται ἀναφέρονται εἰς μακροσκοπικὰ συστήματα, διὰ τὰ ὁποῖα δυνάμεθα μετὰ μεγίστης ποσοεγγίσεως νὰ παραδεχθῶμεν τὴν ἀπόλυτον ἰσχύν τῶν φυσικῶν νόμων.

Τὰ τρία αὐτὰ ἀξιώματα ὁρίζουν τὴν συμπεριφορὰν τῶν σωμάτων ἀπὸ ἐνεργητικῆς ἀπόψεως, προδιαγράφοντα τὴν πορείαν καὶ κατεύθυνσιν

<sup>1)</sup> Ἴδὲ ἀτομικὴν θεωρίαν κεφαλ. VI.

των φαινομένων. Ἐν ἓκ των κυριωτέρων χαρακτηριστικῶν τῆς Θερμοδυναμικῆς εἶναι ὅτι αὕτη περιγράφει μὲν ἑξαντλητικῶς τὰς ἐνεργητικὰς μεταβολὰς ἐνὸς συστήματος, ἀδυνατεῖ ὅμως νὰ ὀρίσῃ τὸν μηχανισμόν των ἀλλοιώσεων αὐτῶν, καθορίζουσα μόνον τὴν ἀρχικὴν καὶ τελικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος. Ἐπίσης ἀδυνατεῖ νὰ ἐκφράσῃ γνώμην τινὰ περὶ τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς γίνονται αἱ μεταβολαὶ των καταστάσεων των σωμάτων, δι' ὃ καὶ εἰς τὰς θερμοδυναμικὰς ἑξισώσεις δὲν εἰσέρχεται κἂν ὡς παράγων ὁ χρόνος.

Οἱ ἀποτελοῦντες τὰ θεμέλια τῆς Θερμοδυναμικῆς τρεῖς οὗτοι νόμοι ἔτυχον τόσον εὐρείας ἐπιβεβαιώσεως διὰ τοῦ πειράματος, ὥστε νὰ παριστῶσι σήμερον ἐλεγκτικὸν σύστημα διὰ νέα πειράματα καὶ συλλογισμούς. Τότε μόνον πειράματα καὶ συλλογισμοὶ εἶναι ἐλεύθερα λαθῶν καὶ ἀνταποκρίνονται εἰς τὴν πραγματικότητα, ὅταν δὲν ἀντιτίθενται πρὸς τοὺς τρεῖς νόμους τῆς Θερμοδυναμικῆς. Ἡ Θερμοδυναμικὴ, λόγῳ των πολλῶν δυνατοτήτων ἐφαρμογῆς των ὀλίγων αὐτῆς νόμων, ὁμοιάζει μὲ τὴν Μηχανικὴν, ἧτις ἐπίσης ἔξ ἑλαχίστων ἀξιωματικῶν παράγει πληθὺν σχέσεων ἀποτελουσῶν τὴν βᾶσιν τόσων κλάδων των θετικῶν ἐπιστημῶν.

Τὸν χημικὸν βέβαια δὲν ἐνδιαφέρουν ἐκεῖναι αἱ ἐφαρμογαὶ τῆς Θερμοδυναμικῆς, αἵτινες ἀναφέρονται εἰς καθαρῶς μηχανικὰ προβλήματα, ὅπως οἱ ὑπολογισμοὶ τῆς ἀποδοτικῆς ἰκανότητος θερμικῶν μηχανῶν, ἀλλ' αἱ ἐφαρμογαὶ αὐτῆς εἰς χημικὰ προβλήματα καὶ δὴ εἰς τὰ προβλήματα τῆς χημικῆς ἰσορροπίας, μὲ τὰς ὁποίας θὰ ἀσχοληθῶμεν εἰς τὸ παρὸν βιβλίον.

## § 2. Τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα. Ὁ νόμος τῆς ἀφθαρσίας τῆς ἐνεργείας.

Ὁ πρῶτος ὅστις ἐνσυνειδήτως διετύπωσε τὴν ἀρχὴν ὅτι ὁ ἄνθρωπος δὲν εἶναι ἰκανὸς νὰ δημιουργήσῃ ἐνέργειαν ἐκ τοῦ μηδενὸς ἢ νὰ ἑξαφανίσῃ τοιαύτην, ἐνόησας τὴν βαθεῖαν, παγκόσμιον σημασίαν τῆς ἀνακαλύψεώς του, ἦτο ὁ γερμανὸς ἰατρὸς J. Robert Mayer (1842). Λέγεται ὅτι τὴν πρῶτην ὑπόνοιαν τῆς ἰσοδυναμίας μετατροπῆς μηχανικοῦ ἔργου εἰς θερμότητα συνέλαβεν ἐκ μιᾶς παρατηρήσεως, ὅτι ἡ θερμοκρασία τῆς θαλάσσης κατόπιν τρικυμίας εἶναι κατὰ τι ὑψηλότερα τῆς συνήθους καὶ ἀπέδωκε τὴν ἀνύψωσιν ταύτην εἰς τὴν παραγωγὴν θερμότητος ἐκ τοῦ μηχανικοῦ ἔργου τῆς θαλασσοταραχῆς.

Τὴν αὐστηρὰν ὅμως παραγωγὴν τοῦ ἰσοδύναμου θερμότητος καὶ ἔργου ἐπέτυχε διὰ συγκρίσεως των δύο εἰδικῶν θερμοτήτων των ἀερίων, τῆς εἰδικῆς θερμότητος ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον  $C_v$  καὶ τῆς ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν  $C_p$ , ἑξακριβώσας ὅτι ἡ ἑξαφάνισις ποσοῦ μηχανικῆς ἐνεργείας συνοδεύεται ὑπὸ ἐμφανίσεως ἰσοδύναμου, πάντοτε τοῦ αὐτοῦ, ποσοῦ θερμότητος.

Γενικεύσας δὲ τὴν πρότασιν αὐτὴν δι' ὅλας τὰς μορφὰς τῆς ἐνεργείας, τὴν ἠλεκτρικὴν, μηχανικὴν, χημικὴν κ.τ.λ. ἐνέργειαν, κατέληξεν εἰς τὸ ἀξίωμα, ὅτι ἡ ἐνέργεια τοῦ σύμπαντος ὑφίσταται μὲν μεταβολὰς των μορφῶν, διὰ των ὁποίων αὕτη ἐκδηλοῦται, τὸ ποσοῦν ὅμως αὐτῆς παραμένει πάντοτε σταθερὸν.

Ὁ Robert Mayer ὑπέστη ὅλας τὰς συνεπείας, τὰς ὁποίας ἐπιφέρει ἡ ἀποτόμωσις γινομένη διακρήσις μεγάλης ἀληθείας εἰς περιβάλλον μὴ προπαρασκευασμένον νὰ δεχθῆ αὐτήν. Ἐλάχιστοι ἠνόησαν αὐτόν, ὅλοι σχεδὸν κατεφέρθησαν δριμύτητα ἐναντίον τῆς νέας ἀρχῆς. [Εἰς τοῦτο συνετέλεσεν οὐχ' ἧττον καὶ ἡ ὑπ' αὐτοῦ μετὰ στόμφου ἐκφερομένη ἀφήγησις των ποικιλοχρόνων μετατροπῶν τῆς ἐνεργείας] ἐκάλεε λ. χ. τοὺς ἀκροατὰς του νὰ πιστεύσωσιν ὅτι ἡ θερμότης των καιομένων ἀνθρώπων ἐν τῇ ἐστίᾳ τοῦ δωματίου εἶνε θερμότης ἡλιακὴ, ἐγκλεισθεῖσα εἰς τὸν ἄνθρακα ὑπὸ λανθάνουσαν μορφήν. Ἡ παραγνώρισις τῆς ἀρχῆς του καὶ ἡ συνεχῆς ἀντίδρασις ἐναντίον αὐτῆς ἐπέφεραν τελικῶς τὸν πλήρη ἐκνευρισμὸν του, ἀποβιώσαντος ἐν νευρολογικῇ κλινικῇ.

Τῷ 1847 ὁ Hermann Helmholtz διὰ τοῦ δξυνοῦ κριτικοῦ συγγράμματός του «Ueber die Erhaltung der Kraft» ἠδραῖωσε τὴν πίστην εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας καὶ τέλος τῷ 1850 ὁ Joule ἀπέδειξε δι' ἀκριβεστάτων πειραμάτων τὸ ἰσοδύναμον θερμότητος καὶ ἔργου. Ὁ κάτωθι πίναξ περιέχει τὰ ἐνεργητικὰ ἰσοδύναμα, τοῦτέστι τοὺς συντελεστὰς μετατροπῆς μιᾶς μορφῆς ἐνεργείας εἰς ἄλλην.

Πίναξ 1.

Ἐνεργητικὰ ἰσοδύναμα.

	Ἔργια	Watt-δευτερόλεπτα	gr-θερμίδες	Μέτρα-χιλιόγραμμα	Λίτρα-ἀτμόσφαιραι
1 μικρὰ θερμὶς.....	$4,186 \cdot 10^7$	4,186	1	$42,69 \cdot 10^{-2}$	$4,131 \cdot 10^{-2}$
1 Watt-δευτερόλεπτον.....	$10^7$	1	$2,389 \cdot 10^{-1}$	$1,019 \cdot 10^{-1}$	$9,869 \cdot 10^{-2}$
1 Μέτρον-χιλιόγραμμα.....	$9,807 \cdot 10^7$	9,806	2,342	1	$9,687 \cdot 10^{-2}$
1 ἔργιον.....	1	$10^{-7}$	$2,389 \cdot 10^{-8}$	$1,019 \cdot 10^{-8}$	$9,869 \cdot 10^{-10}$

Διὰ τοὺς πρακτικοὺς σκοποὺς τῆς Φυσικοχημείας ἐκφράζομεν τὸ πρῶτον ἀξίωμα ὡς ἑξῆς:

Ἐὰν οἰονδήποτε ὑλικὸν σύστημα, ἀπομονωμένον ἀπὸ τὸν ἑξωτερικὸν κόσμον, ὑποβληθῆ εἰς σειρὰν ἐνεργητικῶν μεταβολῶν τοιοῦτοτρόπως, ὥστε τελικῶς νὰ ἐπανέλθῃ εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν, τότε τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα ὄλων των μετατραπέντων ποσῶν ἐνεργείας θὰ ἰσοῦται μὲ τὸ μηδέν.

Τοῦτο σημαίνει ὅτι διὰ μιᾶς κυκλικῆς μεταβολῆς τὸ σύστημα

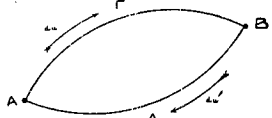
ούτε κερδίζει ούτε χάνει ενέργειαν, διότι τὸ περιεχόμενον τῆς ἐνεργείας του παραμένει ἀμετάβλητον. Συνεπῶς ἡ ἐκάστοτε ἐνεργητικὴ κατάστασις ἑνὸς συστήματος δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ παρελθόν του. Ἐὰν ἔν τεμάχιον πάγου εὐρισκομένου εἰς θερμοκρασίαν 0° καὶ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαιρας εἶχε ποτὲ εἰς τὸ παρελθόν θερμομανθῆ μέχρις ἐξατμίσεως ἢ εἶχε ψυγῆ μέχρις -180°, τοῦτο δὲν προδίδεται ἐκ τῆς παρουσίας καταστάσεως του, ἥτις θέλει εἶναι πάντοτε ἡ αὐτή, οἰασδήποτε ἀλλοιώσεις καὶ ἂν ὑπέστη τὸ σύστημα εἰς τὸ παρελθόν.

Θὰ χαρακτηρίσωμεν τὰς μεταβολὰς τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἑνὸς συστήματος διὰ τοῦ συμβόλου  $U$ . Ἐσωτερικὴν δὲ ἐνέργειαν ἑνὸς συστήματος ὀνομάζομεν τὸ σύνολον ὄλων ἐν γένει τῶν διαφορῶν ἐνεργειῶν, ἥτοι ἠλεκτρικὴν, δυναμικὴν, κινητικὴν, κ.τ.λ. τὰς ὁποίας περιλαμβάνει τὸ σύστημα.

Ἡ τιμὴ τῆς ὀλικῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας εἶναι κολοσσιαία. Ἡ μᾶζα ἑνὸς γραμμαρίου περιέχει ἐνέργειαν, ἴσην πρὸς  $9.10^{20}$  ἔργια συμφώνως πρὸς τὴν ὑπὸ τῆς θεωρίας τῆς σχετικότητος τοῦ Einstein αἰτουμένην ἰσοδυναμίαν μᾶζης καὶ ἐνεργείας:  $U = mc^2$  ἔνθα  $c$  εἶναι ἡ ταχύτης διαδόσεως τοῦ φωτός, καὶ  $m$  ἡ μᾶζα. Ἡ ὀλικὴ ὅμως τιμὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας δὲν ἐνδιαφέρει τὸν φυσικοχημικόν, ἐφ' ὅσον δὲν θεωρεῖ φαινόμενα τοῦ ἀτομικοῦ κόσμου. Προκειμένου περὶ χημικῶν καὶ φυσικοχημικῶν ἀλλοιώσεων, θεωροῦμεν μόνον τὰς μεταβολὰς τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας καὶ συνεπῶς τὸ σύμβολον  $U$  ἔχει ταῦτοχρόνως καὶ τὴν σημασίαν τοῦ διαφορικοῦ, δηλ. τῆς ἐνεργητικῆς διαφορᾶς δύο καταστάσεων  $U = U_2 - U_1$ .

Μαθηματικῶς ἐκφράζεται ἡ ἄνω πρότασις διὰ τοῦ τύπου:

$$\oint dU = 0 \quad (1)$$



Σχ. 1.

τοῦτέστι, τὸ κυκλικὸν ὀλοκλήρωμα τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἰσοῦται μὲ τὸ μηδέν. Τότε τὸ διαφορικὸν  $dU$  εἶναι ἐν τέλειον διαφορικόν, δηλαδή ἡ τιμὴ αὐτοῦ εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ τρόπου κατὰ τὸν ὁποῖον ἐγένετο ἡ μεταβολὴ

τοῦ συστήματος, ἐξαρτωμένη μόνον ἐκ τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Διότι, ἐὰν ἦτο δυνατὴ ἡ μεταφορὰ τοῦ συστήματος ἀπὸ τῆς καταστάσεως  $A$  (σχ. 1) εἰς τὴν κατάστασιν  $B$  διὰ δύο διαφορῶν ὁδῶν ἔστω  $ΑΓΒ$  καὶ  $ΑΔΒ$ , αἵτινες θὰ εἰσέφερον διάφορον ποσὸν ἐνεργείας  $dU$  καὶ  $dU'$ , ἔνθα ἔστω  $dU > dU'$ , τότε διατρέχοντες τὸν κύκλον κατὰ τὴν φορὰν  $ΑΓΒΔΑ$  θὰ ἐπαναφέραμεν τὸ μὲν σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν ἐπὶ πλέον δὲ θὰ εἴχομεν ὡς καθαρὸν κέρδος τὴν διαφορὰν  $dU - dU'$ . Τοῦτο θὰ ἐσήμαινε δημιουργίαν ἐνεργείας ἐκ τοῦ μηδενός. Διατρέχοντες τὴν κυκλικὴν μεταβολὴν κατὰ τὴν ἀντίθετον φορὰν, θὰ

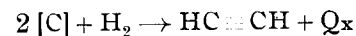
κατεστρέφωμεν ἐνέργειαν ἴσην μὲ τὴν διαφορὰν  $dU - dU'$ . Τὴν ἀντίφασιν αὐτὴν πρὸς τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα ἀποφεύγομεν θέτοντες  $dU = dU'$  δηλ. τὸ διαφορικὸν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἀνεξάρτητον τῆς ὁδοῦ.

Τὴν πρακτικὴν ὠφελιμότητα τοῦ τύπου (1) θέλομεν ἐννοήσαι ἐκ τῶν κάτωθι ἐκτιθεμένων ἐφαρμογῶν.

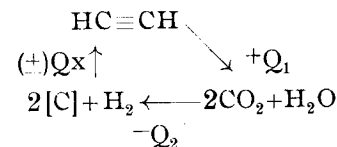
### § 3. Θερμοχημικὰ παραδείγματα.

Τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος, ὅπερ ἐκλύεται ἢ ἀπορροφᾶται κατὰ τὴν χημικὴν δρασίν των στοιχείων, ὁ ὀνομαζόμενος τόνος μιᾶς ἀντιδράσεως, ἔχει σημασίαν διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν αὐτῆς καὶ διὰ τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας τῶν ἀντιδρώντων στοιχείων, δὲν εἶνε ὅμως πάντοτε ἀπ' εὐθείας μετρητόν. Ὁ ἔμμεσος προσδιορισμὸς του ἐπιτυγχάνεται δι' ἐφαρμογῆς τοῦ τύπου (1), ἐὰν συμπεριλάβωμεν αὐτὸν εἰς μίαν κυκλικὴν μεταβολὴν τοῦ συστήματος, τῆς ὁποίας ὅλα τὰ τμήματα εἶναι γνωστὰ πλὴν τοῦ ζητουμένου τόνου τῆς ἀντιδράσεως. Τότε τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα τῶν μετατροπῶν αὐτῶν θὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν, ὥστε νὰ ἔχωμεν μίαν ἐξίσωσιν μὲ μίαν μόνον ἄγνωστον.

Ἡ θερμότης σχηματισμοῦ ἀερίου ἀκετυλενίου ἐκ στερεοῦ ἀνθρακος<sup>1)</sup>  $[C]$  καὶ ἀερίου ὑδρογόνου  $H_2$ , συμφώνως πρὸς τὸν τύπον:



δὲν δύναται νὰ μετρηθῆ ἀμέσως, λόγῳ τῆς μικρᾶς ταχύτητος μὲ τὴν ὁποίαν βαίνει ἡ ἀντίδρασις κατὰ τὴν δειχθεῖσαν φορὰν. Πρὸς ὑπολογισμὸν αὐτοῦ ὑποβάλλομεν τὸ σύστημα εἰς τὴν κάτωθι ἀναγραφομένην κυκλικὴν μεταβολὴν:



ἥτις προϋποθέτει μόνον τὴν γνῶσιν τῆς θερμότητος καύσεως τοῦ ἀκετυλενίου  $Q_1$  καὶ τῆς θερμότητος καύσεως τῶν στοιχείων, ἐξ ὧν αὕτη συνί-

<sup>1)</sup> Ἐν τῇ Θερμοχημείᾳ ἔχει μεγάλην σημασίαν ἡ φυσικὴ κατάστασις τῶν δρώντων στοιχείων τὴν ὁποίαν πρέπει πάντοτε νὰ ὀρίζωμεν. Εἰς τὰς θερμοχημικὰς ἐξισώσεις θὰ χαρακτηρίζωμεν τὴν στερεὰν κατάστασιν δι' ἀγκυλωτῶν παρενθέσεων π.χ.  $[H_2O]$ , τὴν ὑγρὰν διὰ ἡμικυκλίων παρενθέσεων ὡς  $(H_2O)$ , τὴν δὲ ἀέριον διὰ τοῦ χημικοῦ συμβόλου ἄνευ παρενθέσεων.

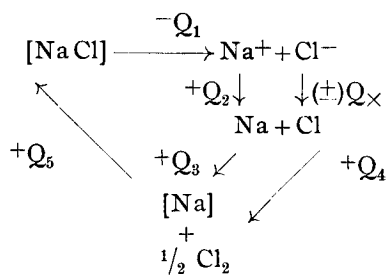
σταται  $Q_2$ . Το αλγεβρικό άθροισμα των θερμοτήτων  $Q_1, Q_2, Q_x$  θα ίσούται με τὸ μηδέν δηλ.

$$(\pm) Q_x + Q_1 - Q_2 = 0$$

Δι' ἐπιλύσεως τῆς ἐξισώσεως ὡς πρὸς τὸ  $Q_x$  προκύπτει ὄχι μόνον ἡ ἀριθμητικὴ τιμὴ τοῦ ζητουμένου τόνου τῆς ἀντιδράσεως, ἀλλὰ καὶ τὸ σημεῖον αὐτῆς, προδίδον ἂν ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐνδόθερμος ἢ ἐξόθερμος, τοῦτέστιν ἂν αὕτη συνοδεύεται ἀπὸ ἀπορρόφησης ἢ ἀπὸ ἐκλυσις θερμοτήτος. Ἡ θερμοτῆς καύσεως ἑνὸς γραμμορίου ἀκετυλενίου  $Q_1$  ἀνέρχεται εἰς 311,5, ἡ θερμοτῆς καύσεως ἑνὸς ἀτόμου ἀνθρακος εἰς 94,4 καὶ ἑνὸς μορίου ὑδρογόνου εἰς 68,4 μεγάλας θερμίδας. Ἐξ αὐτῶν προκύπτει ἡ ζητούμενη θερμοτῆς σχηματισμοῦ ἑνὸς γραμμορίου ἀκετυλινίου

$$(\pm) Q_x = Q_2 - Q_1 = +257,2 - 311,5 \\ Q_x = -54,3$$

Ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως (1) δὲν περιορίζεται βέβαια μόνον εἰς τὸν ὑπολογισμὸν θερμοτήτων σχηματισμοῦ χημικῶν ἐνώσεων, ἀλλὰ, ὡς ἔχουσα γενικωτάτην ἰσχύν, δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ δι' ὅσονδήποτε πολυπλόκου μετασχηματισμοῦ τῆς ὕλης, οἷτινες συνοδεύονται ὑπὸ μεταβολῶν τοῦ ἐνεργητικοῦ της περιεχομένου. Οἱ Haber καὶ Born ὑπελόγησαν π. χ. τὴν θερμοτῆτα ἐνώσεως ἑνὸς ἠλεκτρονίου μετ' ἑνὸς ἀτόμου χλωρίου πρὸς σχηματισμὸν ἑνὸς ἀνιόντος χλωρίου, τῇ βοήθειᾳ τῆς κάτωθι κυκλικῆς μεταβολῆς:



ἡ ὁποία περιλαμβάνουσα ὡς τμήμα αὐτῆς καὶ τὴν ζητούμενην θερμοτῆτα σχηματισμοῦ ἑνὸς ἰόντος χλωρίου ἐξ ἀτομικοῦ χλωρίου καὶ ἠλεκτρονίου  $Q_x$  ἀποτελεῖται ἀπὸ τὰς ἐξῆς μετατροπᾶς:

1. Μετατροπὴ στερεοῦ χλωριούχου νατρίου [NaCl] εἰς ἕν ζεῦγος ἰόντων νατρίου καὶ χλωρίου, ἐν ἀερίῳ καταστάσει εὐρισκομένων καὶ εἰς ἀπειρον ἀπ' ἀλλήλων ἀπόστασιν. Πρὸς τοῦτο ἀπορροφᾶται ἡ θερμοτῆς  $-Q_1$  ἐξ 182 θερμίδων κατὰ γραμμομόριον, ἣτις ὀνομάζεται ἐνέργεια

κρυσταλλικοῦ πλέγματος, διότι παριστᾷ πράγματι τὴν ἐνέργειαν διὰ τῆς ὁποίας συγκρατοῦνται τὰ ἰόντα εἰς τὸν κρυστάλλον.

2. Ἐξουδετέρωσις τῶν ἀερίων ἰόντων, δηλ. μετατροπὴ τοῦ ἀερίου κατιόντος τοῦ νατρίου  $\text{Na}^+$  εἰς ἀέριον μεταλλικὸν νάτριον ( $+Q_2$ ) καὶ τοῦ ἀνιόντος τοῦ χλωρίου  $\text{Cl}^-$  εἰς ἀτομικὸν χλώριον ( $\pm Q_x$ ). Τὸ ποσὸν θερμοτήτος  $Q_2$  προσδιορίζεται ἐκ τοῦ μήκους τοῦ κύματος τῆς ὀρικῆς συχνότητος, πρὸς τὴν ὁποίαν τείνουν αἱ φασματικαὶ γραμμαὶ τοῦ ἀτομικοῦ φάσματος τοῦ μεταλλικοῦ νατρίου <sup>1)</sup> καὶ ἰσοῦται μετ' +117 θερμίδας.  $Q_x$  εἶναι ἡ ζητούμενη θερμοτῆς σχηματισμοῦ τοῦ ἀνιόντος τοῦ χλωρίου.

3. Συμπύκνωσις τοῦ ἀερίου νατρίου εἰς στερεὸν μεταλλικὸν νάτριον (θερμοτῆς συμπυκνώσεως  $Q_3 = +27$  θερμ.) καὶ μετατροπὴ τοῦ ἀτομικοῦ χλωρίου εἰς μοριακὸν χλώριον ἐν τῇ συνήθει του καταστάσει (θερμοτῆς  $Q_4 = +29$  θερμ.).

4. Ἐνωσις μεταλλικοῦ νατρίου μετὰ μοριακοῦ χλωρίου πρὸς σχηματισμὸν στερεοῦ χλωριούχου νατρίου, διὰ τῆς ὁποίας ἐπανερχεται τὸ σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν, Ἡ θερμοτῆς ἐνώσεως  $Q_5$  εἶναι ἀπ' εὐθείας μετρητὴ καὶ ἀνέρχεται εἰς +98 θερμίδας.

Θέτοντες τὸ αλγεβρικό άθροισμα τῶν ἐνεργειῶν αὐτῶν ἴσον πρὸς τὸ μηδέν, ἦτοι:

$$(\pm) Q_x - Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 0$$

εὐρίσκομεν τὴν τιμὴν τοῦ  $Q_x$  ἴσην πρὸς -89 θερμ. δηλ. ἵνα ἀποχωρισθῇ τὸ ἀνιὸν τοῦ χλωρίου ἀπ' ἑνὸς ἠλεκτρονίου καὶ σχηματίσῃ ἀτομικὸν χλώριον ἀπαιτοῦνται 89 θερμίδες κατὰ γραμμομόριον.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον ὑπολογίζεται ἡ θερμοτῆς σχηματισμοῦ μιᾶς τυχούσης, ἔστω καὶ ὑποθετικῆς ἐνώσεως ἐκ τῶν στοιχείων αὐτῆς, ὥστε δι' αὐτῆς νὰ ἔχωμεν ἕν μέτρον τοῦ περιεχομένου τῆς ἐνεργείας καὶ κατὰ συνέπειαν ἐν κατὰ προσέγγισιν μέτρον τῆς σταθερότητος αὐτῆς. Ὁ κάτωθι πίναξ ἀναφέρεται εἰς τὸν τόνον ἀντιδράσεως τοῦ σχηματισμοῦ ἐνώσεων ἐκ τῶν στοιχείων των εἰς τὴν φυσικὴν κατάστασιν, εἰς τὴν ὁποίαν αὐτὰ εὐρίσκονται εἰς συνήθη θερμοκρασίαν.

Πίναξ 2.

**Θερμότητες σχηματισμοῦ ἐνώσεων.**

He Cl - 270.0	μεγ. θερμ.	Na Cl	98.5	μεγ. θερμ.
Ar Cl - 126.0	» »	Li Cl	97.0	» »
Li Cl <sub>2</sub> - 250.0	» »	Mg Cl <sub>2</sub>	151.0	» »
Al Cl <sub>3</sub> + 35.0	» »	Mg Cl	18.0	» »

<sup>1)</sup> Βλ. κεφάλαιον VI ἀτομικῆς θεωρίας.

Ἐκ τοῦ πίνακος ἐμφαίνεται ὅτι τὸ ὑποθετικὸν χλωρίδιον τοῦ ἡλίου  $\text{HCl}$  εἶνε ἔνωσησις λίαν ἐνδόθερμος καὶ εἰς τοῦτο ὀφείλεται ἀσφαλῶς ἡ μὴ ὑπαρξίς της. Ὅμοίως ἡ ἔνωσησις ἑνὸς ἀτόμου λιθίου μετὰ δύο ἀτόμων χλωρίου πρὸς σχηματισμὸν ἑνὸς διχλωριδίου τοῦ λιθίου θὰ ἀπερρόφα μέγα ποσὸν θερμότητος· τοῦτο θὰ ἐσήμαινε ὑψηλὴν ἐνεργητικὴν στάθμην καὶ συνεπῶς ἀστάθειαν τῆς ἐνώσεως, ἐνῶ ἀντιθέτως ἡ ἔνωσησις αὐτοῦ μετ' ἑνὸς μόνου ἀτόμου χλωρίου εἶναι ἔνωσησις ἐξωθερμική, ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει τὸ εὐσταθὲς  $\text{LiCl}$ , ὡς ἔχον μικρὸν περιεχόμενον ἐνεργείας.

Ἐξ αὐτῶν πηγάζει μία ἀπλῆ ἐνεργητικὴ ἀντίληψις τοῦ χημικοῦ σθένους. Χημικαὶ ἐνώσεις, τῶν ὁποίων ἡ στοιχειομετρικὴ σύνθεσις ἀνταποκρίνεται εἰς τὸ γνωστὸν σθένος τῶν στοιχείων, ἐμφανίζουσι σχετικὰ ἐλάχιστα τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, ἐνῶ ἐκ τῆς συνθέσεως στοιχείων κατ' ἀναλογίαν ἀποκλινούσας τῶν ἀναλογιῶν, τὰς ὁποίας ὀρίζει τὸ χημικὸν σθένος, προκύπτουσι ἐνώσεις μὲ σχετικὰ μέγιστα ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, αἵτινες ἔχουσι τὴν τάσιν νὰ μεταπέσωσι εἰς τὰς ἐνώσεις ἐλαχίστου ἐνεργητικοῦ περιεχομένου. Τὸ ὑποθετικόν, λίαν ἐνδοθερμικὸν  $\text{LiCl}_2$  ἀποσυντίθεται ὑπὸ ἔκλυσιν θερμότητος πρὸς σχηματισμὸν τοῦ ἐξωθερμικοῦ, σταθεροῦ  $\text{LiCl}$  καὶ  $\text{Cl}_2$ .

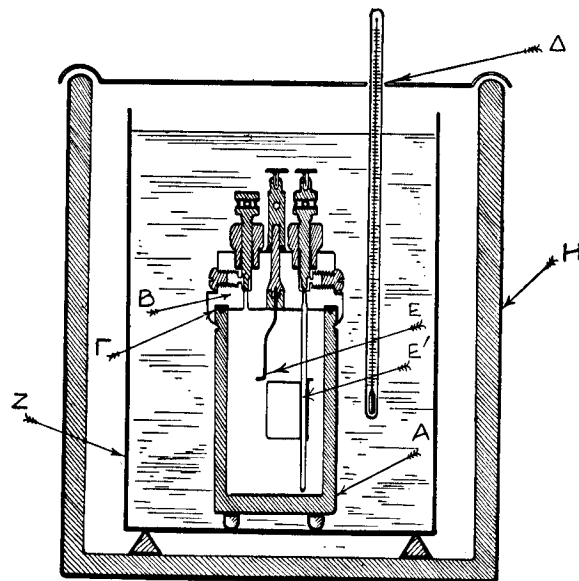
Ὁ νόμος τοῦ Hess τῶν σταθερῶν ἀθροισμάτων ποσῶν θερμότητος, ὅστις σπουδαίως συνετέλεσεν εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς θερμοχημείας, ἀποτελεῖ μίαν μερικὴν μόνον θερμοχημικὴν περίπτωσιν τοῦ ἀναπτυχθέντος πρώτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος.

#### § 4. Μέθοδος προσδιορισμοῦ θερμότητων καύσεως.

Ἡ μεγάλη σπουδαίότης τῆς γνώσεως τῆς θερμότητος σχηματισμοῦ μιᾶς ἐνώσεως ὤθησεν ἐνωρὶς τοὺς ἐρευνητὰς εἰς τὴν ἐπινοήσιν συσκευῶν προσδιορισμοῦ θερμότητων καύσεως· διότι ἐξ ὅλων τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, τῶν ὀργανικῶν ἰδίως ἐνώσεων, μόνον ἡ τελεία καύσις βαίνει μετ' ἐπαρκοῦς ταχύτητος μέχρι τέλους καὶ δύναται συνεπῶς νὰ μετρηθῇ εὐκόλως.

Παραλείποντες τὰς παλαιότερας, ἤδη ἐγκαταλειφθεῖσας, μεθόδους περιγραφόμεναι τὴν μέθοδον τῆς θερμοδομετρικῆς ὀβίδος κατὰ τὸν Berthelot, ἣτις κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἐτελειοποιήθη ὑπὸ τοῦ Roth. Ἡ καύσις τῆς οὐσίας γίνεται ἐντὸς παχυτοίχου χαλυβδίνης ὀβίδος  $A$  (σχ. 2), τῆς ὁποίας τὸ ἐσωτερικὸν τοίχωμα φέρει ἐπίστρωμα σμάλτου, ἐν ἀτμοσφαίρᾳ πεπιεσμένον ὀξυγόνον. Τὸ κοχλιωτὸν ἐπίθεμα  $B$  κλείει τὴν ὀβίδα ἀεροστεγῶς διὰ μεσολαβήσεως ἑνὸς δακτυλίου ἐκ μολύβδου  $\Gamma$ . Εἰς τὰ ἄκρα τῶν δύο μεταλλικῶν ἀγωγῶν  $E$  καὶ  $E'$  προσσαρμόζεται λεπτὸν σύρμα σιδήρου, ἐπὶ τοῦ ὁποίου προσκολλάται ἡ πρὸς καύσιν οὐσία ὑπὸ μορφὴν μικρᾶς πατίλλιας, ἐὰν αὕτη εἶναι στερεά, κατασκευασθεῖσας εἰς εἰδικὸν πιεστήριον.

Διὰ τὴν καύσιν ὑγρῶν χρησιμοποιεῖται μικρὸν δοχεῖον ἐκ λευκοχρόσου ἐντὸς τοῦ ὁποίου τοποθετεῖται ἡ οὐσία· ἡ καύσις μεταδίδεται εἰς μὲν τὴν στερεὰν οὐσίαν διὰ πυρακτώσεως τοῦ σώματος τοῦ σιδήρου, εἰς δὲ τὴν ὑγρὰν διὰ σπινθήρος τοῦ ὑπεράνω αὐτῆς πυρακτωμένου λεπτοῦ σώματος. Ἐπὶ τοῦ ἐπιθέματος εἶναι τοποθετημέναι βαλβίδες ἐπιτρέπουσαι τὴν πλήρωσιν τῆς ὀβίδος μὲ ὀξυγόνον πίεσεως μέχρις 25 ἀτμοσφαιρῶν. Ἡ ὀβίς τοποθετεῖται ἐντὸς μεταλλικοῦ ἐπινικελωμένου δοχείου  $Z$ , πεπληρωμένου ὕδατος, ἐντὸς τοῦ ὁποίου ἐμβαπτίζεται θερμομετρον



Σχ. 2.

Θερμοδομετρικὴ ὀβίς κατὰ τὸν Berthelot.

Beckmann καὶ ἀναδευτήρ. Τὸ δοχεῖον  $Z$  πρὸς καλλιτέραν θερμοκὴν μόνωσιν εὐρίσκεται ἐντὸς τοῦ διπλοτοίχου χαλκίνου δοχείου  $H$ , ὅπερ κατὰ τὴν μέτρησιν καλύπτεται διὰ τῆς ξυλίνης πλακῶς  $\Delta$  ἐκ τῶν ὀπῶν τῆς ὁποίας διέρχεται τὸ θερμομέτρον καὶ τὸ στέλεχος τοῦ ἀναδευτήρος. Ἐπειδὴ τὸ κατὰ τὴν καύσιν παραγόμενον ὕδωρ δυνατὸν νὰ παραμείνῃ εἰς κατάστασιν ἀτμῶν, οἵτινες ἔχουσι διάφορον θερμοκὴν περιεχόμενον τοῦ ὑγροῦ ὕδατος πρὸς τὸ ὁποῖον ἀναφέρονται αἱ θερμοχημικαὶ ἐξισώσεις, προσθέτομεν εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς ὀβίδος ὀλίγα κυβικά ἑκατοστὰ ὕδατος, ἵνα ὁ χῶρος εἶναι πάντοτε κεκορεσμένος ἀπὸ ὕδατος· οὕτω οἱ κατὰ τὴν καύσιν παραγόμενοι ἀτμοὶ συμπυκνοῦνται εἰς ὕδωρ. Μετὰ τὴν τοποθέτησιν τῆς οὐσίας ἐπὶ τοῦ σώματος ἐντὸς τῆς ὀβίδος καὶ τὴν πλήρωσιν αὐτῆς διὰ

πεπιεσμένου δευγόνου παρατηρείται ή θερμοκρασία του ύδατος του θερμοιδόμετρου πρὸ τῆς καύσεως καὶ μετὰ τὴν καύσιν τῆς οὐσίας. Ἐκ τῆς παρατηρουμένης διαφορᾶς τῆς θερμοκρασίας  $\Delta t$ , καὶ τῆς θερμοχωρητικότητος τοῦ θερμοιδόμετρου  $C$  ὑπολογίζεται ή θερμότης καύσεως τῆς οὐσίας  $Q$ , διότι πρέπει νὰ ἰσχύη :

$$Q = C \cdot \Delta t.$$

Τὴν θερμοχωρητικότητα τοῦ θερμοιδόμετρου προσδιορίζομεν εἴτε δι' ἠλεκτρικῆς παροχῆς γνωστοῦ ποσοῦ θερμότητος εἴτε διὰ καύσεως οὐσίας τινὸς ὡς τοῦ καλαμοζαχάρου ἢ τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέως, τῶν ὁποίων ή θερμότης καύσεως εἶναι γνωστή. Τὴν πραγματικὴν ὁμως τιμὴν τῆς θερμότητος καύσεως τῆς οὐσίας εὐρίσκομεν, ἀφοῦ ἐκ τῆς παρατηρουμένης θερμότητος καύσεως ἀφαιρέσωμεν τὴν θερμότητα καύσεως τοῦ σύρματος σιδήρου καὶ τὴν θερμότητα καύσεως τοῦ  $N_2$  (ὄπερ συνήθως περιέχει τὸ χρησιμοποιούμενον δευγόνον) πρὸς νιτρικὸν ὀξύ, ή ποσότης τοῦ ὁποίου προσδιορίζεται ἐν τῷ ὕδατι τῆς ὀβίδος ὀγκομετρικῶς δι' ἐξουδετερώσεως με' ἄλαλι.

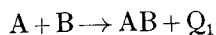
### § 5. Ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τοῦ τόνου ἀντιδράσεων. Ὁ νόμος τοῦ Kirchhoff.

Μία πολὺ ἐνδιαφέρουσα καὶ πρακτικῆς σημασίας ἐφαρμογὴ τοῦ τύπου (1) εἶναι καὶ ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ θερμικοῦ συντελεστοῦ τοῦ τόνου μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως ἢ τῆς λανθάνουσῆς θερμότητος μετατροπῆς τῆς φυσικῆς καταστάσεως οἰουδήποτε συστήματος, ἐκ τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως. Ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ πρώτου ἀξιώματος ἄγει εἰς τὴν ὑπὸ τοῦ Kirchhoff ἀνακαλυφθεῖσαν σχέσιν :

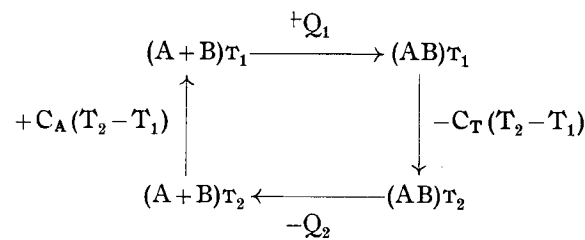
$$\frac{dQ}{dT} = C_A - C_T \quad (2)$$

ἥτις λέγει ὅτι ή παράγωγος τοῦ ποσοῦ τῆς θερμότητος  $Q$ , ὄπερ ἐκλύεται ἢ ἀπορροφᾶται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν, ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν  $T$  ἰσοῦται με' τὴν διαφορὰν τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων τῆς ἀρχικῆς ( $C_A$ ) καὶ τῆς τελικῆς ( $C_T$ ) καταστάσεως τοῦ συστήματος, δηλ. εἰς τὴν περίπτωσιν μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως, με' τὴν διαφορὰν τῆς εἰδικῆς θερμότητος τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν καὶ τῆς εἰδικῆς θερμότητος τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως.

Ἡ παραγωγὴ τοῦ νόμου τοῦ Kirchhoff διὰ μίαν ἐξωθερμικὴν ἀντίδρασιν τοῦ τύπου :



δύναται νὰ γίνη διὰ μιᾶς κυκλικῆς μεταβολῆς κατὰ τὸν ἐξῆς τρόπον :



Αὕτη περιλαμβάνει τὰς ἐξῆς τέσσαρας μετατροπὰς :

1. Τὰ στοιχεῖα  $A$  καὶ  $B$  ἀντιδρῶσιν εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $T_1$  σχηματίζοντα τὴν ἔνωσιν  $AB$  τῆς αὐτῆς θερμοκρασίας, ὑπὸ ἔκλυσιν τοῦ ποσοῦ θερμότητος  $Q_1$ .
2. Θερμαίνομεν τὴν ἔνωσιν  $AB$  ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας  $T_1$  εἰς τὴν ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν  $T_2$  διὰ προσφορᾶς τοῦ ποσοῦ θερμότητος  $-C_T(T_2 - T_1)$ , ἔνθα  $C_T$  σημαίνει τὴν εἰδικὴν θερμότητα τῆς τελικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος τοῦτέστι τῆς ἐνώσεως  $AB$ .
3. Ἀποσυνθέτομεν τὴν ἔνωσιν  $AB$  εἰς τὰ στοιχεῖα  $A$  καὶ  $B$  εἰς τὴν ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν  $T_2$  κατὰ τὴν ἀποσύνθεσιν ἀπορροφᾶται τὸ ποσὸν θερμότητος  $-Q_2$ .
4. Τέλος ἐπαναφέρομεν τὸ σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν, ψύχοντες τὰ στοιχεῖα  $A$  καὶ  $B$  ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας  $T_2$  εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $T_1$  : κατὰ τὴν ψύξιν αὐτὴν ἐκλύεται τὸ ποσὸν θερμότητος  $+C_A(T_2 - T_1)$ , ἔνθα  $C_A$  εἶναι ή θερμοχωρητικότης τοῦ ἀρχικοῦ συστήματος, τοῦτέστι τὸ ἄθροισμα τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων τῶν στοιχείων  $A$  καὶ  $B$ .

Τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα τῶν τεσσάρων αὐτῶν ποσῶν ἐνεργείας πρέπει συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (1) νὰ ἰσοῦται με' τὸ μηδέν, διότι ή ὅλη μεταβολὴ ἦτο κυκλικὴ καὶ τὸ σύστημα ἐπανῆλθε τελικῶς εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν. Συνεπῶς :

$$\begin{aligned} Q_1 - Q_2 + C_A(T_2 - T_1) - C_T(T_2 - T_1) &= 0 \\ Q_1 - Q_2 + (C_A - C_T)(T_2 - T_1) &= 0 \\ \frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} &= C_A - C_T \quad \text{καὶ} \\ \frac{dQ}{dT} &= C_A - C_T \end{aligned}$$

Δι' ὀλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως (2) προκύπτει ἐξίσωσις, ἥτις παριστᾷ τὴν ἐξάρτησιν τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

Εἰς περιπτώσιν καθ' ἣν δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν τὴν διαφορὰν τῶν εἰδικῶν θερμότητων ὡς ἀνεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας, ἡ ἔξισσις ἔχει τὴν ἀπλὴν μορφήν (3)

$$\int dQ = \int (C_A - C_T) dT$$

$$Q = (C_A - C_T)T + C \quad (3)$$

ἐνθα  $C$  παριστᾷ τὴν σταθερὰν τῆς ὀλοκληρώσεως. Ἀπὸ φυσικῆς ἀπόψεως ἡ σταθερὰ  $C$  σημαίνει τὸν τόνον τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν· διότι διὰ  $T=0$  τὸ  $Q$  γίνεται ἴσον μὲ  $C$ . Δυνάμεθα λοιπὸν νὰ γράψωμεν ἀντὶ  $C$  τὸ σύμβολον  $Q_0$  ὥστε νὰ προκύψῃ ἡ ἔξισσις:

$$Q_T = (C_A - C_T)T + Q_0 \quad (3')$$

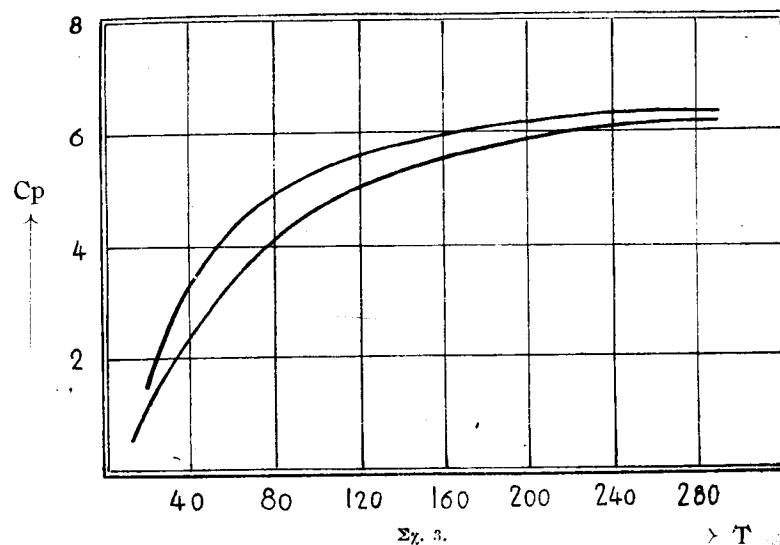
Εἶναι προφανές, ὅτι ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν  $Q_0$  δὲν εἶναι ἀπ' εὐθείας προσδιορίσιμος. Ἀφ' ἑνὸς μὲν διότι ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς δὲν εἶναι ἐφικτὴ<sup>1)</sup>, ἀφ' ἑτέρου δὲ διότι εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας αἱ ταχύτητες τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων ἐλαττοῦνται ῥαγδαίως, ὥστε νὰ μὴ λαμβάνῃ κἂν χώραν ἔνωσις τῶν στοιχείων. Τὸ  $Q_0$  εἶναι ὅμως μαθηματικῶς ὑπολογίσιμον, ὅταν εἶναι γνωστά, ἡ τιμὴ τοῦ ὀλοκληρώματος  $\int (C_A - C_T) dT$  μέχρι χαμηλωτάτων θερμοκρασιῶν πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς καὶ ἡ τιμὴ τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως εἰς μίαν οἰανδήποτε θερμοκρασίαν. Ἀφ' ἑτέρου τὸ ὀλοκλήρωμα εἶναι τότε μόνον ὑπολογίσιμον, ὅταν εἶναι γνωστὴ ἡ μορφή τῆς ἔξαρθήσεως τῶν εἰδικῶν θερμότητων ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Διότι καὶ αἱ εἰδικαὶ θερμότητες πίπτουσι, ταπεινουμένης τῆς θερμοκρασίας καὶ πιθανώτατα μηδενίζονται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός.

Ἐς χρησιμείωσιν ὡς παράδειγμα ὁ θερμοκὸς συντελεστὴς τῆς θερμότητος μετατροπῆς τοῦ λευκοῦ κασιτέρου εἰς τεφρόν.

Αἱ ἀτομικαὶ θερμότητες τῶν δύο ἄλλοτροπικῶν μορφῶν τοῦ κασιτέρου εἶναι γνωσταὶ μέχρι χαμηλωτάτων θερμοκρασιῶν αἱ καμπύλαι τοῦ σχήματος (3) δεικνύουσι ὅτι αἱ τιμαὶ αὐτῶν ἐλαττοῦνται, ταπεινουμένης τῆς θερμοκρασίας, τείνουσαι πρὸς τὸ μηδέν διὰ  $T=0$ . Τὸ ἔμβადόν, ὅπερ περικλείουσι αἱ δύο καμπύλαι, παριστᾷ τὴν τιμὴν τοῦ ὀλοκληρώματος  $\int (C_A - C_T) dT$ , ὥστε νὰ εἶναι δυνατὸς ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως μέχρι χαμηλωτάτων θερμοκρασιῶν. Ἡ καμπύλη τοῦ σχήματος (4) παριστᾷ οὕτω τὴν ὑπολογισθεῖσαν ἐξάρτησιν τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως

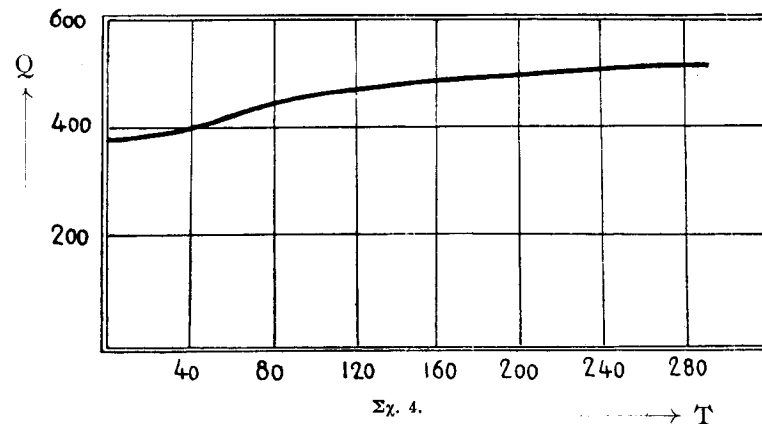
<sup>1)</sup> Ἴδὲ τρίτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα, θεώρημα τοῦ Nernst.

ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Διὰ συνήθη θερμοκρασίαν (19°) ἡ θερμότης με-



Ἐπι. 3. Ἀτομικαὶ θερμότητες τοῦ λευκοῦ καὶ τεφροῦ κασιτέρου.

τατροπῆς ἀνέρχεται εἰς 522,5 θερμ., ἐνῶ διὰ τὸ ἀπόλυτον μηδέν αὕτη ὑπολογίζεται εἰς 386 θερμίδας.



Ἐπι. 4. Θερμότης μετατροπῆς τῶν δύο ἄλλοτροπικῶν μορφῶν τοῦ κασιτέρου.

Τὸ γεγονός, ὅτι τὸ  $Q$  δὲν μηδενίζεται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός, δηλοῖ ὅτι τὸ περιεχόμενον τῆς ἐνεργείας τοῦλάχιστον ἑνὸς τῶν δύο σωμάτων εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν εἶναι διάφορον τοῦ μη-

δενός, ἀφοῦ ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως, εἰς τὴν περίπτωσιν μὴ παραγωγῆς ἐξωτερικοῦ μηχανικοῦ ἔργου, παριστᾷ τὴν διαφορὰν τοῦ ἐνεργητικοῦ περιεχομένου τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Ἐξ αὐτῶν ἀγόμεθα εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδὲν τὰ σώματα διατηροῦσι ποσὸν τι ἐνεργείας, ὅπερ θὰ ὀνομάσωμεν ἐνέργειαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός.

Ἡ νεωτέρα ἐξέλιξις τῆς θεωρίας τῶν κουάντων <sup>1)</sup> ἐπεβεβαίωσε τὴν ὑπόθεσιν αὐτήν, ὀρίσασα τὴν ἐνέργειαν τοῦ γραμμικοῦ δονητοῦ εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδὲν διὰ τῆς σχέσεως:

$$E = \frac{1}{2} h\nu$$

ἐνθα  $\nu$  εἶναι ἡ συχνότης, μεθ' ἧς δονοῦνται τὰ ἄτομα εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός καὶ  $h$  ἡ σταθερὰ τοῦ Planck.

### § 6. Ἐσωτερικὴ ἐνέργεια, θερμότης, μηχανικὸν ἔργον.

Διὰ τοῦ συμβόλου  $U$  παρεστάθη ἡ μεταβολὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἐνὸς συστήματος, δηλ. αἱ μεταβολαὶ ὄλων ἐν γένει τῶν μορφῶν ἐνεργείας, τὰς ὁποίας δύναται νὰ περικλύσῃ τὸ σύστημα. Ἐκ τῆς πληθώρας τῶν μορφῶν τῆς ἐνεργείας, αἵτινες συμβολίζονται διὰ τοῦ  $U$ , ἡ θερμοδυναμικὴ θεωρεῖ μίαν μόνον ἰδιαιτέρως, λόγῳ τῆς ἐντελῶς ἰδιαζούσης ἐσωτερικῆς τῆς φύσεως, τὴν θερμότητα. Καὶ τοῦτο διότι ἡ θερμότης, ὡς θὰ ἴδωμεν εἰς τὸ δεύτερον ἀξίωμα, εἶναι ἡ μόνη μορφή ἐνεργείας, ἣτις μόνον μερικῶς μετατρέπεται εἰς ὠφέλιμον μηχανικὸν ἔργον. Θὰ χαρακτηρίσωμεν τὴν μὲν θερμότητα διὰ τοῦ συμβόλου  $Q$ , τὰς δὲ λοιπὰς μορφὰς ἐνεργείας, αἵτινες εἶναι καθ' ὅλοκληρίαν μετατρέπται εἰς μηχανικὸν ἔργον, διὰ τοῦ συμβόλου  $A$ . Ὡστε ἡ θερμοδυναμικὴ ἀρκεῖται διὰ τὸν τέλειον ἐνεργητικὸν χαρακτηρισμὸν ἐνὸς συστήματος εἰς τὸν χωρισμὸν τῆς πληθῆος τῶν ἐνεργειῶν, αἵτινες ἐμπεριέχονται εἰς τὴν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν  $U$ , εἰς δύο μόνον μορφὰς, τὴν θερμότητα  $Q$  καὶ τὸ μηχανικὸν ἔργον  $A$ .

Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ χωρισμοῦ αὐτοῦ τὸ πρῶτον ἀξίωμα διατυπῶνται ἀναλυτικώτερον ὡς ἑξῆς: Ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας  $U$  ἐνὸς μεταβαλλομένου συστήματος πρέπει νὰ ἰσοῦται μετὰ τὸ ὑπὸ τοῦ συστήματος παραχθὲν μηχανικὸν ἔργον  $A$ , ἢ λαττωμένον κατὰ τὸ ποσὸν θερμότητος  $Q$ , ὅπερ προσήχθη εἰς τὸ σύστημα, ἥτοι:

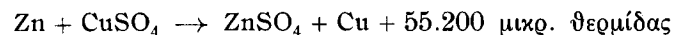
$$U = A - Q \quad (5)$$

<sup>1)</sup> Ἰδὲ κεφάλαιον VI ἀτομικῆς θεωρίας.

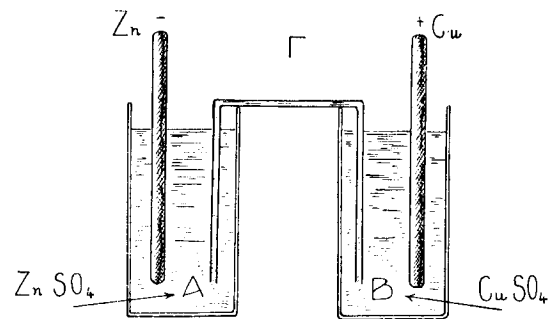
Σύμφωνα μετὰ τὸν ὀρισμὸν αὐτὸν τὰ σύμβολα  $U$ ,  $A$ ,  $Q$ , τὰ ὁποῖα εἶναι διαφορικά, διότι παριστῶσι τὰς διαφορὰς τῶν ἐνεργητικῶν καταστάσεων, εἶναι συνδεδεμένα μετὰ ὀρισμένα σημεῖα δι' ὀρισμένας κατευθύνσεις τῆς ῥοῆς τῆς ἐνεργείας. Οὕτω λογίζονται θετικῶς τὰ ὑπὸ τοῦ συστήματος ἀποδιδόμενα ποσὰ ἐσωτερικῆς ἐνεργείας καὶ μηχανικοῦ ἔργου ὡς καὶ τὰ ὑφ' ἡμῶν εἰς τὸ σύστημα προσαγόμενα ποσὰ θερμότητος. Αἱ ἀντίστροφοι ῥοαὶ ἐνεργείας χαρακτηρίζονται δι' ἀρνητικοῦ σημείου.

Ὡς ἀνωτέρω ἀνεπτύχθη, τὸ διαφορικὸν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας  $U$  εἶναι ἀνεξάρτητον τῆς ὁδοῦ, ἣν ἀκολουθοῦμεν κατὰ τὴν ἀλλοίωσιν τοῦ συστήματος, δηλαδὴ εἶναι ἐν τέλειον διαφορικόν. Δὲν συμβαίνει ὅμως τὸ αὐτὸ μετὰ τὰ διαφορικά τοῦ μηχανικοῦ ἔργου καὶ τῆς θερμότητος,  $dA$  καὶ  $dQ$ , τὰ ὁποῖα γενικῶς δὲν εἶναι τέλεια διαφορικά. Τόσον τὸ μηχανικὸν ἔργον, ὅσον καὶ ἡ θερμότης, αἵτινα συνοδεύουν τὰς ἀλλοιώσεις τῆς καταστάσεως ἐνὸς συστήματος, ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὸν τρόπον κατὰ τὸν ὁποῖον γίνονται αἱ μετατροπαὶ αὐταί.

Προκειμένου λόγου χάριν περὶ τῆς ἐξωθερμικῆς ἀντιδράσεως



ἣτις συνίσταται εἰς τὴν ἐκτόπισιν τοῦ χαλκοῦ ἐκ τοῦ θειικοῦ χαλκοῦ διὰ τοῦ ἠλεκτροαρνητικωτέρου ψευδαργύρου ὑπὸ ἔκλυσιν 55.200 μικρῶν θερμίδων, δυνάμεθα νὰ ἐξεύρωμεν τρόπον διεξαγωγῆς τῆς αὐτῆς ἀκριβῶς ἀντιδράσεως μετὰ ἐλαχίστην ἔκλυσιν θερμότητος, παραγομένου ἀντ' αὐτῆς ὠφέλιμου μηχανικοῦ ἔργου. Ὁ τρόπος αὐτὸς συνίσταται εἰς τὴν κατασκευὴν ἐνὸς γαλβανικοῦ στοιχείου παράγοντος ἠλεκτρικὸν ρεῦμα



Σχ. 5.

ἐξ αὐτῆς ταύτης τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως. Τὸ γαλβανικὸν αὐτὸ στοιχεῖον (σχ. 5) ἀποτελεῖται ἐξ ἐνὸς ἐλάσματος  $Zn$  ἐμβαπτισμένου ἐντὸς διαλύματος  $ZnSO_4$  καὶ ἐξ ἐνὸς ἐλάσματος  $Cu$  ἐμβαπτισμένου ἐντὸς διαλύματος  $CuSO_4$ . Τὰ δύο, τοὺς ἠλεκτρολύτας περιέχοντα, δοχεῖα  $A$  καὶ  $B$  συνδέονται δι' ἐνὸς ἠλεκτρολυτικοῦ συνδέσμου  $\Gamma$ . Τὰ μεταλλικὰ ἐλάσματα παρουσιάζουν διαφορὰν ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ, ἴσην πρὸς 1,10 Volt κατὰ τὴν σύνδεσίν των δι' ἐνὸς μεταλλικοῦ ἀγωγοῦ ῥέει δι' αὐτοῦ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα. Ἐφ' ὅσον τὸ ρεῦμα διέρχεται διὰ τοῦ συστήματος παρατηροῦμεν διάλυσιν



τοῦ ἐλάσματος τοῦ ψευδαργύρου καὶ ἀπόθεσιν μεταλλικοῦ χαλκοῦ ἐπὶ τοῦ ἐλάσματος τοῦ χαλκοῦ δηλ. παρατηροῦμεν τὴν ἀνω ἀντίδρασιν κατανεμημένην εἰς τὰ δύο δοχεῖα A καὶ B. Τὸ ἠλεκτρικὸν ῥεῦμα μετατρέπεται καθ' ὁλοκληρίαν εἰς μηχανικὸν ἔργον ἰσοδύναμον πρὸς 50.400 θερμίδας. Τοποθετοῦντες τὸ στοιχεῖον ἐντὸς θερμομέτρου, παρατηροῦμεν ὅτι τὸ πῶσον τῆς ταυτοχρόνως ἐκλυομένης θερμότητος, ἐφ' ὅσον τὸ στοιχεῖον ἐργάζεται παράγον μηχανικὸν ἔργον, ἀνέρχεται μόλις εἰς 4800 θερμίδας κατὰ γραμμάτομον ἀποτεθέντος χαλκοῦ. Κατ' ἀκολουθίαν τροποποιήσαντες τὴν διεξαγωγὴν τῆς ἀντιδράσεως, δηλαδὴ ἀκολουθήσαντες μίαν ἄλλην ὁδὸν διὰ τὴν μεταφορὰν τοῦ συστήματος ἀπὸ τὴν κατάστασιν A ( $Zn + CuSO_4$ ) εἰς τὴν κατάστασιν B ( $ZnSO_4 + Cu$ ) παρηγάγομεν μεγάλην ποσότητα μηχανικοῦ ἔργου μικρὰν δὲ θερμότητος. Ἐξ αὐτῶν ἀποδεικνύεται ὁ ἰσχυρισμός μας ὅτι  $dA$  καὶ  $dQ$  δὲν εἶναι τέλεια διαφορικά.

Οἰαδιήποτε ὅμως καὶ ἂν εἶναι αἱ τιμαὶ τοῦ  $dA$  καὶ  $dQ$ , ταῦτα ἀλλοιοῦνται κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἡ διαφορὰ αὐτῶν  $dA - dQ$  νὰ εἶναι πάντοτε ἡ αὐτὴ, ἀνεξαρτήτως τῆς ὁδοῦ τὴν ὁποίαν ἀκολουθοῦμεν, διότι αὕτη ἰσοῦται μὲ τὸ  $dU$ , ὅπερ εἶναι τέλειον διαφορικόν. Τὸ διαφορικὸν τοῦ ἔργου  $dA$  ὡς καὶ τὸ διαφορικὸν τῆς θερμότητος  $dQ$  εἶναι ἐπίσης τέλεια διαφορικά μόνον εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν

$$dQ = 0 \text{ ἢ } dA = 0,$$

διότι τότε συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (5) ἐξισοῦνται μὲ τὸ  $dU$ .

### § 7. Περὶ καταστατικῶν ἐξισώσεων. Γενικὴ ἐξίσωσις τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων.

Διὰ τὸν τέλειον χαρακτηρισμὸν τῆς καταστάσεως ἑνὸς συστήματος ἀπαιτεῖται σειρὰ δεδομένων, ἐκ τῶν τιμῶν τῶν ὁποίων σχηματίζομεν σαφῆ εἰκόνα τῆς καταστάσεως, εἰς τὴν ὁποίαν εὐρίσκεται τὸ σύστημα. Τὰ δεδομένα ταῦτα ὀνομάζονται μεταβληταὶ τοῦ συστήματος, καθόσον αἱ τιμαὶ αὐτῶν δὲν εἶναι σταθεραὶ, ἀλλὰ μεταβάλλονται συμφώνως πρὸς τὰς ἀλλοιώσεις τοῦ συστήματος. Ἡ θερμοδυναμικὴ ἀρκεῖται εἰς τὰς ἐξῆς τέσσαρας μεταβλητὰς πρὸς χαρακτηρισμὸν τοῦ συστήματος, τὴν μᾶζαν  $m$ , τὸν ὄγκον  $v$ , τὴν πίεσιν  $p$  καὶ τὴν θερμοκρασίαν  $T$ . Αἱ μεταβληταὶ δὲν εἶναι ἀνεξάρτητοι ἀλλήλων· ὁ τρόπος τῆς ἀμοιβαίας αὐτῶν ἐξαρτήσεως χαρακτηρίζει πάλιν τὴν φυσικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος. Δυνάμεθα, ἐκλέγοντες τὸν ὄγκον ὡς ἀνεξάρτητον μεταβλητὴν, νὰ παραστήσωμεν αὐτὸν ὡς ἐξάρτησιν τοῦ ἄλλου κατὰ τὸν ἐξῆς τρόπον

$$v = F(m, p, T).$$

Ἡ μορφή τῆς συναρτήσεως  $F$  εἶναι διάφορος διὰ τὴν ἀέριον, ὑγρὰν

καὶ στερεὰν κατάστασιν τῆς ὕλης καὶ χαρακτηροῦνται αὐτάς. Ἡ ἐξίσωσις ἐκείνη, ἥτις δι' ἐκάστην κατάστασιν τῆς ὕλης ὁρίζει τὸν τρόπον τῆς ἐξαρτήσεως τῶν μεταβλητῶν ἀπ' ἀλλήλας, ὀνομάζεται καταστατικὴ ἐξίσωσις, ὡς χαρακτηρίζουσα τὴν κατάστασιν πρὸς τὴν ὁποίαν ἀναφέρεται.

Εἶναι ὅμως δυνατόν, ἀνεξαρτήτως πάσης καταστατικῆς ἐξισώσεως δι' ὅλας δηλ. τὰς καταστάσεις τῆς ὕλης, νὰ παραχθῶσι σχέσεις τινὲς μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν, αἵτινες δὲν στεροῦνται πρακτικῆς σημασίας. Οὔτω πρέπει νὰ ὑφίσταται ἡ κάτωθι σχέσις (6) μεταξὺ τοῦ θερμοικοῦ

συντελεστοῦ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ , τοῦ ἐλαστικοῦ συντελεστοῦ ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν  $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$  καὶ τοῦ θερμοικοῦ συντελεστοῦ πίεσεως ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = - \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} \quad (6)$$

ὥστε διὰ μετρήσεως μόνον τῶν δύο ἐξ αὐτῶν νὰ δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὸν τρίτον.

Πρὸς παραγωγὴν τῆς ἐξισώσεως (6) θεωροῦμεν μεταβολὴν τινὰ τοῦ ὄγκου  $dv$  διὰ ταυτοχρόνου μεταβολῆς πίεσεως καὶ θερμοκρασίας<sup>1)</sup>. Κατὰ τοὺς κανόνας τῆς μερικῆς διαφορήσεως θὰ ἰσχύη:

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

δηλ. ἡ ὀλικὴ μεταβολὴ τοῦ ὄγκου θὰ ἰσοῦται μὲ τὸ ἄθροισμα τῶν μεταβολῶν τοῦ ὄγκου διὰ μεταβολῆς τῆς πίεσεως ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν  $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$  καὶ τῆς μεταβολῆς αὐτοῦ διὰ μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT$ . Θέτοντες  $dv = 0$  ἔχομεν:

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

καὶ ἐξ αὐτῆς δι' ἀπλῶν ἀλγεβρικῶν μετατροπῶν καταλήγομεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (6).

Αἱ τιμαὶ τῶν παραγῶγων αὐτῶν ἐξαρθῶνται, ἐννοεῖται, ἐκ τῆς εἰδικῆς

<sup>1)</sup> Ὅλαι αἱ περαιτέρω ἐξισώσεις θὰ ἀναφέρωνται εἰς ἓν γραμμομόριον τοῦ ὁμογενοῦς συστήματος, ὥστε νὰ μὴ ἔχωμεν ἀνάγκην συμπεριλήψεως τῆς μεταβλητῆς τῆς μάζης.

μορφής της καταστατικής εξισώσεως του θεωρουμένου συστήματος, ή οποία δύναται να είναι λίαν απλή, ως εις την περίπτωσιν των ιδανικῶν αερίων, ή και ἄκρως πολύπλοκος, ως εις την περίπτωσιν των υγρῶν. Πάντοτε ὁμως δυνάμεθα να ὑπολογίσωμεν διὰ τῆς γενικῆς εξισώσεως (6) ἕνα τῶν τριῶν αὐτῶν συντελεστῶν ἐκ τῶν δύο ἄλλων, πειραματικῶς ἐξακριβωθέντων.

Οὕτω π. χ. διὰ 0° καὶ πίεσιν ἀτμοσφαιρικὴν ὁ μὲν θερμικὸς συντελεστής τῆς διαστολῆς  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  τοῦ Hg εἶναι  $1,8 \cdot 10^{-4}$  ὁ δὲ ἔλαστικὸς  $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$  ἴσος πρὸς  $3,9 \cdot 10^{-6}$ . Ἐξ αὐτῶν ὑπολογίζεται ὁ θερμικὸς συντελεστής πίεσεως:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{3,9 \cdot 10^{-6}} = 46$$

δηλ. ἡ πίεσις τοῦ ὑδραργύρου ἀυξάνεται κατὰ 46 ἀτμοσφαιρας, ὅταν ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ ἀυξηθῆ κατὰ ἕνα βαθμὸν. ἵνα κρατήσωμεν τὸν ὄγκον τοῦ ὑδραργύρου σταθερὸν κατὰ τὴν ἀύξησιν τῆς θερμοκρασίας του κατὰ ἕνα βαθμὸν, πρέπει νὰ ἐξασκήσωμεν ἐπ' αὐτοῦ πίεσιν 46 ἀτμοσφαιρῶν.

Καθ' ὅμοιον τρόπον δύναται νὰ παραχθῶσι γενικαὶ ἐξισώσεις διὰ τὰς εἰδικὰς θερμότητας τῶν σωμάτων, ἰσχύουσαι δι' ὅλας τὰς καταστάσεις αὐτῶν.

Ὀνομάζομεν εἰδικὴν θερμότητα ἑνὸς σώματος τὸ ποσὸν θερμότητος, ὅπερ ἀπαιτεῖ ἡ μονὰς τῆς μάζης τοῦ θεωρουμένου σώματος δι' ἀύξησιν τῆς θερμοκρασίας του κατὰ ἕνα βαθμὸν, τοῦτέστι τὴν παράγωγον  $\frac{dQ}{dT}$  ἀναφερομένην εἰς ἕν γραμμάριον. Τὴν εἰδικὴν θερμότητα ἑνὸς γραμμορίου ἢ ἑνὸς γραμματίμου ὀνομάζομεν μοριακὴν θερμότητα ἢ ἀτομικὴν θερμότητα.

Σχηματίζομεν τὴν παράγωγον τῆς θερμότητος Q ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν T εἰς τὴν ἐξίσωσιν (3), ἀφοῦ ἀντικαταστήσωμεν τὸ διαφορικὸν τοῦ ἔργου A διὰ τοῦ ἰσοδυνάμου του  $p \cdot dv$ , διαφοροποιῶμεν δηλαδή τὴν ἐξίσωσιν

$$Q = p \, dv - U$$

ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν καὶ παρατηροῦμεν ὅτι πρέπει νὰ διακρίνωμεν δύο περιπτώσεις τῆς μεταβολῆς τοῦ Q, ὅταν ὁ ὄγκος εἶναι σταθερὸς καὶ ὅταν ἡ πίεσις παραμένῃ σταθερὰ μεταβαλλομένου τοῦ ὄγκου. Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ἔχομεν:

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (7)$$

δηλαδή ἡ εἰδικὴ θερμότης ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον ἰσοῦται μὲ τὴν παράγωγον τῆς ὀλικῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν. Εἰς τὴν περίπτωσιν σταθερᾶς πίεσεως καὶ μεταβλητοῦ ὄγκου ἔχομεν.

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$$

καὶ ἐπειδὴ

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

ἀντικαθιστῶντες ἔχομεν

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p = \left[ p - \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (8)$$

Σχηματίζοντες τὴν διαφορὰν τῶν δύο μοριακῶν θερμότητων δι' ἀφαιρέσεως τῶν δύο ἐξισώσεων (7) καὶ (8) κατὰ μέλη, καταλήγομεν εἰς τὴν γενικὴν σχέσιν:

$$C_p - C_v = \left[ p - \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (9)$$

Ἡ ἐνεργητικὴ διαφορὰ τῶν δύο μοριακῶν θερμότητων  $C_p$  καὶ  $C_v$  συνίσταται εἰς τὸ μηχανικὸν ἔργον, ὅπερ παρήγαγε τὸ σύστημα κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν αὐτοῦ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν κατὰ τὴν ἀύξησιν τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ κατὰ ἕνα βαθμὸν. Τὸ δεξιὸν μέλος τῆς ἐξισώσεως (9) παριστᾷ πράγματι τὸ μηχανικὸν τοῦτο ἔργον δι' ὅλας ἔν γένει τὰς καταστάσεις τῆς ὕλης, διότι οὐδεμία παραδοχὴ σχετικὴ μὲ τὴν φυσικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος ἐγένετο κατὰ τὴν παραγωγὴν τῆς ἐξισώσεως. Ἐννοεῖται, ὅτι διὰ τὴν ἀνεύρεσιν τῆς ἀριθμητικῆς τιμῆς τοῦ μηχανικοῦ ἔργου τῆς ἐκάστοτε θεωρουμένης καταστάσεως τοῦ συστήματος πρέπει νὰ εὔρωμεν τὰς τιμὰς τῶν παραγῶγων  $\left(\frac{dU}{dv}\right)_T$  καὶ  $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$  ἐπὶ τῇ βάσει τῆς καταστατικῆς αὐτῆς ἐξισώσεως.

Διὰ τὰ ἰδανικὰ αέρια π. χ. τῶν ὁποίων ἡ καταστατικὴ ἐξίσωσις εἶναι:

$$p v = R T$$

ἐνθα R εἶναι μία σταθερὰ ἀνεξάρτητος ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ αερίου,

$$\text{τὸ μὲν } \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \text{τὸ δὲ } \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

Δι' αντικατάστασως τῶν τιμῶν αὐτῶν εἰς τὴν ἑξίσωσιν (9) εὐρίσκομεν:

$$C_p - C_v = R \quad (10)$$

Ἄρα ἡ σταθερὰ τῶν ἀερίων  $R$  εἶναι τὸ ὑπὸ τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου παραγόμενον μηχανικὸν ἔργον κατὰ τὴν θέρμασιν του κατὰ ἓνα βαθμὸν, ὡστε θερμότης ἐμφανίζεται ἰσοδύναμος μὲ μηχανικὸν ἔργον. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον εὗρε τὸ πρῶτον ὁ  $J. R. Mayer$  τὴν ἀρχὴν τοῦ ἰσοδυναμίου.

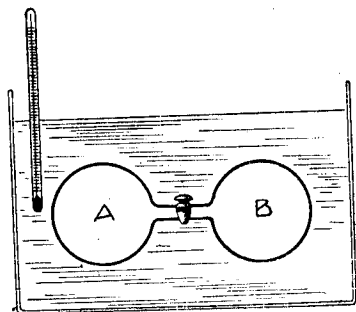
### § 8. Τὸ ἰδανικὸν ἀέριον. Ἡ καταστατικὴ τοῦ ἑξίσωσις καὶ τὸ φαινόμενον τοῦ Joule.

Τὸ ἀπλούστερον θερμοδυναμικὸν σύστημα τὸ ὁποῖον, λόγῳ τῆς ἀπλότητός του, ὠδήγησεν εἰς τὴν ἀνεύρεσιν πολλῶν κανονικοτήτων, προσεγγζόν οὕτω μεγάλας ὑπηρεσίας εἰς τὴν Φυσικοχημείαν, εἶναι τὸ ἰδανικὸν ἀέριον. Θερμοδυναμικῶς ὁρίζεται τὸ ἰδανικὸν ἀέριον διὰ τῆς ἑξίσωσως:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (11)$$

ὡς ἐκεῖνο τὸ σύστημα τοῦ ὁποίου ἡ ἔσωτερικὴ ἐνέργεια δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν ὄγκον, ὅταν ἡ θερμοκρασία εἶναι σταθερά.

Ὁ Joule ἔδειξε πρῶτος ὅτι μίᾳ σειρᾷ ἀερίων τῶν τότε ὀνομαζομένων μονίμων ἀερίων, ὡς τὸ  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ , ἐκπληροῦσι τὸν ὅρον αὐτόν, ὅταν ἡ πικνότης των εἶναι μικρά. Ἐντὸς θερμοιδρομέτρου τῆς θερμοκρασίας  $T$  (σχ. 6) ἐτοποθέτησε τὰ δοχεῖα  $A$  καὶ  $B$ , ἅτινα συνδέοντο διὰ σωλῆνος φέροντος στρόφιγγα. Τὸ δοχεῖον  $A$  ἦτο πλήρες ἀερίου, τὸ δοχεῖον  $B$  ἦτο κενόν. Διὰ στροφῆς τῆς στρόφιγγος ἀπεκατέστησε τὴν συγκοινωνίαν μεταξὺ αὐτῶν, ἑξισωθεῖσης οὕτω τῆς πίεσως. Τὸ θερμομέτρον ἔδειξεν, ὅτι κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν αὐτοῦ τοῦ ἀερίου ἀπὸ τὸν ὄγκον  $A$  εἰς τὸν ὄγκον  $A + B$



Σχ. 6.

ἡ θερμοκρασία δὲν μετεβλήθη. Συνεπῶς τὸ ἀέριον οὔτε ἀπέδωκε, οὔτε ἀπερρόφησε ποσὸν τι θερμότητος. Τὸ περιεχόμενον τῆς ἐνεργείας του εἶναι τὸ αὐτό, εἴτε τοῦτο κατέχει τὸν ὄγκον  $A$ , εἴτε τὸν μεγαλύτερον ὄγκον  $A + B$ . Ἡ ἔσωτερικὴ του ἐνέργεια εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου.

Τὴν ἀνεξαρτησίαν αὐτῆς τῆς ἔσωτερικῆς ἐνεργείας ἀπὸ τὸν ὄγκον συναντῶμεν πάντοτε ὅταν, ὡς ἐξηγεῖ ἡ κινητικὴ θεωρία τῶν ἀερίων <sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Ἴδὲ κινητικὴν θεωρίαν, κεφάλαιον II § 7.

μεταξὺ τῶν μορίων τοῦ ἀερίου δὲν ὑφίστανται δυνάμεις συνοχῆς καὶ ὅταν ὁ πραγματικὸς ὄγκος αὐτῶν εἶναι παραμελητὸς ἔναντι τῶν ἐνδιαμέσων κενῶν μεταξὺ τῶν ἀτόμων.

Ἄλλὰ διὰ τὴν θερμοδυναμικὴν παραγωγὴν οἰαιδήποτε ἐρμηνεῖται εἶναι ἀδιάφοροι. Ἡ θερμοδυναμικὴ ἀρκεῖται εἰς τὴν παρατήρησιν καὶ τὴν μαθηματικὴν διατύπωσιν τῶν φαινομένων χωρὶς νὰ ἐπιχειρῇ νὰ ἐξηγῇ αὐτὰ.

Καὶ ἡ παρατήρησις λέγει ὅτι, ὅταν ἓν ἀέριον ἐκπληρῇ τὸν τύπον  $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0$  τότε ἰσχοῦν δι' αὐτὸ καὶ δύο ἄλλοι νόμοι χαρακτηρίζοντες τὴν ἰδανικὴν κατάστασιν, ὁ νόμος τῶν Boyle-Marriotte καὶ ὁ νόμος τοῦ Gay-Lussac διὰ συμπτώξεως δὲ αὐτῶν εἰς μίαν ἑξίσωσιν παράγεται ἡ καταστατικὴ ἑξίσωσις τῶν ἰδανικῶν ἀερίων.

Κατὰ τὸν νόμον Boyle-Marriotte ὁ ὄγκος τῶν ἀερίων εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς πίεσως, ὅταν ἡ θερμοκρασία εἶναι σταθερά, ἦτοι:

$$v_1 = \frac{K}{P_1}$$

ἔνθα  $K$  εἶναι ἡ σταθερὰ τῆς ἀναλογίας.

Ἀφ' ἑτέρου ὁ νόμος τοῦ Gay-Lussac ὁρίζει τὴν σχέσιν μεταξὺ ὄγκου καὶ θερμοκρασίας ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν. Δι' αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ ἓνα βαθμὸν Κελσίου ὁ ὄγκος ἑνὸς ἰδανικοῦ ἀερίου αὐξάνει κατὰ τὸ

$\frac{1}{273}$  τοῦ ὄγκου, τὸν ὁποῖον τὸ ἀέριον κατέχει εἰς  $0^\circ$  δηλ.  $273$

$$v_t = v_0 + \frac{v_0}{273} t \quad (12)$$

ἔνθα  $t$  εἶναι ἡ θερμοκρασία εἰς βαθμοὺς Κελσίου,  $v_t$  ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν καὶ  $v_0$  ὁ ὄγκος εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $0^\circ$ . Ἡ ἑξίσωσις (12) μετατροπομένη εἰς τὴν ἑξίσωσιν:

$$v_t = v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \quad \text{καὶ} \quad v_t = v_0 \left(\frac{273 + t}{273}\right)$$

δεικνύει ὅτι δυνάμεθα νὰ ὀρίσωμεν ἓνα νέον σημεῖον ὡς τὸ μηδὲν τῆς θερμομετρικῆς κλίμακος, τοῦτέστιν τὸ  $-273^\circ$ . Ἡ οὕτω κατασκευαζομένη νέα θερμομετρικὴ κλίμαξ τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου συνδέεται μὲ τὴν κλίμακα Κελσίου διὰ τῆς ἀπλῆς σχέσεως

$$T = t + 273$$

Τὸ μηδὲν τῆς κλίμακος τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου ἦτοι ἡ θερμοκρασία  $-273^\circ$

είναι εκείνη η θερμοκρασία εις την οποίαν συμφώνως προς την εξίσωσιν

$$v_t = v_0 \frac{T}{273}$$

ο όγκος του αερίου θα έμηνδενίζετο, εάν, έννοείται, ίσχυεν ο νόμος του Gay - Lussac μέχρι των χαμηλών αυτών θερμοκρασιών. Έπειδή η κατάσταση του ιδανικού αερίου δύναται να πραγματοποιηθῆ ὑφ' όλων έν γένει των σωμάτων, άρκεί η θερμοκρασία των να είναι αρκετά ύψηλή η δε πίεσις μικρά, η έκλογή του συντελεστού θερμοκῆς διαστολῆς του ιδανικού αερίου ως μέσου μετρήσεως τῆς θερμοκρασίας, αποτελεί μικράν μόνον αυθαιρεσίαν έν συγκρίσει προς την αυθαιρεσίαν του ύδραργυρικού θερμομέτρου, συνισταμένην εις την έκλογήν του θερμοκῆς συντελεστού διαστολῆς ενός τυχόντος ὑγρού, ως του ύδραργύρου. Έπι πλέον η θερμομετρική κλίμαξ του ιδανικού αερίου συμπίπτει πλήρως, ως θέλομεν δείξει επί τῆ βάσει του δευτέρου θερμοδυναμικού αξιώματος, με την λεγομένην απόλυτον η θερμοδυναμικήν θερμομετρικήν κλίμακα.

Οί δύο νόμοι, ο νόμος του Boyle - Marriotte και ο νόμος του Gay - Lussac συμπύσσονται εις μίαν εξίσωσιν παριστῶσαν την άμοιβαίαν εξάρτησιν και των τριών μεταβλητῶν πίεσεως, όγκου και θερμοκρασίας άπ' άλλήλων κατά τον εξῆς τρόπον. Έν γραμμομόριον ιδανικού τινος αερίου κατέχει τον όγκον  $v_1$  ὑπό πίεσιν  $p_1$  και θερμοκρασίαν  $T_1$ : ίνα μεταφέρωμεν αυτό εις την κατάσταση  $v_2, p_2, T_2$ , μεταβάλλομεν άρχικῶς μόνον πίεσιν και όγκον τηροῦντες την θερμοκρασίαν  $T_1$  σταθεράν. Τότε θα ισχύη:

$$v_1 \cdot p_1 = p_2 \cdot v'$$

Το αέριον εύρίσκειται εις την κατάσταση  $v', p_2, T_1$ : κρατοῦντες την πίεσιν  $p_2$  σταθεράν μεταφέρωμεν αυτό άπό του όγκου  $v'$  εις τον όγκον  $v_2$  δια μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας άπό  $T_1$  εις  $T_2$ . Τότε θα ισχύη συμφώνως προς τον νόμον του Gay - Lussac.

$$\frac{v'}{v_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Διά συνδυασμοῦ των δύο αυτῶν εξισώσεων εύρίσκομεν:

$$\frac{v_1 \cdot p_1}{T_1} = \frac{v_2 \cdot p_2}{T_2}$$

Δηλαδή, το γινόμενον του όγκου επί την πίεσιν διαιρούμενον δια τῆς απόλυτον θερμοκρασίας είναι πάντοτε το αυτό δι' όλας τὰς καταστάσεις του αερίου, έχον μίαν σταθεράν τιμήν, την οποίαν παριστῶμεν δια του

$R$  και ονομάζομεν σταθεράν των αερίων. Η καταστατική εξίσωσις των ιδανικῶν αερίων γράφεται κατ' ακολουθίαν ως:

$$\frac{p \cdot v}{T} = R \quad \eta \quad p \cdot v = RT \quad (13)$$

Η παραγωγή αυτῆς έγένητο δι' έν γραμμομόριον. Διά τυχοῦσαν ποσότητα γραμμομορίων ισχύει κατ' αναλογίαν

$$p \cdot v = n RT$$

όπου  $n$  παριστῶ τον αριθμόν των γραμμομορίων, δηλαδή τον λόγον του βάρους τῆς θεωρουμένης ποσότητος του αερίου εις γραμμάρια προς το μοριακόν αυτού βάρους, ἦτοι:

$$n = \frac{gr.}{M} \quad (14)$$

### § 9. Προσδιορισμός του μοριακού βάρους. Θερμική διάσπασις.

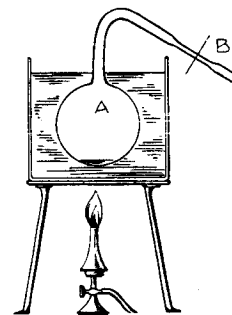
Η καταστατική εξίσωσις:

$$p \cdot v = \frac{gr.}{M} RT \quad (13')$$

έπιτρέπει τον προσδιορισμόν του μοριακού βάρους  $M$  αερίου τινός η και εξαερωσίμου ὑγροῦς η στερεῆς οὔσιος δια προσδιορισμοῦ πίεσεως, όγκου και θερμοκρασίας ποσότητος τινος τῆς οὔσιος έκπεφρασμένης εις γραμμάρια  $gr.$  Η παλαιότερα μέθοδος του Dumas (1877) έπιλαμβάνεται του προσδιορισμοῦ των μεταβλητῶν αυτῶν ως εξῆς:

Έντός μικρῆς ὑαλίνης σφαιρας  $A$  (σχ. 7), γνωστοῦ βάρους, εξαεροῦται ποσότης τις τῆς οὔσιος δια θερμάνσεως του λουτροῦ μέχρι θερμοκρασίας κατά τι ὑψηλότερας του σημείου ζέσεως αυτῆς. Μετά την άποκατάστασιν τῆς θερμοκῆς ίσοροπίας, έπερχομένης μετά την τελείαν εξαέρωσιν τῆς οὔσιος, συντήκομεν το άκρον  $B$  του λαιμοῦ τῆς φιάλης και ζυγίζομεν αυτήν εξακριβοῦντες οὔτω τον αριθμόν των γραμμαρίων, όστις, ὑπό άτμοσφαιρικῆν πίεσιν και θερμοκρασίαν ίσην με την θερμοκρασίαν του λουτροῦ, καταλαμβάνει τον όγκον τῆς σφαιρικῆς φιάλης. Ο όγκος δε αυτος ὑπολογίζεται δια ζυγίσεως αυτῆς πεπληρωμένης ὑδατος. Έκ των δεδομένων αυτῶν ὑπολογίζεται το μοριακόν βάρος  $M$  τῆς οὔσιος.

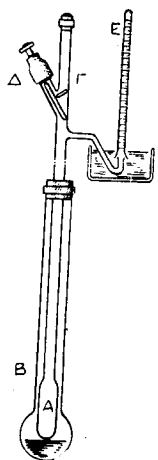
Η μέθοδος του Victor Mayer, κατά πολὺ άκριβεστέρα τῆς μεθόδου



Σχ. 7.

Προσδιορισμός μοριακού βάρους κατά τον Dumas.

τοῦ Dumas, συνίσταται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ὄγκου τοῦ αἵερος, τὸν ὁποῖον ὠρισμένα γραμμάρια τῆς οὐσίας, τῆς ὁποίας ζητεῖται τὸ μοριακὸν βάρους, ἐκτοπίζουσι κατὰ τὴν ἐξαέρωσιν αὐτῶν. Ἐντὸς δοχείου B (σχ. 8) περιέχοντος ὑγρὸν, τοῦ ὁποίου τὸ σημεῖον ζέσεως εἶναι ὑψηλότερον τοῦ σημείου ζέσεως τῆς ἐξεταζομένης οὐσίας οὕτως, ὥστε νὰ δύναται διὰ θερμάνσεως αὐτοῦ νὰ χρησιμεύσῃ ὡς θερμὸν λουτρόν, εἰσέρχεται δευτέρου δοχείου A συγκοινωνοῦν διὰ πλευρικοῦ σωλήνος μετὰ τοῦ εὐδιόμετρον E.



Σχ. 8.

Προσδιορισμὸς μοριακοῦ βάρους κατὰ τὸν V. Mayer.

Εἰς τὴν θέσιν Γ τοῦ δοχείου A τοποθετεῖται ἡ ἀκριβῶς ζυγισθεῖσα οὐσία, ὑπὸ μορφήν μικρᾶς παστίλλας ἢ εἰς περίπτωσιν ἑνὸς ὑγροῦ ἐγκλεισμένη ἐντὸς μικρᾶς λεπτοτοίχου ὑαλίνης σφαιρας. Μετὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ δοχείου A ὑπεράνω τοῦ σημείου τῆς ζέσεως τῆς οὐσίας, διὰ θερμάνσεως τοῦ λουτροῦ, σύρμεν τὴν δι' ἐλαστικοῦ συγκρατουμένην ῥάβδον Δ πρὸς τὰ ἔξω οὕτως, ὥστε νὰ πέσῃ ἡ οὐσία εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου· ἐκεῖ θερμαινομένη ἐξαεροῦται πλήρως καὶ ἐκτοπίζει ἴσον ὄγκον αἵερος, εἰσερχομένου εἰς τὸ εὐδιόμετρον. Ὁ ὄγκος τοῦ αἵερος εἰς τὸ εὐδιόμετρον εἶναι ἴσος μὲ τὸν ὄγκον, τὸν ὁποῖον θὰ κατελάμβανε καὶ ἡ οὐσία εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν, δι' ἧ καὶ ἡ γνῶσις τῆς θερμοκρασίας τῆς ἐξαερώσεως δὲν εἶναι ἀναγκαία, ἀρκεῖ νὰ μετρηθῇ μετ' ἀκριβείας ἡ θερμοκρασία, ἣν ἔχει ὁ αἵρ εἰς τὸ εὐδιόμετρον.

Ἐκ τοῦ ὄγκου τοῦ ἐκτοπισθέντος αἵερος, τῆς πίεσεως ὑπὸ τὴν ὁποίαν οὗτος εὐρίσκεται (ἀτμοσφαιρική πίεσις ἠλαττωμένη κατὰ τὴν τάσιν ἀτμῶν ὕδατος καὶ τὴν πίεσιν τῆς ὑδατίνης στήλης τοῦ εὐδιόμετρον) καὶ

τῶν ζυγισθέντων γραμμαρίων τῆς οὐσίας ὑπολογίζομεν τὸ μοριακὸν βάρους αὐτῆς, ἐφαρμόζοντες τὸν τύπον (13').

Τέλος, ἡ μέθοδος τοῦ Hoffmann συνίσταται εἰς τὴν ἐξαέρωσιν ζυγισθείσης ποσότητος τῆς οὐσίας εἰς τὸ κενὸν τοῦ Toricelli καὶ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ὄγκου, τὸν ὁποῖον αὕτη καταλαμβάνει ὑπὸ ὠρισμένην πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν.

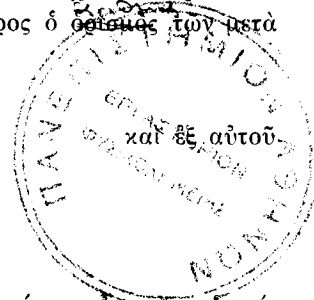
Αἱ πυκνότητες μιᾶς σειρᾶς οὐσιῶν, ὡς τὸ  $PCl_5$ ,  $NH_4Cl$ , προσδιορισθεῖσαι τῇ βοηθείᾳ τῶν μεθόδων αὐτῶν, εὐρέθησαν κατὰ πολὺ μικρότεροι τῶν ἰδανικῶν πυκνοτήτων. Ἡ ἀπλουστέρα ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου τούτου, συμβιβασομένη καὶ μὲ ἄλλα φυσικοχημικὰ δεδομένα, εἶναι ἡ παραδοχὴ ὅτι εἰς τὴν ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ἡ οὐσία ὑπέστη θερμοικὴν διάσπασιν, διὰ τῆς ὁποίας ἠξήθη ὁ ἀριθμὸς τῶν σωματίων καὶ κατὰ συνέπειαν ὁ ὄγκος τοῦ αἵερίου.

Ἀριθμητικῶς ὀρίζομεν τὴν διάσπασιν διὰ τοῦ βαθμοῦ διασπάσεως, ὅστις εἶναι ὁ λόγος τῶν ἐν διασπᾶσει μορίων πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν μορίων πρὸ τῆς διασπάσεως.

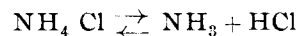
Ὁ βαθμὸς τῆς διασπάσεως ὑπολογίζεται ὡς ἐξῆς ἐκ τῆς παρατηρουμένης πυκνότητος  $d'$  καὶ τῆς ἰδανικῆς πυκνότητος  $d$  τοῦ αἵερίου. Ὑποθετήσω, ὅτι πρὸ τῆς διασπάσεως ὑπῆρχε εἰς τὸν θεωρούμενον χώρον ἐν γραμμομόριον τῆς οὐσίας· ἐπελθούσης τῆς θερμοικῆς διασπάσεως, ἦτις γενικῶς δὲν εἶναι τελεία, περῆμειναν  $(1-a)$  ἀδιάσπαστα μόρια, ἔνθα  $a$  χαρακτηρίζει τὸν βαθμὸν τῆς διασπάσεως. Τὰ ἐκ τῆς διασπάσεως προκύψαντα σωματῖα θὰ εἶναι  $Za$ , ἔνθα  $Z$  εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν σωματιδίων εἰς τὰ ὁποῖα διασπᾶται ἓν μόριον τῆς οὐσίας. Συνεπῶς ὁ ὀλικὸς ἀριθμὸς τῶν σωματιδίων ἐν τῷ χώρῳ, μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς θερμοικῆς ἰσορροπίας, θὰ εἶναι  $(1-a) + Za = 1 + (Z-1)a$ . Ἡ πυκνότης τοῦ αἵερίου θὰ εἶναι ἀφ' ἑτέρου τόσον μικρότερα, ὅσον μεγαλύτερος ὁ ἀριθμὸς τῶν μετὰ τὴν διάσπασιν ἀτόμων, ὥστε νὰ ἰσχύη:

$$d' = \frac{1}{1 + (Z-1)a}$$

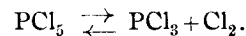
$$a = \frac{d-d'}{d'(Z-1)}$$



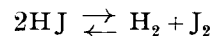
Ἐννοεῖται ὅτι διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς τῶν πυκνοτήτων εἶναι προσδιορισμοὶ οἱ βαθμοὶ διασπάσεων ἐκείνων μόνον τῶν θερμοικῶν ἀποσυνθέσεων, αἵτινες συνοδεύονται ὑπὸ ἀυξήσεως ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων καὶ συνεπῶς τοῦ ὄγκου τοῦ αἵερίου ὡς π. χ.



καὶ



Ἐπάρχουν ὅμως καὶ θερμοικαὶ διασπάσεις, ὡς π. χ. ἡ ἀποσύνθεσις τοῦ ὑδροϊωδίου εἰς ὑδρογόνον καὶ ἰώδιον συμφώνως πρὸς τὸν τύπον:



καθ' ὅς ὁ ὄγκος παραμένει ἀμετάβλητος διότι ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων δὲν ἀλλοιοῦται κατὰ τὴν διάσπασιν.

Εἰς τοιαύτας περιπτώσεις καταφεύγομεν, πρὸς εὔρεσιν τοῦ βαθμοῦ τῆς διασπάσεως, εἰς τὴν μέτρησιν ἄλλων φυσικῶν σταθερῶν, περὶ τῶν ὁποίων θὰ ὀμιλήσωμεν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς χημικῆς ἰσορροπίας.

§ 10. Ἴσόθερμος καταστατική μεταβολή ἰδανικοῦ αἰρίου καὶ μηχανικὸν ἔργον.

Ἡ ἐξίσωσις τῆς παραγωγῆς μηχανικοῦ ἔργου κατὰ τὴν ἰσόθερμον ἐκτόνωσιν ἰδανικοῦ αἰρίου τυγχάνει πολλαπλῶν ἐφαρμογῶν εἰς τὴν θεωρίαν τῶν διαλυμάτων καὶ εἰς τὴν Ἠλεκτροχημίαν, ὥστε νὰ ἐπιβάληται εἰς τὴν θέσιν αὐτὴν ἡ λεπτομερὴς ἐξέτασις τῶν προϋποθέσεων ἐπὶ τῶν ὁποίων αὕτη στηρίζεται.

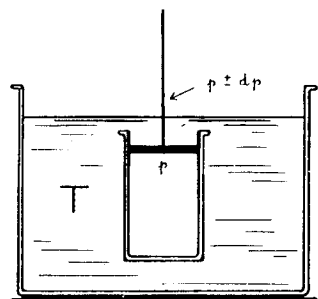
Ἡ ἰσόθερμος, τοῦτέστιν ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, ἐκτόνωσις ἑνὸς ἰδανικοῦ αἰρίου ἐπιφέρουσα αὔξησιν τοῦ ὄγκου του διὰ ὑπερνικήσεως τῆς ἐξωτερικῆς πίεσεως, δὲν συνεπάγεται οὐδεμίαν μεταβολὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας αὐτοῦ, διότι αὕτη, κατὰ τὸν ὄρισμόν τοῦ ἰδανικοῦ αἰρίου, εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου του (ἐξίσωσις 11). Συνεπῶς, ἀφοῦ  $dU = 0$ , πρέπει κατὰ τὴν ἐξίσωσιν (5) νὰ ἰσχύη διὰ τὴν ἰσόθερμον καταστατικὴν μεταβολὴν :

$$dA = dQ \quad (15)$$

πρέπει δηλ. ἀντὶ τοῦ παραχθέντος μηχανικοῦ ἔργου νὰ ἀπορροφηθῇ ἰσοδύναμον ποσὸν θερμότητος.

Ἡ τιμὴ τοῦ παραχθέντος μηχανικοῦ ἔργου θὰ εἶναι ἡ μεγίστη δυναμένη νὰ ἐπιτευχθῇ ἀντὶ τοῦ ποσοῦ θερμότητος  $dQ$ . Ἴδωμεν ὁμως ποίους ὅρους πρέπει νὰ ἐκπληρῇ τὸ σύστημα τῆς ἐκτόνωσεως, ἵνα κατορθωθῇ αὕτη ἡ ἰσόθερμος τελεία μετατροπὴ θερμότητος εἰς μηχανικὸν ἔργον.

Φαντασθῶμεν τὸ ἰδανικὸν αἰερίον ἐγκλεισμένον ἐντὸς κυλινδρικοῦ δοχείου ἐστεγασμένου δι' ἑνὸς κινητοῦ ἔμβολου. Τὸ δοχεῖον εὐρίσκεται ἐντὸς θερμοστάτου, θερμοκρασίας  $T$ , τοῦ ὁποίου ἡ θερμο-



Σχ. 9.

χωρητικότης εἶναι ἄπειρος οὕτως, ὥστε ἡ παροχὴ ἢ ἀφαίρεσις ποσοῦ τινος θερμότητος νὰ μὴ ἀλλοιῶνῃ τὴν θερμοκρασίαν του (σχημ. 9).

Ἡ παραδοχὴ ἑνὸς ταιούτου θερμοστάτου μὲ ἄπειρον θερμοχωρητικότητα δὲν εἶναι θεωρητικὸν ἐπιπόνημα ἀποσκοποῦν τὴν ἐξιδανικέυσιν τῶν συνθηκῶν διὰ τὴν εὐκολωτέραν μαθηματικὴν παραγωγὴν τῶν ἐξισώσεων, ὡς παραδοχαὶ τινές, τὰς ὁποίας θὰ κάμνωμεν κατωτέρω, ἀλλὰ δύναται νὰ πραγματοποιηθῇ δι' οἰουδήποτε διαφαικτοῦ συστήματος περιέχοντος στερεὰν καὶ ὑγρὰν φάσιν, τῆς αὐτῆς οὐσίας, ἐν θερμοκτῆ ἰσορροπία. Μίγμα πάγου καὶ ὕδατος λ. χ. εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $0^\circ$ , δηλ. τὴν θερμοκρασίαν τῆς θερμοκτῆς αὐτῶν ἰσορροπίας ὑπὸ ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν, θὰ ἠδύνατο νὰ χρησιμεύσῃ ὡς θερμοστάτης ἄπειρου θερμοχωρητικότητος. Διότι ποσόν τι θερμότητος προσφερόμενον εἰς τὸ σύστημα δὲν ἐπιφέρει αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ, ἀλλὰ καταναλίσκεται πλήρως διὰ τὴν μετατροπὴν τῆς στερεᾶς φάσεως εἰς ὑγρὰν, ἀπορροφώμενον ὡς λανθάνουσα θερμότης τῆξεως.

Διὰ κινήσεως τοῦ ἔμβολου πρὸς τὰ ἄνω τὸ αἰερίον ἐκτονούμενον παρῶγει μηχανικὸν ἔργον ὑπὸ ταυτόχρονον ἀπορρόφησιν τοῦ ἰσοδύναμου ποσοῦ θερμότητος ἐκ τοῦ θερμοστάτου. Μετακινουῦντες τὸ ἔμβολον πρὸς τὰ κάτω, συμπιέζομεν τὸ αἰερίον προσφέροντες μηχανικὸν ἔργον, τοῦ ὁποίου ἡ ἰσοδύναμος ποσότης θερμότητος, ἀναπτυσσομένη ἐν αὐτῷ, μεταδίδεται εἰς τὸν θερμοστάτην.

Ἡ ἄνευ ἀπωλειῶν ἀμοιβαία μετατροπὴ τῶν δύο μορφῶν ἐνεργείας, τῆς θερμότητος καὶ τοῦ μηχανικοῦ ἔργου, εἶναι τότε μόνον δυνατή, ὅταν ἡ μεταβολὴ τοῦ ὄγκου τοῦ αἰερίου γίνεται ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστρεπτῶς. Ἀντιστρεπτὴν δὲ ὀνομάζομεν μίαν μεταβολὴν, ὅταν δυνάμεθα νὰ ἐπαναφέρωμεν τὸ δι' αὐτῆς μεταβληθὲν σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάσταση, προσφέροντες ἀκριβῶς τὸ ποσὸν τῆς κατὰ τὴν μεταβολὴν ἐκλυθείσης ἐνεργείας. Κατὰ τὴν μὴ ἰσόθερμον μετατροπὴν θερμότητος εἰς μηχανικὸν ἔργον μέρος μόνον αὐτῆς μετατρέπεται εἰς μηχανικὴν ἐνέργειαν, ὡς ἀποδεικνύει ὁ κύκλος τοῦ Sadi Carnot (βλ. § 14). Συνεπῶς ἐπιτυγχάνομεν τὴν μεγίστην δυνατὴν τιμὴν τοῦ μηχανικοῦ ἔργου μόνον κατὰ τὴν ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρεπτὴν μεταβολὴν. Πρὸς τοῦτο πρέπει νὰ ἀποφύγωμεν ἀπωλείας ἐνεργείας διὰ τριβῆς τοῦ ἔμβολου καὶ νὰ διατηρήσωμεν τὴν θερμοκρασίαν τοῦ αἰερίου ἴσην μὲ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ θερμοστάτου ἢ διὰ τὴν ῥοὴν τῆς θερμότητος ἀπὸ τοῦ θερμοστάτου εἰς τὸ αἰερίον καὶ ἀντιθέτως ἀπαιτουμένη διαφορὰ θερμοκρασίας πρέπει νὰ μὴ εἶναι μεγαλυτέρα τοῦ ἀπειροελαχίστου  $dT$ . Ἡ θερμοκτῆ ἀγωγιμότης τῶν τοιχωμάτων ὑποτίθεται ὅτι εἶναι ἰδανικὴ. Ἡ κίνησις τοῦ ἔμβολου πρέπει νὰ γίνεται ἄνευ τριβῆς καὶ νὰ εἶναι ἀπείρως βραδεία, δι' ὅ καὶ ἡ διαφορὰ πίεσεως μεταξὺ ἔσω καὶ ἔξω, ἥτις προκαλεῖ τὴν κίνησιν τοῦ ἔμβολου, πρέπει νὰ εἶναι ἀπειροελαχίστη. Οὐσιαστικῶς τὸ ἔμβολον κατὰ τὴν ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρεπτὴν ἐκτόνωσιν τοῦ αἰερίου ἀκίνηται, διατελοῦν ἐν ἰσορροπία.

Συνεπῶς, κατ' αὐτά, ἡ καθαρῶς ἀντιστρεπτὴ μετατροπὴ εἶναι μία συνεχῆς ἀκολουθία καταστάσεων ἰσορροπίας. Εἶναι προφανές, ὅτι μία τελείως ἀντιστρεπτὴ μεταβολὴ δὲν εἶναι πραγματοποιήσιμος, λόγῳ τῶν ἰδανικῶν ὅρων τοὺς ὁποίους πρέπει νὰ ἐκπληρῇ καὶ λόγῳ τῆς ἐλαχίστης ταχύτητος, μεθ' ἧς θὰ ἐπροχώρει.

Ἡ παραχθεῖσα πρότασις δὲν ἰσχύει μόνον διὰ τὴν ἀφηγηθεῖσαν ἐκτόνωσιν τοῦ ἰδανικοῦ αἰερίου, ἀλλὰ δι' οἰονδήποτε μεταβαλλόμενον σύστημα. Ἡ ἐνέργεια μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως λ. χ. ἀποδίδει τότε τὴν μεγίστην αὐτῆς τιμὴν εἰς μηχανικὸν ἔργον, ὅταν αὕτη διεξαχθῇ κατὰ τρόπον ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρεπτόν, τοῦτέστι τοιουτοτρόπως, ὥστε αἱ ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἀντιδρῶσαι οὐσίαι νὰ εὐρίσκωνται εἰς κάθε χρονικὴν στιγμήν ἐν ἰσορροπία, δυνάμεναι νὰ ἐπαναφερθῶσι εἰς τὴν ἀρχικὴν των κα-

τάστασιν διὰ δυνάμεως μόνον κατὰ ἓν ἀπειροελάχιστον μεγαλυτέρας τῆς δυνάμεως, ἥτις κινεῖ τὴν ἀντίδρασιν εἰς τὴν θεωρουμένην κατεύθυνσιν καὶ ἥτις εἶναι ἀντίρροπος πρὸς αὐτήν. Πρὸς τὴν ἰδανικῶς ἀντιστρεπτὴν διεξαγωγὴν μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως πλησιάζομεν διὰ κατασκευῆς γαλβανικοῦ στοιχείου (βλπ. παράδειγμα σελίδος 19) τοῦ ὁποίου ἡ ἠλεκτρογενετική δύναμις προέρχεται ἐκ τῆς θεωρουμένης ἀντιδράσεως, ὡς λεπτομερῶς θὰ δεῖξωμεν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς Ἡλεκτροχημείας. Ἀντισταθμίζοντες τὸ δυναμικὸν τοῦ στοιχείου διὰ μιᾶς ἀντιρρόπου ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως κατὰ ἓν ἀπειροελάχιστον μικροτέρας τῆς τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου, φέρομεν τὴν ἀντίδρασιν μέχρι τέλους κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν διατρέχοντες διαδοχικῶς καταστάσεις ἰσορροπίας. Ἐννοεῖται, ὅτι πρακτικῶς δὲν θὰ εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ ἐκμεταλευθῶμεν τὴν τελείαν αὐτὴν μετατροπὴν χημικῆς ἐνεργείας εἰς μηχανικὸν ἔργον, διότι τὸ στοιχεῖον δὲν θὰ παρῆχε ἠλεκτρικὸν ῥεῦμα, λόγῳ τῆς σχεδὸν τελείας αὐτοῦ ἀντισταθμίσεως.

Ἰδωμεν, πῶς ἐκ τῶν τιμῶν τῶν μεταβλητῶν ( $p, v, T$ ) τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου ὑπολογίζεται τὸ μέγεθος τοῦ παραγομένου ἔργου.

Ἐστω, ὅτι μία μικρὰ ἀνύψωσις τοῦ ἐμβόλου ἐναντίον τῆς ἐξωτερικῆς πίεσεως  $p$  ἐπιφέρει μίαν αὔξησιν τοῦ ὄγκου κατὰ  $dv$ . Τὸ παραχθέν ἔργον θὰ ἰσοῦται μὲ τὸ γινόμενον τῆς πίεσεως ἐπὶ τὴν μεταβολὴν τοῦ ὄγκου:

$$dA = p dv \quad (16)$$

Ὁ ἔλεγχος τῶν διαστάσεων τῶν δύο μελῶν τῆς ἐξισώσεως πείθει περὶ τῆς ὀρθότητος αὐτῆς. Τὸ ἔργον ἔχει τὴν διάστασιν τῆς ἐνεργείας ἤτοι: δύναμις  $\times$  διάστημα =  $m. cm^2 sec^{-2}$ . Τὸ γινόμενον  $p dv$  ἔχει τὴν αὐτὴν διάστασιν, διότι πίεσις  $p = \frac{\text{δύναμις}}{cm^2}$  καὶ πίεσις  $\times$  ὄγκον =  $\frac{\text{δύναμις } cm^3}{cm^2} = \text{δύναμις} \times \text{διάστημα} = m. cm^2. sec^{-2}$

Προκειμένου περὶ μιᾶς πεπερασμένης ἔκτονώσεως τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου ἀπὸ τὸν ὄγκον  $v_1$  εἰς τὸν ὄγκον  $v_2$  τὸ μηχανικὸν ἔργον θὰ ἰσοῦται μὲ τὸ ὀλοκλήρωμα:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

Διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ὀλοκληρώσεως εἶναι ἀναγκαῖον νὰ ἀντικαταστήσωμεν τὴν πίεσιν  $p$  διὰ τῆς συναρτήσεως αὐτῆς τοῦ ὄγκου, διότι μεταβαλλομένης τῆς πίεσεως μεταβάλλεται καὶ ὁ ὄγκος κατ' ἀντίστροφον λόγον, ὡς δεικνύει ἡ ἰσόθερος καμπύλη τοῦ σχήματος (10).

Ἀντικαθιστῶντες τὸ  $p$  διὰ τοῦ ἴσου τοῦ  $\frac{RT}{v}$  ἔχομεν:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} RT \frac{dv}{v} = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

καὶ μετὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ὀλοκληρώσεως μεταξὺ τῶν ὀρίων  $v_2$  καὶ  $v_1$

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (17)$$

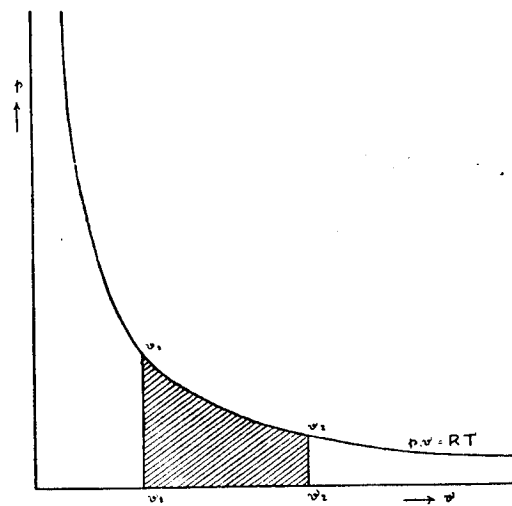
Ἡ θεμελιώδης αὕτη ἐξίσωσις λέγει, ὅτι τὸ μηχανικὸν ἔργον εἶναι ἀνεξάρτητον τῆς φύσεως τοῦ ἔκτονουμένου ἀερίου ἐξαρτώμενον μόνον ἀπὸ τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν καὶ ἀπὸ τὸν φυσικὸν λογάριθμον<sup>1</sup> τοῦ λόγου τῶν ὄγκων τῆς ἀρχικῆς καὶ τῆς τελικῆς αὐτοῦ καταστάσεως.

Τῆς ἐξισώσεως (17) θέλει γίνῃ εὐρυτάτη χρῆσις εἰς τὰ ἐπόμενα κεφάλαια.

Προκειμένου περὶ ἰσοθέρμον ἔκτονώσεως ἑνὸς ἀερίου ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, ὡς συμβαίνει κατὰ τὴν παραγωγὴν ἀτμῶν ἐξ ὑγρᾶς φάσεως ἢ κατὰ τὴν ἔκλυσιν ἑνὸς ἀερίου ὡς προϊόντος χημικῆς ἀντιδράσεως ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ὀλοκληρώσεως εἶναι ἀπλούστερον, διότι ἡ πίεσις δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν ὄγκον, ὁπότε ἔχομεν:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p \int_{v_1}^{v_2} dv = p (v_2 - v_1) \quad (18)$$

<sup>1</sup>) Φυσικὸς λογάριθμος ὀνομάζεται ὁ λογάριθμος, οὐτινος ἡ βάση εἶναι ὁ ἀσύμμετρος ἀριθμὸς  $e = 2,7182\dots$



Σχ. 10.

Ἔργον κατὰ τὴν ἰσόθερμον μεταβολὴν ἰδανικοῦ ἀερίου.

τοῦτέστιν, τὸ παραχθέν ἔργον ἰσοῦται μὲ τὸ γινόμενον τῆς πίεσεως ἐπὶ τὴν διαφορὰν τοῦ τελικοῦ ὄγκου ἀπὸ τὸν ἀρχικόν.

§ 11. Ἀδιαβατικὴ μεταβολὴ καταστάσεως τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου.  
Ἡ ἐξίσωσις τοῦ Poisson.

Κατὰ τὴν λεγομένην ἀδιαβατικὴν μεταβολὴν τῆς καταστάσεως ἐνὸς συστήματος, τοῦτο εὐρίσκεται ἐν τελείᾳ θερμοκῆ μωνώσει ἀπὸ τοῦ περιβάλλοντος. Φαντασθῶμεν, ὅτι τὸ ἰδανικὸν ἀέριον, τοῦ ὁποίου τὴν ἀδιαβατικὴν μεταβολὴν θέλομεν ἐξετάσει, εὐρίσκεται ἐντὸς δοχείου ἐστεγασμένου δι' ἐμβόλου κινουμένου ἀνευ τριβῆς, τοῦ ὁποίου τὰ τοιχώματα εἶναι ἰδανικοὶ μονωταὶ θερμότητος μὴ ἐπιτρέποντες τὴν διόδον αὐτῆς. Τὸ ἀέριον, ἐκτονούμενον καὶ παράγον μηχανικὸν ἔργον, λαμβάνει ἐκ τῆς ἐσωτερικῆς αὐτοῦ ἐνεργείας τὸ ἀπαιτούμενον ποσὸν θερμότητος. Συνεπῶς ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ πίπτει. Ἀντιθέτως, συμπιέζοντες τὸ ἀέριον ἀδιαβατικῶς, μετατρέπομεν ἔργον εἰς θερμότητα, ἥτις μὴ δυναμένη νὰ διέλθῃ διὰ τῶν τοιχωμάτων παραμένει ἐν τῷ ἀερίῳ ἀυξάνουσα τὴν θερμοκρασίαν του. Ὡς ἐκ τούτου αἱ σχέσεις μεταξὺ πίεσεως καὶ ὄγκου κατὰ τὰς ἀδιαβατικὰς μεταβολὰς θὰ εἶναι διάφοροι τῶν ἰσοθέρμων.

Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν ἰσόθερμον ἀλλοίωσιν, ἐπειδὴ  $dQ = 0$ , θὰ ἰσχύη κατὰ τὴν ἀδιαβατικὴν:

$$dU = dA \quad (19)$$

Ἡ κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν ἐπελθοῦσα ψῆξις τοῦ ἀερίου ἐπιφέρει μίαν ἐλάττωσιν τῆς ἐσωτερικῆς αὐτοῦ ἐνεργείας  $dU$  ἴσην πρὸς  $C_v dT$  (ἐνθα  $C_v$  σημαίνει τὴν μοριακὴν θερμότητα ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον καὶ  $dT$  τὴν παρατηρηθεῖσαν διαφορὰν θερμοκρασίας) καὶ ἰσοδύναμον πρὸς τὸ παραχθέν ἔργον  $dA$ , ὅπερ θὰ ἰσοῦται μὲ  $p dv$ . Συνεπῶς θὰ ἔχωμεν:

$$C_v dT = p dv \quad (20)$$

ἢ

$$C_v dT = \frac{RT}{v} dv$$

ἔξ οὗ

$$C_v \frac{dT}{T} = R \frac{dv}{v}$$

Προκειμένου περὶ πεπερασμένων μεταβολῶν ὄγκου, ὀλοκληροῦμεν μεταξὺ τῶν ὀρίων  $v_2$  καὶ  $v_1$  καὶ τῶν ὀρίων  $T_2$  καὶ  $T_1$  λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν ὅτι, ἐὰν  $v_2 > v_1$  θὰ ἰσχύη διὰ τὰς ἀντιστοιχοῦσας θερμοκρασίας  $T_2 < T_1$ , διότι τὸ ἀέριον ἐκτονούμενον ψύχεται ὥστε:

$$\int_{T_2}^{T_1} C_v \frac{dT}{T} = \int_{v_1}^{v_2} R \frac{dv}{v}$$

καὶ θεωροῦντες τὸ  $C_v$  ἀνεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας,

$$C_v \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = R \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

ἔξ οὗ

$$C_v \int_{T_2}^{T_1} d \ln T = R \int_{v_1}^{v_2} d \ln v$$

$$C_v \ln \frac{T_1}{T_2} = R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Ἀντικαθιστώντες τὸ  $R$  διὰ τῆς διαφορᾶς  $C_p - C_v$  συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (10) ἔχομεν:

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \ln \frac{v_2}{v_1}$$

καὶ παριστῶντες τὸν λόγον τῶν δύο μοριακῶν θερμοτήτων διὰ  $\gamma$  ἦτοι  $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$  ἔχομεν

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = (\gamma - 1) \ln \frac{v_2}{v_1}$$

καὶ

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{\gamma - 1} \quad \text{ἢ} \quad T v_1^{\gamma - 1} = T_2 v_2^{\gamma - 1}$$

Ἐπειδὴ δὲ  $T = \frac{pv}{R}$  ἀντικαθιστώντες ἔχομεν,

$$\frac{p_1 v_1^{\gamma - 1}}{R} = \frac{p_2 v_2^{\gamma - 1}}{R} \quad \text{καὶ}$$

$$p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma = \text{σταθερὸν} \quad (21)$$

Ἡ ἐξίσωσις (21), παραχθεῖσα ὑπὸ τοῦ Poisson (1822), χαρακτηρίζεται

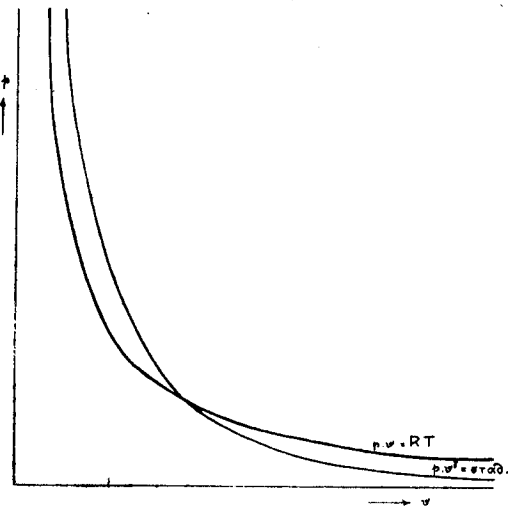


την αμοιβαίαν εξάρτησιν πίεσεως και ὄγκου κατά την αδιαβατικὴν μεταβολὴν και διαφέρει τῆς ἰσοθέρου

$$pv = \text{σταθερὸν}$$

κατὰ τὸ ὅτι ὁ ὄγκος  $v$  ἐμφανίζεται ὑψωμένος εἰς μίαν δύναμιν  $\gamma$ , ἥτις εἶναι ὁ λόγος τῶν δύο μοριακῶν θερμοτήτων  $\frac{C_p}{C_v}$ .

Ἡ σύγκρισις τῶν γραφικῶν παραστάσεων τῶν δύο συναρτήσεων (σχ. 11) δεικνύει τὰς διαφορὰς μεταξὺ ἰσοθέρου και αδιαβατικῆς μεταβολῆς.



Σχ. 11.

Σύγκρισις ἰσοθέρου και αδιαβατικῆς μεταβολῆς τῆς καταστάσεως ἰδανικοῦ ἀερίου.

Ἡ κλίσις τῆς αδιαβατικῆς εἶναι μεγαλύτερα τῆς ἰσοθέρου, ὅπερ σημαίνει ὅτι ἡ συμπιεστικότητα τοῦ ἀερίου εἶναι μικρότερα. Προφανῶς τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἀερίου κατὰ τὴν αδιαβατικὴν συμπίεσιν, ἥτις ἀντιδρᾷ εἰς τὴν ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου.

Τὸ μηχανικὸν ἔργον, ὅπερ παράγεται κατὰ τὴν αδιαβατικὴν ἐκτόνω-

σιν ἰδανικοῦ ἀερίου ἀπὸ τοῦ ὄγκου  $v_1$  εἰς τὸν ὄγκον  $v_2$  ὑπολογίζεται ὡς ἀκολούθως. Εἰς τὴν ἐξίσωσιν,

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

ἀντικαθιστῶμεν τὴν πίεσιν  $p$  διὰ τοῦ ἴσου τῆς  $\frac{K}{v^\gamma}$ , συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν τοῦ Poisson και ἔχομεν,

$$A = K \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^\gamma} = -K \left[ \frac{v^{-(\gamma-1)}}{(\gamma-1)} \right]_{v_1}^{v_2} = -\frac{K}{\gamma-1} \left( \frac{1}{v_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{v_1^{\gamma-1}} \right)$$

Ἐπειδὴ  $p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma = K$  δι' ἀντικαταστάσεως προκύπτει:

$$A = -\frac{1}{\gamma-1} \left( \frac{p_2 v_2^\gamma}{v_2^{\gamma-1}} - \frac{p_1 v_1^\gamma}{v_1^{\gamma-1}} \right) = -\frac{1}{\gamma-1} (p_2 v_2 - p_1 v_1) = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{\gamma-1}$$

Ἄλλὰ τὸ γινόμενον  $p_1 v_1$  ἰσοῦται μὲ  $RT_1$  (ἐξίσωσις 13) ἄρα:

$$A = \frac{R}{\gamma-1} (T_1 - T_2) \quad (22)$$

Ἡ ἐξίσωσις (22) λέγει, ὅτι τὸ κατὰ τὴν αδιαβατικὴν ἐκτόνωσιν ἰδανικοῦ ἀερίου παραγόμενον μηχανικὸν ἔργον εἶναι ἀνεξάρτητον τοῦ ἀρχικοῦ ὄγκου και τῆς ἀρχικῆς πίεσεως, ἐξαρτώμενον ἐκ τοῦ λόγου τῶν δύο εἰδικῶν θερμοτήτων και ἐκ τῆς κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν δημιουργουμένης διαφορᾶς θερμοκρασίας. Συνεπῶς τὸ μηχανικὸν ἔργον, ὅπερ παράγει τὸ ἰδανικὸν ἀέριον κατὰ τὴν αδιαβατικὴν αὐτοῦ μεταφορὰν ἀπὸ μῆς ἰσοθέρου εἰς ἄλλην, εἶναι τὸ αὐτὸ ἀνεξαρτήτως τῆς ὁδοῦ τὴν ὁποίαν ἀκολουθοῦμεν. Τοῦ πορίσματος τούτου θέλομεν κάμει χρῆσιν κατὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ θεωρήματος τοῦ Carnot.

Κατωτέρω περιγράφομεν τὰς σπουδαιότερας μεθόδους προσδιορισμοῦ τῶν μοριακῶν θερμοτήτων τῶν ἀερίων.

## § 12. Μέθοδοι προσδιορισμοῦ μοριακῶν θερμοτήτων ἀερίων.

Πρὸς προσδιορισμὸν τῆς εἰδικῆς θερμοτήτος ἀερίου τινὸς ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν διοχετεύομεν τὸ θερμὸν ἀέριον δι' ὀφιοειδοῦς μεταλλικοῦ σωλῆνος ἐμβαπτισμένου ἐντὸς θερμοδομέτρου και μετροῦμεν τὸ ποσὸν τῆς θερμοτήτος, ὅπερ ἀπέδωκε τοῦτο κατὰ τὴν ψύξιν αὐτοῦ εἰς τὸ θερμοδομέτρον. Ἐκ τῆς πτώσεως τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἀερίου κατὰ τὴν διόδον αὐτοῦ διὰ τοῦ θερμοδομέτρου, τῆς ἀνψώσεως τῆς θερμοκρασίας τοῦ θερμοδομέτρου και τῆς διοχετευθείσης ποσότητος τοῦ ἀερίου, ὑπολογίζομεν τὴν ζητουμένην εἰδικὴν θερμοτήτα ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἐκ τῆς ὁποίας διὰ πολλαπλασιασμοῦ μετὰ τοῦ μοριακοῦ βάρους προκύπτει ἡ μοριακὴ θερμοτήτος τοῦ ἀερίου.

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς μοριακῆς θερμοτήτος ἀερίου τινος ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον εἶναι κατὰ πολὺ δυσχερέστερος, διότι ἡ θερμοχωρητικότητα τοῦ περικλείοντος τὸ ἀέριον δοχείου εἶναι πολὺ μεγαλύτερα τῆς ὑπὸ μέτρῃσιν θερμοχωρητικότητος τοῦ ἀερίου· ἡ εἰδικὴ θερμοτήτος τοῦ ἀερίου προκύπτει οὕτω ὡς διαφορὰ δύο μεγάλων κατὰ τι μόνον διαφερόντων ἀριθμῶν, ὥστε τὰ σφάλματα τῆς μετρήσεως νὰ ἐπηρεάζωσι πολὺ τὸ ἀποτέλεσμα. Πρὸς

ἀποφυγὴν τούτου ἐπροτάθη ὑπὸ τοῦ Eucken (1912) ἡ μέτρησις τῆς μοριακῆς θερμότητος ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, ἔνθα ἡ εἰδικὴ θερμότης τοῦ στερεοῦ δοχείου εἶναι σημαντικῶς ἡλαττωμένη, ἀκολουθοῦσα τὴν γενικὴν πῶσιν τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων τῶν σωμάτων, ταπεινουμένης τῆς θερμοκρασίας.

Μία ἄλλη ἄμεσος μέθοδος ἐπιτρέπουσα τὸν προσδιορισμὸν τοῦ  $C_v$  μέχρις ὑψηλοτάτων θερμοκρασιῶν εἶναι καὶ ἡ ὑπὸ τοῦ Bunsen (1867) ἐπινοηθεῖσα, μέθοδος τοῦ κροτοῦντος ἀερίου, ἣτις ἀργότερον ἐτελειοποιήθη ὑπὸ τοῦ Pier (1909). Ἐντὸς μικρᾶς ὀβίδος, φερούσης ἀντὶ τμήματος τοῦ τοιχώματός της μικρὰν τεταμένην μεμβράνην, ἐγκλείεται ποσὸν κροτοῦντος ἀερίου ἀναμεμιγμένον μετὰ τοῦ ἀερίου, τοῦ ὁποίου ζητεῖται ἡ εἰδικὴ θερμότης. Δι' ἡλεκτρικοῦ σπινθῆρος προκαλοῦμεν ἔκρηξιν τοῦ μίγματος καὶ μετρώμεν τὴν μεγίστην τιμὴν τῆς κατ' αὐτὴν ἀναπτυσσομένης πίεσεως διὰ παρατηρήσεως τῆς κυρτώσεως τῆς μεμβράνης. Ἡ μεμβράνη ἀποδίδει σχεδὸν ἄνευ ἀδρανεῖας τὴν ἐν τῷ ἐσωτερικῷ ἀναπτυχθεῖσαν ὑπερπίεσιν ἢ κύρτωσιν αὐτῆς ἐξακριβοῦται ἐκ τῆς ἀποκλίσεως, τὴν ὁποίαν ὑφίσταται φωτεινὴ ἀκτίς ἀνακλωμένη ἐπὶ μικροῦ κατόπτρου προσκεκολλημένου ἐπ' αὐτῆς. Ἐκ τῆς μεγίστης πίεσεως ὑπολογίζομεν τὴν μεγίστην τιμὴν τῆς κατὰ τὴν ἔκρηξιν ἀναπτυχθείσης θερμοκρασίας καὶ ἐξ αὐτῆς καὶ τοῦ γνωστοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως τοῦ  $H_2$  καὶ  $O_2$  πρὸς  $H_2O$  ὑπολογίζομεν τὴν εἰδικὴν θερμότητα τοῦ συνυπάρχοντος ἀερίου.

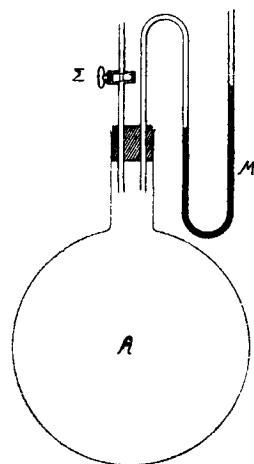
Ἡ θέρμανσις αὐτοῦ ἦτο τόσον ταχεῖα, ὥστε νὰ δύναιτο νὰ θεωρηθῆ ὡς γενομένη ἀδιαβατικῶς ὡς πρὸς τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου.

Ἡ μοριακὴ θερμότης ἀερίων ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον δύναται νὰ εὐρεθῆ ἑμμέσως καὶ διὰ προσδιορισμοῦ τῆς τιμῆς τοῦ λόγου  $\frac{C_p}{C_v}$  καὶ συνδυασμοῦ αὐτοῦ μετὰ τῆς ἐξισώσεως (10):

$$C_p - C_v = R = 1,963 \text{ θερμ.}$$

Πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ λόγου  $\frac{C_p}{C_v}$  δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ οἰαδῆ-

ποτε ἀδιαβατικὴ μεταβολὴ τῆς καταστάσεως τοῦ ἀερίου, καθ' ὅσον ἡ διέπουσα αὐτὰς ἐξίσωσις τοῦ Poisson (21) περιέχει τὸ  $\gamma$ .



Σχ. 12.

Μέθοδος εὐρέσεως τοῦ λόγου  $\frac{C_p}{C_v}$  κατὰ τοὺς Clement-Desormes.

Ἡ εὐχρηστοτέρα μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ  $\gamma$  εἶναι ἡ τῶν Clement-Desormes. Ἐντὸς μεγάλης σφαιρικῆς φιάλης (60–120 λίτρων) A (σχ. 12) συνδεομένης μετὰ μανομέτρου M καὶ συγκοινωνούσης μετὰ τῆς ἀτμοσφαιρας διὰ τῆς στρόφιγγος Σ, ἐγκλείομεν τὸ ἀέριον ὑπὸ πίεσιν  $p_1$  κατὰ τι μεγαλυτέραν τῆς ἐξωτερικῆς ἀτμοσφαιρικῆς πίεσεως P. Ἀνοίγομεν ἐπιβραχὺ χρονικὸν διάστημα τὴν στρόφιγγα Σ οὕτως, ὥστε νὰ ἐξισωθῶσι αἱ πίεσις καὶ κλείομεν πάραυτα αὐτήν. Μετ' ὀλίγον ἀποκαθίσταται ἐντὸς τοῦ δοχείου νέα πίεσις  $p_2$ , διότι τὸ ἀέριον ψυχρὸν κατὰ τὴν ταχεῖαν ἀδιαβατικὴν ἐκτόνωσιν θερμαίνεται πάλιν μέχρι θερμοκρασίας δωματίου, ἀξανανομένης οὕτω τῆς πίεσεώς του. Ἐκ τῶν τριῶν πίεσεων  $p_1$ , P καὶ  $p_2$  ὑπολογίζεται τὸ  $\gamma$  κατὰ τὸν τύπον:

$$\gamma = \frac{\log p_1 - \log P}{\log p_1 - \log p_2} \quad (23)$$

Ἡ σχέσις αὕτη μεταξὺ τοῦ  $\gamma$  καὶ τῶν τριῶν πίεσεων προκύπτει ἐκ τοῦ ἐξῆς συλλογισμοῦ. Κατὰ τὴν ἀδιαβατικὴν ἐκτόνωσιν ἀπὸ τοῦ ὄγκου  $v_1$  εἰς τὸν ὄγκον  $v_2$  ἡ ἀρχικὴ πίεσις  $p_1$  ἐγένετο ἴση μετὰ τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν P. Ἡ ἀμοιβαία αὐτῶν ἐξάρτησις ὀρίζεται διὰ τῆς σχέσεως:

$$\frac{P_1}{P} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^\gamma$$

Τὸ εἰς τὸν ὄγκον  $v_2$  εὐρισκόμενον ἀέριον, θερμαινόμενον μέχρι τῆς θερμοκρασίας τοῦ δωματίου, ἀποκτᾷ τὴν πίεσιν  $p_2$ , ἣτις συνδέεται μετὰ τῆς πίεσεως  $p_1$  καὶ τοῦ ὄγκου  $v_1$  διὰ τῆς ἰσοθέρμου σχέσεως:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad \eta \quad \text{καὶ} \quad \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^\gamma = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^\gamma$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων αὐτῶν προκύπτει ἡ ἐξίσωσις:

$$\frac{p_1}{P} = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^\gamma$$

καὶ ἐξ αὐτῆς διὰ λογαριθμώσεως ἡ σχέσις (23).

Μία ἄλλη μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ  $\gamma$  βασίζεται ἐπὶ τῆς μετρήσεως τῆς ταχύτητος τῆς διαδόσεως τοῦ ἤχου  $c$  ἐν τῷ ἐξεταζομένῳ ἀερίῳ, ἣτις συνδέεται μετὰ τοῦ  $\gamma$  διὰ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Laplace:

$$c = \sqrt{\frac{p}{d} \gamma}$$

ἔνθα  $p$  σημαίνει τὴν πίεσιν καὶ  $d$  τὴν πυκνότητα τοῦ ἀερίου. Σχετικῶς μετὰ τὴν τεχνικὴν τοῦ πειραματικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ταχύτητος τοῦ ἤχου

(μέθοδος τῶν Kundt καὶ Warburg) παραπέμπομεν εἰς τὰ διδακτικὰ βιβλία τῆς Φυσικῆς.<sup>1</sup>

Ὁ λόγος τῶν δύο μοριακῶν θερμοτήτων  $\frac{C_p}{C_v}$  ἔχει σημασίαν διὰ τὴν σπουδὴν τῆς κατασκευῆς τοῦ μορίου· διότι εὐρίσκομεν πειραματικῶς ὅτι, ὡς ἐμφαίνηται ἐκ τοῦ πίνακος 3, διὰ μὲν τὰ μονοατομικὰ ἀέρια ἡ τιμὴ τοῦ  $\frac{C_p}{C_v}$  εἶναι  $\frac{5}{3}$  διὰ δὲ τὰ πολυατομικὰ μικροτέρα τοῦ  $\frac{5}{3}$ , τείνουσα πρὸς τὴν μονάδα ὅσον μεγαλύτερος γίνεται ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων τῶν ἀπαρτιζόντων τὸ μόριον.

Πίναξ 3.  
Μοριακαὶ θερμοότητες ἀερίων.

Ἀέριον	$C_p$	$C_v$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	Ἀέριον	$C_p$	$C_v$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
Hg	5,0	3,0	1,67	HCl	7,04	5,00	1,41
Ar	4,97	2,98	1,666	Cl <sub>2</sub>	8,10	6,00	1,35
He	4,97	2,98	1,666	NH <sub>3</sub>	8,80	6,65	1,315
N <sub>2</sub>	6,925	4,93	1,405	H <sub>2</sub> O	8,67	6,47	1,34
O <sub>2</sub>	7,025	5,03	1,396	CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	10,25	8,20	1,25
				CH <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub>	12,35	10,30	1,20

Τὴν ἐξήγησιν τῆς περιέργου αὐτῆς κανονικότητος δίδει κατὰ ἀπλοῦν τρόπον ἡ κινητικὴ θεωρία τῶν ἀερίων (Κεφάλαιον II § 5).

Εἰς τὴν Φύσιν συναντῶμεν πολλὰς ἀδιαβατικὰς ἀλλοιώσεις τῆς πυκνότητος ἀερίων. Ἡ διάδοσις τοῦ ἤχου διὰ μέσου ἀερίου τινος εἶναι φαινόμενον ἀδιαβατικῶν συμπυκνώσεων καὶ ἀραιώσεων αὐτοῦ. Ὁ σχηματισμὸς τῶν συννέφων ὀφείλεται εἰς τὴν συμπύκνωσιν τῶν ὑδρατμῶν κατὰ τὴν ψῦξιν τῶν ἀνερχομένων ἀερίων στιβάδων, αἵτινες συναντῶσαι μικροτέραν πίεσιν ἐκτονοῦνται ἀδιαβατικῶς. Ἐπίσης οἱ κατὰ τὰς θερινὰς ἐποχὰς εἰς ὄρεινὰς περιοχὰς παρατηρούμενοι θερμοὶ ἄνεμοι (Föhn) προκαλοῦνται διὰ τῆς ἀδιαβατικῆς συμπίεσεως κατερχομένων ὀρεμμάτων.

### § 13. Τὸ δευτέρον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα. Ἀντιστρεπὰ καὶ μὴ ἀντιστρεπὰ φαινόμενα.

Ὅπως τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα εἶναι ἀποτέλεσμα μακροχρονίων ἀρνητικῶν προσπαθειῶν, ὅπως κατασκευασθῆ τὸ ἀεικίνητον, οὕτω

<sup>1</sup> Γ. Ἀθανασιάδης. Ἐπίτομος Φυσικὴ Δευτέρα ἔκδοσις σελ. 187, Λ. Χόνδρου, Μαθήματα Φυσικῆς. Τόμος I σελ. 349.

καὶ τὸ δευτέρον ἀξίωμα εἶναι τὸ καταστάλαγμα τῆς ἀνθρωπίνης πείρας, ὅτι εἶναι ἀδύνατον νὰ κατασκευασθῆ μηχανὴ μετατρέπουσα καθ' ὄλοκληρίαν θερμότητα εἰς μηχανικὸν ἔργον.

Αἱ ἐπανειλημμένα ἀποτυχία τῶν ἐρευνητῶν, ὅπως κατασκευάσωσι μίαν τοιαύτην θερμοκίνητην μηχανήν, ἔπεισαν αὐτούς, ὅτι ἡ ἐκπλήρωσις τῆς ἐπιθυμίας τῶν προσκρούει εἰς νόμον τινα, παραμείναντα ἀγνωστον μέχρι τῆς ἐποχῆς ἐκείνης. Καὶ ὁ νόμος αὐτὸς διευτυπώθη, ὅπως ἀρχικῶς ὅλοι οἱ νόμοι καὶ αἱ ἔννοιαι τῆς Φυσικῆς, κατὰ τρόπον ἀνθρωποκεντρικὸν δηλ. θέτοντα ὡς βᾶσιν καὶ κέντρον τὸν ἄνθρωπον καὶ τὰς ἱκανότητας αὐτοῦ: Δὲν δυνάμεθα νὰ κατασκευάσωμεν μηχανὴν μετατρέπουσαν θερμότητα ποσοτικῶς εἰς ὠφέλιμον μηχανικὸν ἔργον.

Ἡ χειραφέτησις τοῦ νόμου αὐτοῦ ἀπὸ τὸν ἄνθρωπον, ἡ προβολὴ του εἰς τὸν ἔξω ἀντικειμενικὸν κόσμον, σημαίνουσα βαθυτέραν ἀντίληψιν τοῦ μηχανισμοῦ τῶν φαινομένων τῆς Φύσεως, ἐγένετο δι' ἐφαρμογῆς τῶν ἰδεῶν τῆς κινητικῆς θεωρίας, κορυφουμένης εἰς τὴν στατιστικὴν ἐρμηνείαν τῆς ἐννοίας τῆς ἐντροπίας, δι' ἧς αὕτη σχετίζεται μὲ τὴν πιθανότητα μιᾶς καταστάσεως. Εἰς τὸ κεφάλαιον ὅμως τοῦτο, τηροῦντες τὸν γενικὸν χαρακτήρα τῆς θερμοδυναμικῆς, δὲν θὰ ἀναζητήσωμεν τὴν αἰτίαν, τὴν μηχανικὴν οὕτως εἰπεῖν εἰκόνα τῆς τοιαύτης ἀδυναμίας τοῦ ἀνθρώπου, ἀλλὰ θὰ περιορισθῶμεν εἰς τὴν παρατήρησιν καὶ τὰ ἐξ αὐτῆς πορίσματα, δίδοντες εἰς αὐτὰ τὴν γενικωτέραν δυνατὴν μαθηματικὴν ἔκφρασιν.

Ἐξ ἴσου ἀδύνατος ἀπεδείχθη ἡ κατασκευὴ μιᾶς μηχανῆς, τῆς ὁποίας ἡ δρᾶσις θὰ συνίστατο εἰς τὴν ἰσόθερμον ἀπορρόφησιν θερμότητος τοῦ περιβάλλοντος καὶ μετατροπὴν αὐτῆς εἰς μηχανικὸν ἔργον κατὰ τρόπον συνεχῆ δηλ. ἡ ὁποία θὰ ἠργάζετο κυκλικῶς ἀποδίδουσα μηχανικὸν ἔργον εἰς βάρος τῆς θερμότητος τοῦ περιβάλλοντος Μία τοιαύτη μηχανὴ δὲν θὰ ἀντέκειτο εἰς τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα, διότι δὲν ἐπιχειρεῖ δημιουργίαν ἐνεργείας ἐκ τοῦ μηδενός, ἀλλὰ συμφώνως πρὸς αὐτὸ μετατροπὴν τῆς θερμότητος τοῦ περιβάλλοντος εἰς μηχανικὸν ἔργον· ἐπειδὴ δὲ ἡ θερμότης εὐρίσκεται διασκορπισμένη εἰς τὸ περιβάλλον εἰς τεραστίας ποσότητας ὡς π. χ. εἰς τὴν θάλασσαν, ἡ μηχανὴ αὕτη θὰ παρήγαγε μηχανικὸν ἔργον ἄνευ οὐσιαστικῆς ἐλαττώσεως τοῦ τεραστίου αὐτοῦ ἐνεργητικοῦ ἀποθέματος. Ἡ ἀναφερθεῖσα κατασκευὴ θὰ ἦτο ἓν εἶδος ἀεικινήτου, ἓν ἀεικίνητον δευτέρου εἴδους, ὡς τοῦτο ὠνομάσθη ὑπὸ τοῦ W. Ostwald. Τὸ κάτωθι δραστηρικὸν παράδειγμα θέλει χρησιμεύσει διὰ τὴν παραστατικὴν περιγραφὴν τῆς δρᾶσεως μιᾶς τοιαύτης θερμοκίνητης μηχανῆς.

Ἀτμόπλοϊόν τι ὀπλισμένον μὲ αὐτὴν τὴν θερμοκίνητην μηχανὴν ἀπορροφᾷ θερμότητα ἐκ τῆς θαλάσσης καὶ μετατρέπει αὐτὴν εἰς μηχανικὴν ἐνεργείαν, ἥτις περιστρέφει τὸν ἕλικα τοῦ πλοίου καὶ θέτει αὐτὸ εἰς κί-

νησιν. Μέρος τῆς κινητικῆς αὐτῆς ἐνεργείας μετατρέπεται διὰ τῆς τριβῆς τοῦ ἔλικος καὶ τοῦ κινουμένου πλοίου μετὰ τῶν κυμάτων πάλιν εἰς θερμότητα, ἣτις ἐπανέρχεται εἰς τὴν θάλασσαν. Τὸ περιεχόμενον τῆς θερμότητος τῆς θαλάσσης δὲν θὰ ἠλλοιοῦτο κἄν ἐκ τῆς μετατροπῆς αὐτῆς. Τὸ πλοῖον θὰ ἠδύνατο πρακτικῶς νὰ κινήται συνεχῶς, ἐπαναλαμβανομένου τοῦ ἀνωτέρω κύκλου, χωρὶς νὰ ἔχη ἀνάγκην ἀνθράκων ἢ ἄλλης καυσίμου ὕλης διὰ τὴν κίνησίν του.

Δυστυχῶς, ὡς ἤδη ἐλέχθη, μηχανὴ τοιούτου εἴδους δὲν ἐφευρέθη, ἀλλ' οὔτε θέλει ποτὲ ἐφευρεθῆ διότι, ὡς τώρα γνωρίζομεν, ἀντίκειται εἰς ἓνα τῶν θεμελιωδεστέρων νόμων τῆς Φύσεως, εἰς τὸ δευτέρον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα, τὸ ὁποῖον, πολὺ περισσότερον ἀπὸ τὸ πρῶτον ἀξίωμα, φέρει τὴν σφραγίδα τῆς τύχης τοῦ κόσμου εἰς τὸν ὁποῖον ζῶμεν. Καὶ ἡ τύχη αὐτοῦ ἐκδηλοῦται σαφῶς εἰς τὴν μονόπλευρον πορείαν τῶν φυσικῶν φαινομένων. Ὅταν συμβαίη τι ἀφ' ἑαυτοῦ ἄνευ ἀνθρωπίνης ἐπεμβάσεως τότε τοῦτο ἔχει πάντοτε μίαν καὶ μόνην ὠρισμένην κατεύθυνσιν τείνουσαν πρὸς ἐξίσωσιν ὑπαρχουσῶν διαφορῶν, εἴτε θερμοκρασίας, εἴτε πίεσεως, εἴτε συγκεντρώσεως, εἴτε οἰασδῆποτε ἄλλης διαφορᾶς ἐνεργητικοῦ περιεχομένου. Ἡ ῥοὴ θερμότητος ἀφ' ἑαυτῆς λαμβάνει πάντοτε χώραν ἀπὸ τόπους ὑψηλῆς θερμοκρασίας εἰς τόπους χαμηλῆς θερμοκρασίας, ἡ ῥοὴ ἀερίου ἀπὸ θέσεως ὑψηλῆς πίεσεως εἰς θέσεις χαμηλῆς πίεσεως, τὸ φαινόμενον τῆς διαχύσεως ἐν διαλύσει γίνεται πάντοτε ἀπὸ θέσεις μεγάλης συγκεντρώσεως εἰς θέσεις μικροτέρας συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος. Οὐδέποτε παρετηρήθη ἡ ἀντίστροφος κατεύθυνσις τῶν φαινομένων τούτων, ἐφ' ὅσον δὲν καταβάλλομεν ἔργον ἵνα ἀναστρέψωμεν τὴν φοράν αὐτῶν. Βεβαίως εἶναι δυνατόν διὰ καταναλώσεως μηχανικῆς ἐνεργείας νὰ μεταφέρωμεν θερμότητα ἀπὸ ψυχροῦ τινος σώματος εἰς θερμότερον, καθιστῶντες τοῦτο ἀκόμη θερμότερον εἰς βάρος τοῦ ψυχροτέρου. Ἀλλὰ ἡ ῥοὴ τῆς θερμότητος γίνεται πάντοτε ἀπὸ τοῦ θερμοῦ εἰς τὸ ψυχρὸν σῶμα, ὅταν δὲν ἐπεμβῶμεν διὰ προσφορᾶς ἐνεργείας, ἀφίνοντες εἰς αὐτὰ τὴν ἐκλογὴν τῆς τελικῆς τῶν καταστάσεως.

Ἡ λεπτὴ συλλογιστικὴ παρακολούθησις τῶν γεγονότων αὐτῶν ἤγαγεν εἰς τὸν συστηματικὸν χωρισμὸν καὶ τὴν διάκρισιν τῶν φαινομένων εἰς δύο ῥιζικῶς διαφόρους κατηγορίας, εἰς τὰ ἀντιστρεπτά καὶ μὴ ἀντιστρεπτά φαινόμενα. Ἀντιστρεπτὴν ὀνομάζομεν ἐκείνην τὴν μεταβολὴν συστήματος τινός, ἣτις δύναται νὰ ἀναστραφῆ ἄνευ ἀλλοιώσεως ἄλλου συστήματος ἐκτὸς τοῦ θεωρουμένου. Ἡ ἐπαναφορὰ τοῦ μεταβληθέντος συστήματος εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν τελεῖται διὰ προσφορᾶς ἀκριβῶς τοῦ αὐτοῦ ποσοῦ ἐνεργείας ὅπερ παρήχθη κατὰ τὴν μεταβολὴν τοῦ συστήματος. Μὴ ἀντιστρεπτά φαινόμενα εἶναι τὰ μὴ πληροῦντα τὸν ὅρον αὐτόν. Ὅλα τὰ μηχανικὰ καὶ ἠλεκτρομαγνητικὰ φαινόμενα εἶναι ἀν-

τιστρεπτά, ἐφ' ὅσον αἱ συνθῆκαι εἶναι τοιαῦται, ὥστε νὰ ἀποφευχθῶσι φαινόμενα τριβῆς καὶ δι' αὐτῶν ἐμφάνισις θερμότητος.

Ἐκκρεμῆς π. χ. δονούμενον περὶ ἄξονα ἄνευ τριβῆς εἶναι παράδειγμα ἀντιστρεπτοῦ φαινομένου, διότι δι' αὐτοῦ τελεῖται συνεχῆς μετατροπὴ κινητικῆς ἐνεργείας εἰς δυναμικὴν, συνεχῆς μεταβολὴ καὶ ἐπαναφορὰ τοῦ συστήματος εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν. Μία ἰδανικῶς ἐλαστικὴ σφαῖρα πίπτουσα ἐπὶ ἰδανικῶς ἐλαστικοῦ βάρου ἀνακλᾶται καὶ ἀνυψοῦται ἀφ' ἑαυτῆς εἰς τὸ ὕψος ἀπὸ τοῦ ὁποῖου ἔπεσε· τὸ φαινόμενον εἶναι ἀντιστρεπτόν. Ἐὰν ἡ σφαῖρα δὲν εἶναι ἐλαστικὴ, ὁπότε αὕτη παραμένει προσκεκολλημένη ἐπὶ τοῦ βάρου, τότε ὁλόκληρος ἡ κινητικὴ αὐτῆς ἐνέργεια μεταβάλλεται κατὰ τὴν κρούσιν εἰς θερμότητα, ἣτις διασκορπίζεται εἰς τὸ περιβάλλον. Τὸ φαινόμενον εἶναι μὴ ἀντιστρεπτόν· διότι οὐδέποτε θερμότης τοῦ περιβάλλοντος θέλει ἀφ' ἑαυτῆς εἰσβάλει εἰς τὴν ἐπὶ τοῦ βάρου, ἐν ἡρεμίᾳ διατελοῦσαν σφαῖραν καὶ ἀνυψώσει αὐτὴν εἰς ὕψος, ἔνθα ἡ δυναμικὴ τῆς ἐνέργειας θὰ ἀντιστοιχῆ πρὸς τὸ ποσοῦν τῆς ἀπορροφηθείσης θερμότητος. Ἡ φορὰ αὕτη τοῦ φαινομένου οὐδέποτε παρετηρήθη.

Ἡ διάχυσις ἐνὸς ἀερίου, ἡ αὐθόρμητος κατάληψις μεγαλυτέρου ὄγκου, εἶναι φαινόμενον μὴ ἀντιστρεπτόν· διότι κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν αὐτοῦ ἡ ἔσωτερικὴ του ἐνέργεια δὲν μεταβάλλεται (πεῖραγμα Joule) καὶ συνεπῶς θὰ ἄφειλε, ἐὰν τὸ φαινόμενον ἦτο ἀντιστρεπτόν, ἄνευ οὐδεμιᾶς προσφορᾶς ἐνεργείας νὰ δύναται νὰ ἐπανέλθῃ εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν δηλ. νὰ συμπίεσθῃ. Τοῦτο ὅμως οὐδέποτε παρετηρήθη· οὐδέποτε ἀερίον τι συνεπιέσθη ἀφ' ἑαυτοῦ. Πρὸς τοῦτο ἀπαιτεῖται πάντοτε ὕψος καταβάλλομεν μηχανικὴν ἐνέργειαν. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει, ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, καὶ διὰ τὴν ῥοὴν τῆς θερμότητος καὶ διὰ τὰς ἐξισώσεις συγκεντρώσεων.

Τὰ ἀντιστρεπτά φαινόμενα παριστῶσι ἀκράϊας ἰδανικὰς περιπτώσεις, μὴ πραγματοποιησίμους. Οὕτω καταλήγομεν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι ὅλα τὰ πραγματικὰ φαινόμενα εἶναι μὴ ἀντιστρεπτά. Καὶ εἰς τὸ γεγονός τοῦτο ἔγκειται ὅ,τι ἀνωτέρω ὀνομάσαμεν τὴν τύχην τοῦ κόσμου εἰς τὸν ὁποῖον ζῶμεν· τὸ μὴ ἀντιστρεπτόν τῶν φαινομένων ὀρίζει τὴν πρὸς μίαν καὶ μόνην κατεύθυνσιν ἐκτύλιξιν τῶν γεγονότων, τὴν μονόπλευρον, πρὸς ἓν τέρμα τείνουσαν, ἐξέλιξιν αὐτῶν.

Ἀύστηρῶς, θὰ ἔπρεπε νὰ ὀμιλῶμεν οὐχὶ περὶ ἀντιστρεπτῶν καὶ μὴ ἀντιστρεπτῶν φαινομένων ἀλλὰ περὶ ἀντιστρεπτῆς καὶ μὴ ἀντιστρεπτῆς διεξαγωγῆς αὐτῶν. Διότι δι' ὅλα σχεδὸν τὰ φαινόμενα δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ἐξιδανικευμένας συνθήκας, ὑπὸ τὰς ὁποίας ταῦτα γίνονται ἀντιστρεπτά. Ἀντὶ π. χ. νὰ ἀφήσωμεν τὸ ἀερίον νὰ καταλάβῃ μεγαλυτέρον ὄγκον διὰ διαχύσεως, δυνάμεθα νὰ φθάσωμεν εἰς τὸ αὐτὸ ἀποτελεσμα κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν δι' ἐνὸς ἰδανικοῦ ἐμβόλου κινουμένου ἐν-

τὸς δοχείου ἄνευ τριβῆς (σελ. 30). Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὴν ἐξίσωσιν συγκεντρώσεων διαλύματος τινος ὡς καὶ διὰ τὴν ῥοὴν θερμότητος ἀπὸ ὑψηλῆς εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν.

Κατὰ ποῖον τρόπον εἶναι δυνατὸν νὰ διεξαγάγωμεν ἀντιστρεπτῶς καὶ αὐτὴν τὴν ῥοὴν θερμότητος ἀπὸ ὑψηλῆς θερμοκρασίας εἰς χαμηλὴν δεικνύει ἡ περίφημος κυκλικὴ μεταβολὴ τοῦ Sadi Carnot, ἣτις ὀρίζει καὶ τὸ ὑπὸ ὠρισμένας συνθήκας θερμοκρασίας εἰς μηχανικὸν ἔργον μετατρεπτὸν ποσὸν θερμότητος, ἀποτελοῦσα οὕτω τὴν ποσοτικὴν ἔκφρασιν τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος.

#### § 14. Ὁ κύκλος τοῦ Sadi Carnot. Ὁ οικονομικὸς συντελεστὴς θερμικῶν μηχανῶν.

Εἰς ἐποχὴν καθ' ἣν τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα δὲν εἶχεν εἰσέτι διατυπωθῆ σαφῶς, πολὺ δ' ὀλιγότερον εἶχε γίνεαι ἀποδεκτὸν ὑπὸ

τῶν ἐπιστημόνων, ὁ νεαρὸς Γάλλος Sadi Carnot, ἀξιωματικὸς τοῦ πυροβολικοῦ, ἔθεσε τὰς βάσεις τοῦ δευτέρου ἀξιώματος, ὑπολογίσας τὴν μεγίστην δυνατὴν τιμὴν τοῦ μηχανικοῦ ἔργου, ἣτις δύναται νὰ ἐπιτευχθῆ κατὰ τὴν πτώσιν, ὡς οὗτος ἐξεφράζετο, ποσοῦ τινος θερμότητος ἀπὸ ὑψηλῆς εἰς χαμηλότεραν θερμοκρασίαν.

Ἡ κυκλικὴ μεταβολὴ τοῦ Sadi Carnot, ἣτις χρησιμοποιεῖ τὸ ἰδανικὸν ἄεριον ὡς ὑλικὸν μέσον διὰ τοῦ ὁποίου γί-

νεται ἡ μετατροπὴ θερμότητος εἰς ἔργον, ἀποτελεῖται ἀπὸ τὰς ἐξῆς τέσσαρας βαθμίδας (βλ. σχ. 13).

1. Ἐν γραμμομόριον ἰδανικοῦ τινος ἀερίου τῆς θερμοκρασίας  $T_2$  ἐκτονοῦται ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστρεπτῶς, καθ' ὃν τρόπον ἐδείχθη εἰς τὴν σελίδα (30), ἀπὸ τοῦ ὄγκου  $v_1$  εἰς τὸν ὄγκον  $v_2$ . Τὸ ὑπ' αὐτοῦ παραγόμενον μηχανικὸν ἔργον ἰσοῦται μὲ  $+RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1}$ , ἐνῶ ἰσοδύναμον ποσὸν

θερμότητος  $Q_2$ , ἀπεροφᾶται ἐκ τοῦ θερμοστάτου τῆς θερμοκρασίας  $T_2$ .

2. Τὸ ἄεριον ἐκτονοῦται περαιτέρω ἀπὸ τοῦ ὄγκου  $v_2$  εἰς τὸν ὄγκον  $v_3$  ἀδιαβατικῶς, ἀλλὰ πάλιν κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν. Τὸ ὑπ' αὐτοῦ παραγόμενον μηχανικὸν ἔργον ἰσοῦται συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (22) μὲ  $\frac{R}{\gamma-1}(T_2 - T_1)$ . Ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου πίπτει ἀπὸ  $T_2$  εἰς  $T_1$ .

3. Συμπιέζομεν τὸ ἄεριον ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστρεπτῶς ἀπὸ τοῦ ὄγκου  $v_3$  εἰς τὸν ὄγκον  $v_4$ . Τὸ καταναλισκόμενον ἔργον ἰσοῦται μὲ  $-RT_1 \ln \frac{v_4}{v_3}$ , ὅπερ εἶναι ἰσοδύναμον μὲ ποσὸν θερμότητος  $Q_1$ , τὸ ὁποῖον τὸ ἄεριον δίδει εἰς τὸν θερμοστάτην τῆς θερμοκρασίας  $T_1$ .

4. Τέλος, συμπιέζομεν τὸ ἄεριον ἀδιαβατικῶς κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτὸν ἀπὸ τοῦ ὄγκου  $v_4$  εἰς τὸν ὄγκον  $v_1$  καταναλίσκοντες τὸ μηχανικὸν ἔργον  $-\frac{R}{\gamma-1}(T_2 - T_1)$ . Διὰ τῆς τελευταίας αὐτῆς μεταβολῆς ἐπαναφέρομεν τὸ ἄεριον εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν  $(p_1, v_1, T_2)$ .

Ἐπειδὴ ἡ ὅλη μεταβολὴ ἦτο κυκλικὴ ἢ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια τοῦ ἀερίου δὲν μετεβλήθη· συνεπῶς, ἀφοῦ  $dU = 0$ , κατὰ τὴν ἐξίσωσιν (5) τὸ ἄθροισμα τῶν ποσῶν θερμότητος θὰ ἰσοῦται μὲ τὸ ἄθροισμα τῶν μηχανικῶν ἔργων. Ἐὰν δὲ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν, ὅτι αἱ μηχανικαὶ ἐνέργειαι τῆς δευτέρας καὶ τετάρτης βαθμίδος εἶναι ἴσαι καὶ ἀντίθετοι ἀναιροῦσαι ἀλλήλας (βλ. σελ. 37) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν τὸν ἐνεργητικὸν ἰσολογισμὸν τοῦ κύκλου τοῦ Carnot, ὡς ἐξῆς:

$$Q_1 - Q_2 + RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1} - RT_1 \ln \frac{v_4}{v_3} = 0$$

καὶ ἐξ αὐτῆς:

$$Q_2 - Q_1 = RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1} - RT_1 \ln \frac{v_4}{v_3} \quad (24)$$

Οἱ ὄγκοι  $v_2$  καὶ  $v_1$  ἀφ' ἑνὸς καὶ  $v_3$  καὶ  $v_4$  ἀφ' ἑτέρου εἶναι ὄγκοι δύο ἀδιαβατικῶν, διὰ τοὺς ὁποίους ἰσχύει ἡ σχέσις

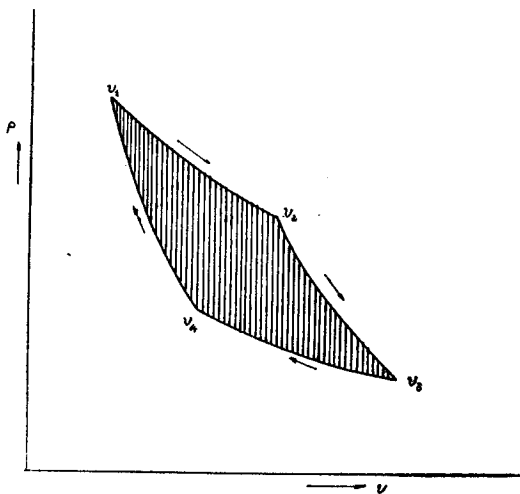
$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_4}{v_3}$$

ὡς ἐνκόπως δύναται νὰ παραχθῆ ἐκ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Poisson.

Τότε ἡ ἐξίσωσις (24) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$Q_2 - Q_1 = R \ln \frac{v_2}{v_1} (T_2 - T_1) \quad (25)$$

Διατρέχοντες τὸν κύκλον τοῦ Carnot εἰς τὴν ὑπὸ τῶν βελῶν δεικνυ-



Σχ. 13.

Ὁ κύκλος τοῦ Sadi Carnot.

μένην φοράν, μεταφέρομεν θερμότητα από τῆς θερμοκρασίας  $T_2$  εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $T_1$  μετατροπόμενης κατ' αὐτὴν εἰς μηχανικὸν ἔργον μόνον τῆς διαφορᾶς  $Q_2 - Q_1$ , ἀφοῦ τὸ ποσὸν  $Q_1$  ἀπεδόθη εἰς τὸν θερμοστάτην τῆς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας  $T_1$ , τὸν λεγόμενον ψυκτῆρα. Ἀντιθέτως διανύοντες τὸν κύκλον εἰς τὴν ἀντίθετον φοράν, καὶ τοῦτο εἶναι δυνατὸν ἀφοῦ ὁ κύκλος ἀποτελεῖται ἐκ σειρᾶς ἀντιστρεπτῶν μεταβολῶν, καταβάλλομεν ἔργον ἴσον πρὸς  $R \ln \frac{v_2}{v_1} (T_2 - T_1)$  ἵνα μεταφέρωμεν τὸ ποσὸν

τῆς θερμότητος  $Q_2 - Q_1$  ἀπὸ τῆς χαμηλῆς θερμοκρασίας  $T_1$  εἰς τὴν ὑψηλοτέραν  $T_2$ . Ἡ διάταξις δρᾷ ὡς ψυκτικὴ μηχανή. Τὴν διαφορὰν  $Q_2 - Q_1$  θὰ χαρακτηρίσωμεν ὡς ἔργον διὰ τοῦ  $A$ . Τοῦτο παρίσταται διὰ τοῦ ἐμβαδοῦ τῆς κλειστῆς καμπύλης  $v_1 v_2 v_3 v_4 v_1$ .

Διαιροῦντες τὴν ἑξίσωσιν (25) διὰ τοῦ ποσοῦ θερμότητος  $Q_2$ , ὅπερ ἐπεχειρήσαμεν νὰ μετατρέψωμεν εἰς μηχανικὸν ἔργον, κερδίζομεν τὴν ἔκφρασιν διὰ τὸν λεγόμενον οἰκονομικὸν συντελεστὴν τῆς θερμοκτικῆς μηχανῆς δηλ. τὸν λόγον τοῦ παραχθέντος ἔργου πρὸς τὸ διατεθὲν ποσὸν θερμότητος, τοὔτεστιν:

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{A}{Q_2} = \frac{R \ln \frac{v_2}{v_1} (T_2 - T_1)}{RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1}}$$

καὶ ἔξ αὐτῆς δι' ἀπλοποιήσεως:

$$\frac{A}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

ἢ καὶ γενικώτερον:

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T} \quad (26)$$

Ἐκ τῆς ἑξισώσεως αὐτῆς προκύπτει ἐμφανῶς, ὅτι κατὰ τὴν ῥοὴν τοῦ ποσοῦ τῆς θερμότητος  $Q_2$  ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας  $T_2$  εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $T_1$  μέρος μόνον αὐτῆς μετατρέπεται εἰς μηχανικὸν ἔργον, ἔξαρτώμενον ἀπὸ τὴν διαφορὰν τῶν θερμοκρασιῶν τῶν δύο θερμοστατῶν, τοῦ λέβητος καὶ τοῦ ψυκτῆρος. Ὁ οἰκονομικὸς συντελεστὴς αὐξάνει αὐξανόμενης τῆς διαφορᾶς τῶν δύο θερμοκρασιῶν καὶ γίνεται ἴσος πρὸς τὴν μονάδα διὰ  $T_1 = 0$ . Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἐὰν ποσὸν τι θερμότητος μεταφερθῆ ἀπὸ τυχούσης θερμοκρασίας εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν, τότε δύναται νὰ μετατραπῆ κατ' ὀλοκληρίαν εἰς μηχανικὸν ἔργον.

Διὰ τὴν παραγωγὴν τῆς θεμελιώδους αὐτῆς ἑξισώσεως οὐδεμία ἄλλη ἐγένετο παραδοχὴ, εἰμὴ τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα, ὅπερ ὁ Sadi Carnot παρεδέχτο, ὡς φαίνεται, ὡς αὐτονόητον.

Ἰσχυριζόμενοι ὅμως, ὅτι δὲν ὑπάρχει ἄλλη μηχανὴ τῆς ὁποίας ὁ οἰκονομικὸς συντελεστὴς θὰ ἦτο μεγαλύτερος τῆς κυκλικῆς μεταβολῆς τοῦ Carnot, εἰσάγομεν τὴν ἰδέαν τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος. Διὰ τοῦ κύκλου τοῦ Carnot κατορθώθη ἡ ἀντιστρεπτὴ μεταφορὰ θερμότητος ἀπὸ ὑψηλῆς εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν. Πᾶσα ἄλλη μηχανή, ἐργαζομένη μὴ ἀντιστρεπτῶς, πρέπει νὰ ἔχη μικρότερον οἰκονομικὸν συντελεστὴν τῆς μηχανῆς τοῦ Carnot.

Πρὸς ἀπόδειξιν τούτου ὑποθέσωμεν, ὅτι ὑπάρχει ἄλλη τις θερμοκτικὴ συσκευὴ τῆς ὁποίας ὁ οἰκονομικὸς συντελεστὴς  $N$  εἶναι μεγαλύτερος τοῦ οἰκονομικοῦ συντελεστοῦ τοῦ κύκλου τοῦ Carnot  $N_C$ . Δι' αὐτῆς μεταφέρομεν τὸ ποσὸν θερμότητος  $Q_2$  ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας  $T_2$  εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $T_1$ , κερδίζοντες τὸ ἔργον  $A'$  ὅπερ, κατὰ τὴν προϋπόθεσιν, εἶναι μεγαλύτερον τοῦ ἔργου  $A$  τοῦ κύκλου τοῦ Carnot καὶ ἰσοδύναμον πρὸς τὴν διαφορὰν  $Q_2 - Q'_1$ . Συνεπῶς θὰ εἶναι  $Q_2 - Q'_1 > Q_2 - Q_1$ . Κατόπιν, μεταφέρομεν διὰ τῆς μηχανῆς τοῦ Carnot, τὸ ποσὸν θερμότητος  $Q_2 - Q_1$  ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας  $T_1$  εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $T_2$  καταβάλλοντες τὸ ἔργον  $A$  καὶ ἐπαναφέροντες οὕτω τὸ σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν. Ταυτοχρόνως προκύπτει ὡς κέρδος ἡ διαφορὰ τῶν ἔργων  $A' - A$ , δημιουργηθῆσα ἐκ τῆς διαφορᾶς τῶν ποσῶν θερμότητος αἵτινα ἀπεδόθησαν εἰς τὸν ψυκτῆρα ὑπὸ τῶν δύο μηχανῶν ἤτοι  $Q'_1 - Q_1$ . Οὕτω τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος  $Q'_1 - Q_1$  μετετρέπεται κατ' ὀλοκληρίαν εἰς μηχανικὸν ἔργον. Ὁ κύκλος θὰ ἠδύνατο νὰ ἐπαναληφθῆ ἀπειραριθμὸς φορᾶς, οὕτως ὥστε ὁ συνδυασμὸς τῶν δύο μηχανῶν νὰ ἀπετελεῖ πραγματοποιήσιν τοῦ ἀεικινήτου δευτέρου εἴδους, διότι θὰ ἐπετυγχάνετο τελεία μετατροπὴ θερμότητος εἰς μηχανικὸν ἔργον διὰ μηχανῆς κυκλικῶς ἐργαζομένης. Ὅτι τοῦτο δὲν εἶναι δυνατόν, διότι οὐδέποτε παρατηρήθη συνεχῆς ἐμφάνισις μηχανικοῦ ἔργου δι' ἀπορροφήσεως θερμότητος ἐκ τοῦ περιβάλλοντος, ἀποτελεῖ τὸ κύριον περιεχόμενον τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος, ὅπερ, ὡς ἐλέχθη, ἔχει καθαρῶς ἐμπειρικὰς βάσεις.

Συνεπῶς εἶναι ἀδύνατον νὰ κατασκευασθῆ θερμοκτικὴ μηχανή, τῆς ὁποίας ὁ οἰκονομικὸς συντελεστὴς θὰ ἦτο μεγαλύτερος τοῦ οἰκονομικοῦ συντελεστοῦ τῆς μηχανικῆς τοῦ Sadi Carnot. Πᾶσα ἄλλη θερμοκτικὴ μηχανή, μὴ ἐργαζομένη κατὰ τὸν ἀντιστρεπτὸν τρόπον τῆς τοῦ Sadi Carnot, θὰ ἔχη ἀναγκαστικῶς μικρότερον οἰκονομικὸν συντελεστὴν.

Ἀναπολοῦντες νῦν τὰ ὅσα ἐλέχθησαν εἰς τὴν σελίδα (30) περὶ τῆς ἰσοθέριου καὶ ἀντιστρεπτῆς ἔκτονώσεως ἰδανικοῦ αερίου, ἐννοοῦμεν τοὺς τόσους ἰδανικοὺς ὄρους τοὺς ὁποίους ἐπεβάλαμεν εἰς τὸ σύστημα, ἵνα ἐπιτύχωμεν ἰσόθερμον μετατροπὴν θερμότητος εἰς ἔργον, ἤτοι  $dA = dQ$ , ἥτις ὅμως καὶ πάλιν θὰ συνέβαινε μόνον ἐφ' ἀπαξ, διότι τὸ σύστημα δὲν θὰ ἐργάζετο κυκλικῶς, τοὔτεστι κατὰ τρόπον συνεχῆ.

§ 15. Συνέπειαι και εφαρμογαί τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος. Ἡ ἐξίσωσις τῶν Clausius-Clapeyron.

Ἡ ἐξίσωσις (26) διέπει πᾶσαν ἀντιστρεπτήν μεταβολήν. Συνεπῶς δυνάμεθα τῇ βοήθειᾳ αὐτῆς νὰ ὑπολογίσωμεν τὸ ποσοῦν θερμότητος, ὅπερ ἀπαιτεῖ μεταβολή τις τοῦ συστήματος ἐκ τοῦ κατ' αὐτὴν παραγομένου μηχανικοῦ ἔργου, δηλαδὴ ἐκ τῶν μηχανικῶν δεδομένων αὐτοῦ καὶ ἀντιστρόφως. Οὕτω ὑπολογίζεται ἡ λανθάνουσα θερμότης ἐξατμίσεως ὑγροῦ τινος ἐκ τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν αὐτοῦ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Ἡ ἐξίσωσις τῶν Clausius-Clapeyron, ἣτις δίδει τὴν σχέσιν μεταξὺ τάσεως ἀτμῶν καὶ θερμότητος ἐξαερώσεως, παράγεται ἐκ τῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως (26) κατὰ τὸν ἐξῆς τρόπον:

Φαντασθῶμεν, ὅτι ἐν γραμμίῳ τῷ ὑγροῦ, εὐρισκόμενον ἐντὸς κυλίνδρου ἐστεγασμένου δι' ἐμβόλου, ἐξαεροῦται διὰ μετακινήσεως τοῦ ἐμβόλου ὑπὸ τὴν σταθερὰν πίεσιν  $p$  ἀντιστοιχοῦσαν εἰς σταθερὰν πίεσιν τῶν ἀτμῶν αὐτοῦ εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $T$ . Τὸ ὑπ' αὐτοῦ παραγόμενον ἔργον ἰσοῦται συμφώνως πρὸς τὸν τύπον (18) πρὸς:

$$A = p (v_a - v_v)$$

ἐνθα  $v_a$  σημαίνει τὸν μοριακὸν ὄγκον τῆς ἀερίου καὶ  $v_v$  τὸν τῆς ὑγρῆς φάσεως. Ἡ ἐξάτμισις γενομένη ἰσοθέρως συνοδεύεται ὑπὸ ταυτοχρόνου ἀπορροφήσεως τοῦ ποσοῦ θερμότητος  $\lambda$ , τῆς μοριακῆς θερμότητος ἐξατμίσεως. Ἐὰν ἡ ἐξάτμισις διὰ μετακινήσεως τοῦ ἐμβόλου, ἐγένετο εἰς μίαν κατὰ τι ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν  $T + dT$ , ἐνθα ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ εἶναι  $p + dp$ , τότε τὸ παραγόμενον ἔργον  $A'$  θὰ ἰσοῦτο πρὸς:

$$A' = (p + dp) (v_a - v_v)$$

καὶ ἡ διαφορὰ αὐτῶν μὲ

$$dA = dp (v_a - v_v).$$

Διαιροῦντες διὰ τῆς διαφορᾶς τῆς θερμοκρασίας  $dT$  καταλήγομεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dp (v_a - v_v)}{dT}$$

Ἀλλά, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν (26), ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τοῦ μηχανικοῦ ἔργου ἰσοῦται μὲ τὴν μετατραπέισαν θερμότητα, τὴν θερμότητα ἐξατμίσεως  $\lambda$ , διηρημένην διὰ τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας, τοῦτέστιν μὲ τὴν ὀνομαζομένην ἀνηγμένην θερμότητα  $\frac{\lambda}{T}$ . Συνεπῶς:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dp (v_a - v_v)}{dT} = \frac{\lambda}{T}$$

Ἐὰν παραμελήσωμεν τὸν ὄγκον τοῦ ὑγροῦ  $v_v$  ἔναντι τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου  $v_a$ , ὅστις συνήθως εἶναι 1600 φορὰς μεγαλύτερος τοῦ πρώτου καὶ ἀντικαταστήσωμεν τὸ  $v_a$  διὰ τοῦ  $\frac{RT}{p}$ , παραδεχόμενοι ὅτι οἱ ἀτμοὶ ἀκολουθοῦν τοὺς νόμους τῶν ἰδανικῶν ἀερίων, ἡ τελευταία ἐξίσωσις λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\frac{dp \left( \frac{RT}{p} \right)}{dT} = \frac{\lambda}{T}$$

καὶ τροποποιοῦντες,

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \quad (27)$$

Ἡ ἐξίσωσις (27) λέγει, ὅτι ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τοῦ λογαρίθμου τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν ὑγροῦ τινος εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν μοριακὴν θερμότητα ἐξατμίσεως τοῦ ὑγροῦ καὶ ἀντιστρόφως ἀνάλογος πρὸς τὸ τετράγωνον τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας. Ἴνα εὐρωμεν τὴν ἐξάρτησιν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν θερμότητα ἐξαερώσεως προβαίνομεν εἰς ὀλοκλήρωσιν τῆς ἐξισώσεως (27) θεωροῦντες προσωρινῶς τὸ  $\lambda$  ἀνεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας:

$$\int d \ln p = \int \frac{\lambda}{RT^2} dT \quad (28)$$

καὶ ἐξ αὐτοῦ:

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + C. \quad (29)$$

$C$  σημαίνει τὴν σταθερὰν τῆς ὀλοκληρώσεως, ἣτις ἀπαλείφεται ἐὰν ἀφαιρέσωμεν κατὰ μέλη δύο ἐξισώσεις δύο διαφόρων θερμοκρασιῶν ἦτοι:

$$\ln p_1 - \ln p_2 = \frac{\lambda}{RT_2} - \frac{\lambda}{RT_1} = \frac{\lambda}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

καὶ

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\lambda}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (30)$$

Τῇ βοήθειᾳ τῆς ἐξισώσεως (30) εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ ἡ θερμότης ἐξατμίσεως οἰουδήποτε ὑγροῦ ἐκ τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν αὐτοῦ εἰς δύο διαφόρους θερμοκρασίας. Οὕτω ἀνήχθη μία πολύπλοκος καὶ πολυδάπανος μέτρησις θερμότητος ἐξαερώσεως εἰς τὴν κατὰ πολὺ εὐκολωτέραν μέτρησιν τῆς τάσεως ἀτμῶν.

Ἡ συνάρτησις ἀποδίδει τὴν πραγματικότητα μόνον κατὰ προσέγγισιν

καὶ δὴ ἐφ' ὅσον αἱ διαφοραὶ τῶν δύο θερμοκρασιῶν  $T_2$  καὶ  $T_1$  δὲν εἶναι μεγάλαι, διότι ἡ θερμότης ἐξατμίσεως εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας. Εἰς τὴν κρίσιμον θερμοκρασίαν π. χ., ἔνθα ὑγρὰ καὶ ἀέριος φάσις δὲν διαφέρουν πλέον, ἡ θερμότης ἐξατμίσεως μηδενίζεται.

Δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ  $\lambda$  διὰ τῆς ἐξαρθήσεως αὐτοῦ ἐκ τῆς θερμοκρασίας παράγεται ἐξίσωσις, ἥτις ἰσχύει διὰ μεγάλας περιοχὰς θερμοκρασιῶν. Τὴν μεταβολὴν τοῦ  $\lambda$ , μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας, ἐκφράζει ἡ γενικὴ σχέσις τοῦ Kirchhoff (βλ. σελ. 14):

$$\frac{d\lambda}{dT} = (C_v - C_a)$$

καὶ διὰ  $C_v - C_a$  ἐξαρθώμενον ἐκ τῆς θερμοκρασίας

$$\lambda = \int_0^T (C_v - C_a) dT + \lambda_0, \quad (31)$$

ἔνθα  $\lambda_0$  σημαίνει τὴν ὑποθετικὴν θερμότητα ἐξατμίσεως εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν,  $C_v$  τὴν μοριακὴν θερμότητα τῆς ὑγρᾶς καὶ  $C_a$  τὴν τῆς ἀερίου φάσεως. Συνδυάζοντες τὴν ἐξίσωσιν (28) μετὰ τῆς ἐξισώσεως (31) ἔχομεν:

$$\ln p = \int_0^T \frac{\lambda_0 dT}{RT^2} + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_v - C_a) T + \dots$$

καὶ ἐξ αὐτῆς

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_v - C_a) dT + i \quad (32)$$

Ἡ ἐξίσωσις (32) εἶναι ἡ γενικωτέρα δυνατὴ μορφή ἐξαρθήσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν ὑγρᾶς ἢ καὶ στερεᾶς φάσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Περιλαμβάνει ἐκτὸς τῆς λανθανούσης θερμότητος μετατροπῆς τῆς μιᾶς φάσεως εἰς τὴν ἄλλην εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν  $\lambda_0$ , τὸ ὁλοκλήρωμα τῆς ἐξαρθήσεως τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ μίαν σταθερὰν τῆς ὁλοκληρώσεως  $i$ , διὰ τὴν ὁποίαν ὁ Nernst ἔδειξε, ὅτι εἶναι μία χαρακτηριστικὴ σταθερὰ ἐκάστης ἐνώσεως ἢ στοιχείου, ὀνομάσας αὐτὴν χημικὴν σταθερὰν. Ἡ τιμὴ τῆς χημικῆς σταθερᾶς δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν κατάστασιν εἰς τὴν ὁποίαν εὐρίσκεται ἡ οὐσία, δηλ. ἐὰν αὐτὴ εἶναι ὑγρὰ ἢ στερεά, οὔτε ἀπὸ μίαν τυχὸν διάφορον διάταξιν τῶν μο-

ρίων ἐν τῷ κρυσταλλικῷ πλέγματι, τοὔτέστιν ἀπὸ τὰς ἀλλοτροπικὰς μορφὰς αὐτῆς.

Συνήθως ἀρκοῦμεθα εἰς ἐμπειρικὸς τύπους τῶν ὁποίων ὅμως κοινὸν γνώρισμα εἶναι ἡ ἐκθετικὴ μορφή τῆς ἐξαρθήσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

### § 16. Περὶ χημικῆς ἰσορροπίας. Ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν καὶ ἡ θερμοδυναμικὴ αὐτοῦ παραγωγὴ.

Ἡ ἐξίσωσις τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος, ἐφαρμοζομένη εἰς τὰς χημικὰς ἰσορροπίας, ἐπιτρέπει τὴν ἐξακρίβωσιν τῆς θέσεως τῆς χημικῆς ἰσορροπίας, τοὔτέστιν τῆς χημικῆς συνθέσεως ἀντιδρώντος μίγματος, εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Πρὶν προβῶμεν εἰς τὴν ἐφαρμογὴν αὐτὴν εἶναι ἀναγκαῖον, ὅπως καθορίσωμεν τὴν ἔννοιαν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας καὶ τὴν μετ' αὐτῆς συνδεομένην ἔννοιαν τῆς χημικῆς συγγενείας.

Ἡ ἔννοια τῆς ἰσορροπίας ἀνεπτύχθη τὸ πρῶτον εἰς τὴν Μηχανικὴν. Σῶμα τι εὐρίσκεται ἐν καταστάσει ἰσορροπίας, ὅταν ἡ θέσις αὐτοῦ δὲν μεταβάλλεται ἐν τῷ χρόνῳ συναρτήσῃ τοῦ χρόνου. Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἀποφαινόμεθα, ὅτι μίγμα τι διαφόρων χημικῶν οὐσιῶν εὐρίσκεται ἐν καταστάσει χημικῆς ἰσορροπίας, ὅταν ἡ σύνθεσις αὐτοῦ δὲν μεταβάλλεται συναρτήσῃ τοῦ χρόνου.

Πρέπει ὅμως νὰ γίνῃ αὐστηρὰ ἰδιόκρισις μεταξὺ αὐτῆς τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας, ἥτις, ὡς θὰ ἴδωμεν, ὀρίζεται ἐκ τοῦ σχετικοῦ ἐνεργητικοῦ περιεχομένου τῶν ἐν ἰσορροπία οὐσιῶν καὶ μιᾶς ψευδοἰσορροπίας προκυπτούσης μόνον ἐξ ἐνδεχομένης μικρᾶς ταχύτητος, μεθ' ἧς γίνεται ἡ ἀλλοίωσις τῆς συνθέσεως τοῦ μίγματος δηλ. μεθ' ἧς χωρεῖ τὸ σύστημα πρὸς τὴν θερμοδυναμικὴν ἰσορροπίαν, τὴν κατάστασιν πραγματικῆς ἠρεμίας.

Τοιοῦτου εἶδους φαινομενικαὶ ἰσορροπίαί, αἵτινες εἶναι παραβληταὶ μὲ κινήσεις ὑλικῶν σωμάτων τελουμένας μετὰ πολὺ μικρᾶς ταχύτητος λόγῳ μηχανικῶν τριβῶν, εἶναι πολὺ διαδεδομένα εἰς τὴν Φύσιν. Μίγμα ὑδρογόνου καὶ ὀξυγόνου π. χ. εἰς συνήθη θερμοκρασίαν εἶναι σύστημα διατελοῦν ἐν φαινομενικῇ καταστάσει ἰσορροπίας, καθ' ὅσον δὲν εἶναι ἀνιχνεύσιμος μεταβολὴ τις τῆς συνθέσεως αὐτοῦ εἰς πεπερασμένα χρονικὰ διαστήματα. Ἐν τούτοις τὸ σύστημα δὲν εὐρίσκεται ἐν πραγματικῇ, θερμοδυναμικῇ, ἰσορροπία, ἥτις παρίσταται εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ὑπὸ τῆς ἐνώσεως  $H_2O$ , ἀλλὰ βαίνει πρὸς αὐτὴν μετὰ τόσον μικρᾶς ταχύτητος, ὥστε νὰ μὴ δύναται νὰ παρατηρηθῇ ἀλλοίωσις τις τοῦ συστήματος. Ὅτι πράγματι ἡ ὑπαρξὶς χημικῶν, οὕτως εἰπεῖν, τριβῶν παρεμπο-



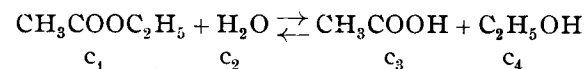
δίδει την αποκατάστασιν τῆς πραγματικῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας, πείθει τὸ γεγονός ὅτι ἡ προσθήκη καταλύτου τινος ὡς π. χ. λευκοχρόσου εἰς τὸ φαινομενικῶς ἡρεμοῦν σύστημα ἐπιφέρει ραγδαίαν μεταβολὴν τῆς συνθέσεως αὐτοῦ, ἐπερχομένης ἐνώσεως τοῦ ὕδρογόνου καὶ ὀξυγόνου πρὸς ὕδωρ. Ἡ προσθήκη τοῦ καταλύτου, ἡ ἀπομάκρυνσις τῶν ἐμποδίων, ἔφερε τὸ σύστημα εἰς τὴν πραγματικὴν του κατάστασιν ἰσορροπίας. Ἐξ αὐτῶν συνάγομεν τὸ συμπέρασμα, ὅτι τὸ ἀμετάβλητον τῆς χημικῆς συνθέσεως δὲν ἀποτελεῖ ἐπαρκὲς κριτήριον διὰ τὴν ὑπαρξίν πραγματικῆς, θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας. Μόνον ἀφ' οὗ βεβαιωθῶμεν, ὅτι διὰ προσθήκης σειρᾶς καταλυτῶν, ἢ συνθέσις τοῦ μίγματος δὲν μεταβάλλεται, δυνάμεθα νὰ ἀποφανθῶμεν, ὅτι τὸ σύστημα εὐρίσκεται ἐν χημικῇ ἰσορροπία. Εἰς περιπτώσεις καθ' ἃς δὲν εἶναι γνωστὸς καταλύτης ἐπιταχύνων τὴν ἐν λόγῳ ἀντίδρασιν, εἶναι δυνατόν νὰ ἐπιταχύνωμεν τὴν ἀποκατάστασιν τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας δι' ἀδξήσεως τῆς θερμοκρασίας. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει τὸ σύστημα ἐπαναφερόμενον εἰς τὴν ἀρχικὴν του θερμοκρασίαν θὰ ἔχη ἄλλην ποσοτικὴν χημικὴν σύνθεσιν.

Εἰς τὸ γεγονός ὅμως, ὅτι τὰ πλεῖστα τῶν συναντωμένων συστημάτων δὲν εὐρίσκονται ἐν θερμοδυναμικῇ ἰσορροπία, ἀλλὰ βαίνουν πρὸς αὐτὴν μετὰ μεγάλης ἢ μικρᾶς ἢ καὶ ἀπειροελαχίστου ταχύτητος, ὀφείλεται ἡ ὑπαρξίς πάσης κινήσεως καὶ ζωῆς ἐπὶ τοῦ πλανήτου μας. Τὰ χημικὰ ἐμπόδια ἢ αἱ χημικαὶ τριβαί, περὶ τῶν ὁποίων ἀνωτέρω ὠμίλησαμεν, συντελοῦν εἰς τὴν διατήρησιν τῶν δυναμικῶν ἐκείνων, ἅτινα εἶναι ἀναγκαῖα διὰ δημιουργίαν κινήσεως καὶ ζωῆς. Ἄνευ τῶν ἐμποδίων αὐτῶν, καταστελλόντων τὴν ταχύτητα τῶν ἀντιδράσεων, δὲν θὰ ἦτο π. χ. δυνατὴ ἡ ἀποθήκευσις ἀνθράκων ἐν τῇ ἀτμοσφαίρῳ, διότι οὗτοι ἐνούμενοι μετὰ τοῦ ὀξυγόνου θὰ ἐσχημάτιζον CO<sub>2</sub>, ὅπερ θερμοδυναμικῶς ἀποτελεῖ τὴν πιθανωτέραν κατάστασιν συνυπάρξεως ἀνθράκος καὶ ὀξυγόνου. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ πληθώραν ἄλλων βιολογικῶς σπουδαίων ἀντιδράσεων. Οἱ διάφοροι βιολογικοὶ ὄργανισμοὶ πρωτίστως ἀποτελοῦσι θανάσιον οἰκοδόμημα τοιούτων χημικῶν δυναμικότητων τῶν ὁποίων ἢ ἐξίσωσις βαίνει μετὰ ἐλαχίστης ταχύτητος. Διὰ παρεμβολῆς τοῦ καταλύτου εἰς τὴν κατάλληλον χρονικὴν στιγμήν ὁ ὄργανισμὸς ἐπιταχύνει τὴν ἀποκατάστασιν μιᾶς χημικῆς ἰσορροπίας, ἀντλῶν ἐκ τῆς οὕτω κινητοποιουμένης ἀντιδράσεως τὸ ποσὸν ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον χρειάζεται διὰ τὰς ἐκάστοτε ἀνάγκας του.

Μετὰ τὸν καθορισμὸν τῆς ἐννοίας τῆς χημικῆς ἰσορροπίας θέλομεν ἀναζητήσῃ τὸν τύπον, ὅστις μᾶς δίδει τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν. Διὰ τὰς περισσοτέρας τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων παρετηρήθη, ὅτι αὗται δὲν χωροῦσι μέχρι τέλους, ἀλλὰ παύουσι ὅταν αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν καὶ τῶν προϊόντων τῆς ἀν-

τιδράσεως προσλάβωσι ὀρισμένας τιμὰς. Γεννᾶται νῦν τὸ ἐρώτημα, ἐὰν ὑπάρχῃ σχέσις τις μεταξύ τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἐνώσεων μιᾶς ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως ἐκ τῆς ὁποίας σχέσεως θὰ ἠδυνάμεθα νὰ σχηματίσωμεν σαφῆ εἰκόνα περὶ τῆς θέσεως τῆς χημικῆς ἰσορροπίας. Ἡ πειραματικὴ ἔρευνα ἔδειξε, ὅτι πάντοτε τὸ γινόμενον τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν, διαιρούμενον διὰ τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως ἔχει τιμὴν σταθεράν, χαρακτηρίζουσαν τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας δι' ὀρισμένην θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν τοῦ μίγματος.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς σαπωνοποιήσεως π. χ. τοῦ ὀξικοῦ αἰθυλεστέρος κατὰ τὸν τύπον:



παρατηρεῖται, ὅτι ὅταν παύσῃ ἡ ἀντίδρασις, τὸ μίγμα διατηρεῖ ποσὸν ἀμεταβλήτου ἐστέρος, ὅπερ εἶναι τὸ αὐτὸ ὁπωσδήποτε καὶ ἂν φθάσωμεν εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας, ἔστω καὶ ἂν π. χ. ἡ ἀφετηρία μας εἶναι ἡ δεξιὰ πλευρὰ τῆς ἀντιδράσεως δηλ. τὸ ὀξικὸν ὀξὺ καὶ ἡ αἰθυλικὴ ἀλκοόλη. Ἐὰν χαρακτηρίσωμεν τὰς συγκεντρώσεις<sup>1</sup> τῶν ἐνώσεων, εἰς τὸ ἡρεμῆσαν μίγμα, διὰ τῶν συμβόλων c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>, c<sub>3</sub>, c<sub>4</sub>, τότε θὰ ἰσχύῃ ἡ σχέσις:

$$\frac{c_1 c_2}{c_3 c_4} = K \quad (33)$$

ἐνθα K εἶναι σταθερὸν καὶ ἐξαρτᾶται οὐχὶ πλέον ἐκ τῆς τυχούσης περισεείας τῆς μιᾶς ἢ τῆς ἄλλης τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν, ἀλλὰ μόνον ἐκ τῆς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως. Θὰ ὀνομάσωμεν τὸ K, σταθεράν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας.

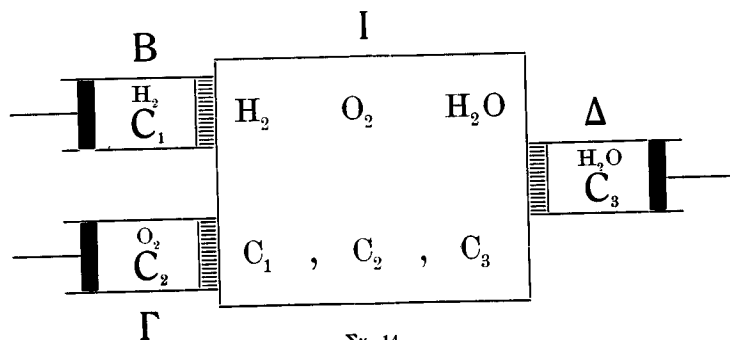
Ἡ σχέσις (33), ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, εὐρεθεῖσα τὸ πρῶτον ὑπὸ τῶν Guldberg καὶ Waage κατὰ τὰς ἐρεῦνας αὐτῶν ἐπὶ τῆς θερμοκῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ PCI<sub>5</sub>, ἔχει γενικωτάτην ἰσχὺν καὶ ἀποτελεῖ, ὡς θέλομεν ἀμέσως δεῖξει, ἀναγκαίαν συνέπειαν τοῦ πρώτου ἀξιώματος τῆς Θερμοδυναμικῆς.

Φαντασθῶμεν μίγμα ὀξυγόνου καὶ ὕδρογόνου ἐν ὑψηλῇ θερμοκρασίᾳ εἰς κατάστασιν χημικῆς ἰσορροπίας μετὰ τοῦ ὕδατος, συμφώνως πρὸς τὴν ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν:



<sup>1</sup>) Δυνάμεθα νὰ ὀρίσωμεν τὴν περιεκτικότητα μίγματος εἰς οὐσίαν τινα κατὰ διαφόρους τρόπους. Συγκέντρωσιν θὰ ὀνομάσωμεν τὸν ἀριθμὸν τῶν γραμμομολέων τῆς οὐσίας τῶν ὑπαρχόντων εἰς 1000 cm<sup>3</sup> τοῦ διαλύματος.

Θὰ παραστήσωμεν διὰ τῶν συμβόλων  $c_1, c_2, c_3$ , τὰς συγκεντρώσεις τοῦ  $H_2, O_2$  καὶ  $H_2O$  (ἀέριον) εἰς κατάστασιν χημικῆς ἰσορροπίας, εὐρισκομένης ἐν τῷ κιβωτίῳ I (σχ. 14) τῷ ὀνομαζομένῳ κιβώτιον ἰσορροπίας ἢ κιβώτιον τοῦ van 'tHoff. Εἰς τὰ τρία παράπλευρα δοχεῖα B, Γ, Δ εὐρίσκονται  $H_2, O_2$  καὶ  $H_2O$  εἰς τὰς τυχούσας συγκεντρώσεις  $C_1, C_2, C_3$ . Ἐρωτῶμεν ποῖον εἶναι τὸ μέγιστον δυνατὸν μηχανικὸν ἔργον, ὅπερ παράγεται ὅταν, συμφώνως πρὸς τὸν τύπον (34), 2 γραμμομόρια  $H_2$  τῆς συγκεντρώσεως  $C_1$  ἐνωθῶσι μεθ' ἑνὸς γραμμομορίου  $O_2$  τῆς συγκεντρώσεως  $C_2$  πρὸς  $H_2O$  τῆς συγκεντρώσεως  $C_3$ . Πρὸς εὐρεσιν τούτου φανταζόμεθα τὴν ἔνωσιν αὐτὴν διεξαγομένην ἰσοθέρμως καὶ ἀντι-



Σχ. 14.

Τὸ κιβώτιον ἰσορροπίας τοῦ van 'tHoff.

στρεπτῶς, χρησιμοποιοῦντες τὴν ἐν τῷ κιβωτίῳ κατάστασιν τῶν ἀερίων ὡς ἐνδιάμεσον βαθμίδα :

Δύο γραμμομόρια ὕδρογόνου μεταφέρονται ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστρεπτῶς διὰ κινήσεως τοῦ ἐμβόλου, ἀπὸ τοῦ κυβωτίου B εἰς τὸ κιβώτιον I. Τὸ παραγόμενον μηχανικὸν ἔργον θὰ ἰσοῦται μετὰ  $2RT \ln \frac{C_1}{C_1}$ . Ὁμοίως μεταφέρομεν 1 γραμμομόριον ὀξυγόνου ἀπὸ τοῦ δοχείου Γ εἰς τὸ κιβώτιον I, κερδίζοντες τὸ ἔργον  $RT \ln \frac{C_2}{C_2}$ . Ἐν τῷ κιβωτίῳ I ἐπέρχεται ἔνωσις αὐτῶν πρὸς δύο  $H_2O$ , τὰ ὅποια ὅμως μεταφέρομεν ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστρεπτῶς εἰς μετὰ τὸν σχηματισμὸν των εἰς τὸ δοχεῖον Δ, καταβάλλοντες τὸ ἔργον  $-2RT \ln \frac{C_3}{C_3}$  οὕτως, ὥστε αἱ συγκεντρώσεις τοῦ κιβωτίου τῆς ἰσορροπίας νὰ παραμείνωσι ἀμετάβλητοι. Τὸ συνολικῶς παραχθὲν μηχανικὸν ἔργον θὰ παρίσταται διὰ τοῦ ἀλγεβρικοῦ ἀθροίσματος αὐτῶν δηλ. :

$$A = 2RT \ln \frac{C_1}{C_1} + RT \ln \frac{C_2}{C_2} - 2RT \ln \frac{C_3}{C_3}$$

ὅπερ διασκευαζόμενον μετατρέπεται εἰς τὴν ἐξίσωσιν :

$$A = RT \ln \frac{C_1^2 C_2}{C_3^2} - RT \ln \frac{C_1^2 C_2}{C_3^2} \quad (35)$$

Τὸ κατὰ τὴν ἔνωσιν τοῦ  $H_2$  καὶ  $O_2$  πρὸς  $H_2O$  παραγόμενον μηχανικὸν ἔργον παρίσταται, κατ' ἀκολουθίαν, διὰ δύο ὄρων ἐκ τῶν ὁποίων ὁ πρῶτος περιέχει τὰς τυχούσας συγκεντρώσεις τῆς ἀφειρησίας καὶ τοῦ τέρατος, ὁ δὲ δευτέρος τὰς συγκεντρώσεις τῆς καταστάσεως τῆς ἰσορροπίας. Ἡ κατάσταση ὅμως τῆς ἰσορροπίας, τοῦτέστιν αἱ συγκεντρώσεις ἐν τῷ κιβωτίῳ I δὲν διατηράσθην κἂν ἐκ τῆς παραγωγῆς τοῦ ἔργου A· ἄρα τὸ ἔργον A πρέπει νὰ εἶναι ἀνεξάρτητον τοῦ δευτέρου ὄρου τῆς ἐξισώσεως (35), ὅπερ εἶναι μόνον δυνατόν, ὅταν  $RT \ln \frac{C_1^2 C_2}{C_3^2}$  εἶναι σταθερόν. Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι καὶ ἡ ἔκφρασις  $\frac{C_1^2 C_2}{C_3^2}$  θὰ εἶναι σταθερά, τοῦτέστιν :

$$\frac{C_1^2 C_2}{C_3^2} = \text{σταθερόν} \quad (36)$$

Ἡ σχέση (36) δὲν εἶναι ἄλλο τι εἰμὴ ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, προκύψας ἀναγκαιῶς ἐκ τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ αξιώματος. Ἀργότερον, εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς κινητικῆς τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, θέλομεν γνωρίσει μίαν παραστατικωτέραν παραγωγὴν αὐτοῦ, στηριζομένην ἐπὶ τῆς κινητικῆς θεωρίας τῶν ἀερίων.

### § 17. Τὸ μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας.

Ἡ ἔννοια τῆς χημικῆς συγγενείας ὑπέστη πολλὰς μεταβολὰς καὶ περιπετείας διὰ μέσου τῶν αἰώνων. Οἱ ἀλλημισταί, βασιζόμενοι ἐπὶ παλαιότερων ἑλληνικῶν θεωριῶν, ὁμίλουν περὶ τῆς ἀγάπης καὶ ἔχθρας τῶν στοιχείων, ἵνα χαρακτηρίσωσι τὴν ἐκλεκτικὴν τάσιν αὐτῶν πρὸς ἔνωσιν. Ἀργότερον ἐπεχειρήθη νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὴν ταχύτητα, μεθ' ἧς ἐνοῦνται δύο στοιχεία, ἢ ἡ σημασία τοῦ μέτρου τῆς χημικῆς αὐτῶν συγγενείας, τοῦτέστι τῆς δυνάμεως μεθ' ἧς ταῦτα συγκατοῦνται ἐν τῇ ἐνώσει των. Ἡ σκέψις αὕτη ἀποδεικνύεται ἀμέσως ὡς ἐσφαλμένη, θεωρουμένη ἐκ τῶν ὅσων ἐλέχθη περὶ χημικῆς ἰσορροπίας καὶ τῆς ταχύτητος μεθ' ἧς αὕτη ἀποκαθίσταται, διότι αἱ ταχύτητες ἀντιδράσεων ἐξαρτῶνται πολὺ ἐκ τῶν χημικῶν ἐμποδίων καὶ τριβῶν δηλ. ἐκ τῆς τυχαίας παρουσίας καταλυτῶν ἢ ἀντικαταλυτῶν.

Ὁ Thomson (1854) καὶ ὁ Berthelot (1867) διέβλεψαν πρῶτοι, ὅτι τὸ μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας ὀφείλει νὰ ἔχη τὴν διάστασιν ἐνεργείας. Ἐνόμισαν ὅμως, ὅτι ὁ τόνος τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως δηλ. τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος, ὅπερ παράγει ἡ ἀντίδρασις ὅταν δὲν παραχθῇ μηχανικὸν ἔργον, τοῦτέστιν ἡ μεταβολὴ τῆς ὀλικῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος, χαρακτηρίζει τὴν χημικὴν συγγένειαν τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν. Κατὰ τὴν ὀνομαζομένην ἀρχὴν τοῦ Berthelot, ἣτις ἐπὶ πολλὰς δεκαετηρίδας ἐκυρίαρχησεν ἐν τῇ Θερμοχημείᾳ, πᾶσα χημικὴ ἀντίδρασις ἄγει πρὸς σχηματισμὸν ἐκείνης τῆς ἐνώσεως, ἣτις συνοδεύεται ὑπὸ ἐκλύσεως τοῦ μεγίστου ποσοῦ θερμότητος. Συμφῶνως πρὸς τὴν ἀρχὴν αὐτὴν θὰ ἔπρεπε νὰ ὑπάρχωσι μόνον ἐξωθερμικαὶ ἀντιδράσεις, οὐχὶ δὲ ἐνδοθερμικαί, διότι αὗται θὰ ἀντιστοίχουν πρὸς ἀρνητικὴν, οὕτως εἰπεῖν, χημικὴν συγγένειαν. Ἡ ἀρχὴ αὕτη παραβλέπει ἐπίσης τελείως τὴν ὑπαρξίν ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων, αἵτινες καταλήγουν εἰς μίαν κατάστασιν ἰσορροπίας καὶ αἱ ὅποια ἀναγκαστικῶς συνίστανται ἐκ μιᾶς ἐξωθερμικῆς καὶ τῆς ἀντιθέτου ἐνδοθερμικῆς ἀντιδράσεως.

Ἡ ἐπὶ μακρὸν χρόνον ἐπικράτησις τῆς ἀρχῆς τοῦ Berthelot ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι εἰς τὴν ἐποχὴν ἐκείνην ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀμφιδρόμων ἢ καὶ ἐνδοθερμικῶν ἀντιδράσεων ἦτο πολὺ μικρὸς.

Τέλος ὁ van't Hoff (1883) ἀνεγνώρισεν, ὅτι ὡς πραγματικὸν μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας πρέπει νὰ θεωρηθῇ οὐχὶ ἡ μεταβολὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν, ἀλλὰ τὸ μέγιστον δυνατὸν ἔργον, ὅπερ αὕτη δύναται νὰ ἀποδώσῃ, ἢ ὅπερ τὸ αὐτό, ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας τοῦ ἀντιδρωσῶντος μίγματος.

Τὸ μέγιστον δυνατὸν μηχανικὸν ἔργον παράγεται ὅμως, ὅταν ἡ ἀντίδρασις χωρὶ ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστροπῶς. Ἄρα πρέπει τὸ εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον διὰ μίαν ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν ὑπολογισθὲν ἔργον  $A$  νὰ παριστᾷ, κατὰ τὸν van't Hoff, τὴν μαθηματικὴν ἔκφρασιν τῆς χημικῆς συγγενείας, δηλ. :

$$\text{Χημικὴ συγγένεια} = A = RT \ln \frac{C_1^2 C_2}{C_3} - RT \ln \frac{c_1^2 c_2}{c_3} \quad (37)$$

Ἡ διερεύνησις τῆς ἐξισώσεως (37) δεικνύει, ὅτι αὕτη πράγματι ἐκφράζει μετ' ἀκριβείας ὅλα τὰ χαρακτηριστικὰ τῆς ἐννοίας τῆς χημικῆς συγγενείας. Ἡ ἀριθμικὴ αὐτῆς τιμὴ ἐξαρτᾶται οὕτω ἐκ τῶν συγκεντρώσεων τῆς ἀφετηρίας τῆς ἀντιδράσεως, τοῦτέστιν ἐκ τοῦ λόγου  $\frac{C_1^2 C_2}{C_3}$ . Ἐὰν οὗτος εἶναι μεγαλύτερος τοῦ λόγου τῶν συγκεντρώσεων εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας  $\frac{c_1^2 c_2}{c_3}$  τότε ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ μετ' ἀποδόσεως μηχανικοῦ ἔργου, ὅπερ εἶναι

τόσον μεγαλύτερον ὅσον περισσότερον δίστανται αἱ ἀρχικαὶ συγκεντρώσεις ἀπὸ τὰς συγκεντρώσεις τῆς θέσεως τῆς ἰσορροπίας. Ὄταν ἀντιθέτως ὁ πρῶτος ὅρος τῆς ἐξισώσεως (37) εἶναι μικρότερος τοῦ δευτέρου, τοῦτο δὲ συμβαίνει ὅταν ἡ ἀρχικὴ συγκεντρωσις τοῦ ὕδατος  $C_3$  εἶναι μεγάλη, τότε τὸ ἔργον εἶναι ἀρνητικὸν δηλ. διὰ νὰ πραγματοποιηθῇ ἡ ἀποκατάσις τῆς ἰσορροπίας ἀπαιτεῖται προσφορὰ μηχανικοῦ ἔργου. Τέλος, ὅταν αἱ συγκεντρώσεις εἶναι αἱ αὐταὶ μετὰ τὰς συγκεντρώσεις τῆς καταστάσεως τῆς ἰσορροπίας, δηλαδή ὅταν τὸ σύστημα ἡρεμῇ τότε ἡ χημικὴ συγγένεια εἶναι ἴση πρὸς τὸ μηδέν. Ὡστε ἡ χημικὴ συγγένεια ἀλλοιοῦται συνεχῶς κατὰ τὴν πορείαν τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως καὶ μηδενίζεται, ὅταν αὕτη παύσῃ, ὅταν δηλ. ἀποκατασταθῇ ἡ χημικὴ ἰσορροπία.

Ἐκ τῶν συλλογισμῶν αὐτῶν πορίζομεθα ἓνα σύντομον καὶ αὐστηρὸν χαρακτηρισμὸν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας. Ἀφοῦ εἰς τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας τὸ ἀντιδρὸν σύστημα οὔτε παράγει οὔτε δέχεται μηχανικὸν ἔργον πρέπει τὸ διαφορικὸν αὐτοῦ νὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν. ἦτοι ἡ ἐξίσωσις :

$$dA = 0 \quad (38)$$

πρέπει νὰ χαρακτηρίζῃ τὴν χημικὴν ἰσορροπίαν. Ἐντὶ τοῦ μηχανικοῦ ἔργου δυνάμεθα νὰ ὀμιλήσωμεν καὶ περὶ τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας  $F$  τοῦ συστήματος, ὡς θὰ ἴδωμεν κατὰ τὴν διερεύνησιν τῆς ἐξισώσεως τῶν Gibbs - Helmholtz, ὥστε νὰ ἰσχύῃ ὡς ἀναγκαῖος καὶ ἐπαρκῆς ὅρος διὰ τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας ἡ ἐξίσωσις :

$$dF = 0 \quad (39)$$

Ἄλλὰ καὶ τῇ βοηθείᾳ τῆς ἐντροπίας  $S$  (βλέπ. § 19) εἶναι δυνατὸν νὰ χαρακτηρίσωμεν πλήρως τὴν χημικὴν ἰσορροπίαν καὶ δὴ διὰ τῆς σχέσεως

$$dS = 0 \quad (40)$$

διότι, ὡς θέλει δειχθῇ ἀργότερον, ἡ ἐντροπία συστήματός τινος δὲν μεταβάλλεται κατὰ τὰς ἰσοθέρμους καὶ ἀντιστροπῆς μεταβολὰς αὐτοῦ, τὰς ὁποίας ὅμως δυνάμεθα νὰ ἀντιληφθῶμεν ὡς μίαν συνεχῆ σειρὰν διαδοχικῶν καταστάσεων ἰσορροπίας (βλ. σελ. 31)

Παραδεχόμενοι ὅτι αἱ συγκεντρώσεις τῆς ἀφετηρίας εἶναι ἴσαι πρὸς τὴν μονάδα καὶ ἀντικαθιστῶντες τὸν λόγον  $\frac{C_1^2 C_2}{C_3}$  διὰ τοῦ  $K$ , ἀπλοποιούμεν τὴν ἐξίσωσιν (37), λαμβάνουσαν τὴν μορφήν :

$$A = -RT \ln \frac{C_1^2 C_2}{C_3}$$

καὶ

$$A = -RT \ln K. \quad (41)$$

Ἐξ αὐτῆς ἐμφαίνεται ἡ σχέση μεταξὺ τοῦ μηχανικοῦ ἔργου, ὅπερ παράγει ἡ ἀντίδρασις καὶ τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς ἰσορροπίας πρὸς τὴν ὁποίαν αὐτὴ τείνει.

Ἐὰν συνδυάσωμεν τὴν ἐξίσωσιν (5) τοῦ πρώτου ἀξιώματος

$$U = A - Q$$

μὲ τὴν ἐξίσωσιν (26) τοῦ S. Carnot

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q}{T}$$

παράγομεν τὴν μαθηματικὴν διατύπωσιν καὶ τῶν δύο ἀξιωμάτων,

$$U = A - T \frac{dA}{dT} \quad (42)$$

τὴν λεγομένην ἐξίσωσιν τῶν Gibbs - Helmholtz. Δι' αὐτῆς ἐμφανίζεται ἡ ὅλικη ἐσωτερικὴ ἐνέργεια διηρημένη εἰς δύο μορφὰς ἐνεργείας, τὸ A, ὅπερ ὀνομάζομεν ἐλευθέραν ἐνέργειαν, διότι εἶναι καθ' ὅλοκληρίαν μετατρέπτῃ εἰς ἔργον, καὶ τὸ  $T \frac{dA}{dT}$  τὴν δεσμευμένην ἐνέργειαν, διότι

αὕτη παραμένει οὕτως εἰπεῖν ἐγκλεισμένη ἐν τῷ συστήματι, μὴ δυναμένη νὰ μετατραπῇ εἰς μηχανικὸν ἔργον.

Ἡ ἐξίσωσις (42) τῶν Gibbs - Helmholtz συνοψίζουσα καὶ τὰ δύο ἀξιώματα τῆς Θερμοδυναμικῆς τυγχάνει πλείστων ἐφαρμογῶν. Τῇ βοηθείᾳ αὐτῆς θέλομεν κατανοῆσαι τὴν διαφορὰν μεταξὺ τῆς παλαιότερας ἀρχῆς τοῦ Berthelot καὶ τοῦ μέτρου τῆς χημικῆς συγγενείας κατὰ τὸν van t' Hoff. Κατὰ τὸν Berthelot ἔπρεπε τὸ U τῆς ἀντιδράσεως νὰ μετρᾷ τὴν χημικὴν συγγένειαν, ἐνῶ πράγματι αὕτη παρίσταται διὰ τοῦ A. Τὸ U ἐξισοῦται πρὸς τὸ A εἰς δύο

μόνον περιπτώσεις, ὅταν  $\frac{dA}{dT} = 0$  καὶ ὅταν  $T = 0$ .

Πράγματι, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῆς πορείας τῶν καμπυλῶν τοῦ σχημ. (15) αἱ τιμαὶ τοῦ τόνου τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως U ταυτίζονται μὲ τὰς τιμὰς τοῦ μεγίστου μηχανικοῦ ἔργου A, ἐφ' ὅσον ἡ θερμοκρασία τείνει πρὸς τὸ μηδέν. Εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν θὰ ὑπῆρχον μόνον μονόδρομοι, ἐξωθερμικαὶ ἀντιδράσεις. Τοῦτο συμφωνεῖ μὲ τὴν παρατήρησιν, ὅτι ἐξωθερμικαὶ ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν κατὰ προτίμησιν εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας ἐνῶ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας συναντῶμεν συνήθως ἐνδοθερμικὰς.

Αἱ σχέσεις αὗται μεταξὺ ἐσωτερικῆς ἐνεργείας U, μηχανικοῦ ἔργου A καὶ τοῦ θερμοικοῦ αὐτοῦ συντελεστοῦ  $\frac{dA}{dT}$  καθίστανται παραστατικώτεροι διὰ τοῦ κάτωθι παραδείγματος.

Ἡ ἐξώθερμος ἀντίδρασις τῆς ἐκτοπίσεως τοῦ χαλκοῦ ἐκ τοῦ θειικοῦ χαλκοῦ διὰ ψευδαργύρου (σελ. 19) δύναται νὰ χρησιμεύσῃ πρὸς κατασκευὴν γαλβανικοῦ στοιχείου ὅπερ εἶναι χημικὸν σύστημα ἀντιδρῶν κατὰ τρόπον ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρέπτον.

Τὸ ἠλεκτρικὸν ἔργον, τὸ ὁποῖον κερδίζομεν ὅταν τοῦτο λειτουργῇ ἦτοι τὸ γινόμενον τῆς ἠλεκτρογενετικῆς αὐτοῦ δυνάμεως E ἐπὶ τὸ διαρεῦσαν ποσὸν ἠλεκτρικῆς nF (F = Faraday), παριστᾷ τὴν χημικὴν συγγένειαν τῶν ἀντιδρῶντων στοιχείων. Ἐφ' ὅσον οἱ πόλοι τοῦ στοιχείου δὲν εἶναι συνδεδεμένοι διὰ μεταλλικοῦ ἀγωγοῦ, τότε τὸ χημικὸν σύστημα εὐρίσκεται ἐν φαινομενικῇ καταστάσει ἰσορροπίας· ἡ ἐξωτερικὴ μεγάλη ἀντίστασις παριστᾷ, εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτήν, τὰς «χημικὰς» τριβὰς, αἵτινες ἐμποδίζουν τὸ σύστημα νὰ φθάσῃ μετ' αἰσθητῆς ταχύτητος εἰς τὴν πραγματικὴν του ἰσορροπίαν. Βραχυκυκλώνοντες αὐτὸ διὰ μιᾶς μεταβλητῆς ἀντιστάσεως κανονίζομεν δι' αὐτῆς κατὰ βούλησιν τὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος, ὅπερ διαρρέει τὸν ἀγωγὸν καὶ οὕτω τὴν ταχύτητα τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, αἵτινες προκαλοῦν τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα.

Ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις E τοῦ θεωρουμένου στοιχείου (Daniell) ἀνέρχεται εἰς 1,093 Volt. Ἐξ αὐτῆς ὑπολογίζεται τὸ ἠλεκτρικὸν ἔργον εἰς

$$A = EnF \quad 0,2389 = 1,093 \cdot 2.96500 \cdot 0,2389 = 50400 \text{ θερμ.}$$

Κατὰ τὴν ἐξίσωσιν τῶν Gibbs - Helmholtz πρέπει ἡ διαφορὰ τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως U (55.200 θερμ.) ἀπὸ τὸ μηχανικὸν ἔργον A (50.400 θερμ.) νὰ ἰσοῦται μὲ τὸν θερμοικὸν συντελεστὴν τοῦ ἔργου ἐπὶ τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν ἦτοι:

$$A - U = 50400 - 55.200 = T \frac{dA}{dT} = -4800 \text{ θερμ.}$$

Ἡ μεταβολὴ αὕτη μετατρέπομένη εἰς μεταβολὴν ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως ἀντιστοιχεῖ εἰς μίαν ἐλάττωσιν τοῦ δυναμικοῦ τοῦ στοιχείου κατὰ 0,00036 Volt δι' ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ ἓνα βαθμὸν. Πράγματι, πειραματικῶς εὐρίσκομεν, ὅτι τὸ δυναμικὸν τοῦ στοιχείου Daniell ἐλαττοῦται αἰξανομένης τῆς θερμοκρασίας καὶ δὴ κατὰ 0,00043 Volt, κατὰ βαθμὸν. Ἐκ τοῦ ὅλικου ποσοῦ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας δηλ. ἐκ τῶν 55.200 θερμ., μετατρέπονται εἰς μηχανικὸν ἔργον 50.400 θερμ., ἐνῶ αἱ ὑπόλοιποι 4800 ἐμφανίζονται ὡς θερμότης. Τὸ στοιχεῖον Daniell ἐργάζεται, κατ' ἀκολουθίαν ὑπὸ ἔκλυσιν θερμοότητος.

Ἐπιπλέον ὅμως στοιχεῖα τῶν ὁποίων τὸ  $\frac{dA}{dT}$  ἢ  $\frac{dE}{dT}$  εἶναι μηδέν, δηλ.

τὸ δυναμικὸν αὐτῶν εἶναι σταθερὸν, ἀνεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας. Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ μετατρέπουν ὁλόκληρον τὸν τόνον τῆς ἀντιδράσεως εἰς ἠλεκτρικὸν ἔργον, διότι ὅταν  $\frac{dA}{dT} = 0$  τότε:

$$A = U$$

Τέλος, δύνανται νὰ ἐπινοηθῶσι γαλβανικὰ στοιχεῖα τῶν ὁποίων τὸ δυναμικὸν αὐξάνει, αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας δηλ. τῶν ὁποίων τὸ  $\frac{dE}{dT} > 0$ . Τότε θὰ ἰσχύη  $A > U$ , ὅπερ σημαίνει, ὅτι τὸ στοιχεῖον ἐργάζεται

ὑπὸ ψῦξιν, ἀπορροφῶν θερμότητα ἐκ τοῦ περιβάλλοντος.

Ἡ πρακτικὴ σημασία τῶν ἀνωτέρω συλλογισμῶν θέλει γίνεи καταφανῆς εἰς τὰς ἐφαρμογὰς αὐτῶν ἐν τῇ Ἡλεκτροχημίᾳ.

### § 18. Ὁ θερμοκὸς συντελεστὴς τῆς σταθερᾶς τῆς ἰσορροπίας.

#### Ἡ ἀρχὴ τοῦ Le Chatelier.

Χρησιμοποιοῦντες τὴν ἐξίσωσιν τῶν Gibbs - Helmholtz ὡς ἀφετηρίαν θὰ ἐξετάσωμεν πῶς ἢ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας  $K$ , τοῦτέστιν ἢ χημικὴ σύνθεσις ἑνὸς μίγματος, μεταβάλλεται ἀλλοιουμένης τῆς θερμοκρασίας.

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν (42) ἀντικαθιστῶμεν τὰ σύμβολα  $U$ ,  $A$  καὶ  $T \frac{dA}{dT}$

διὰ τῶν ἐκφράσεων τῶν ἀναφερομένων εἰς τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν. Τὸ μὲν  $U$  εἶναι ὁ τόνος τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, τὸ δὲ  $A$  εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὸν φυσικὸν λογάριθμον τῆς σταθερᾶς τῆς ἰσορροπίας  $K$ . Πρὸς εὑ-

ρεσιν τῆς τιμῆς τοῦ θερμοκὸς συντελεστοῦ τοῦ ἔργου  $\frac{dA}{dT}$  διαφορίζομεν τὴν

ἐξίσωσιν (41) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν καὶ ἔχομεν,

$$\frac{dA}{dT} = - \left( RT \frac{d \ln K}{dT} + R \ln K \right)$$

καὶ

$$T \frac{dA}{dT} = - \left( RT^2 \frac{d \ln K}{dT} + RT \ln K \right)$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν τῶν Gibbs - Helmholtz τὰς τιμὰς αὐτάς, ἔχομεν:

$$U = - RT \ln K + RT^2 \frac{d \ln K}{dT} + RT \ln K$$

$$U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

καὶ ἐξ αὐτῆς

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

Ἡ παραχθεῖσα ἐξίσωσις (43), ὀνομαζομένη καὶ ἐξίσωσις τῶν ἰσοχώρων ἀντιδράσεων τοῦ Nernst, ἐπιτρέπει νὰ προβλέψωμεν τὴν κατεύθυνσιν τῆς μεταβολῆς τῆς θέσεως τῆς ἰσορροπίας μεταλαβομένης τῆς θερμοκρασίας.

Ὁ θερμοκὸς συντελεστὴς  $\frac{d \ln K}{dT}$  εἶναι θετικὸς, δηλαδή τὸ  $K$  <sup>1)</sup> αὐξάνει

αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, τῆς ἰσορροπίας μετατοπιζομένης ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερὰ (βλέπε ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν σελ. 53 καὶ 62), ὅταν ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως  $U$  εἶναι θετικὸς, τοῦτέστιν ὅταν ἢ ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ ἀντιδράσις εἶναι ἐξώθερος. Ἀντιθέτως, ἢ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας  $K$  ἐλαττοῦται, ὅταν τὸ  $U$  εἶναι ἀρνητικὸν δηλ. ἢ ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ ἀντιδράσις εἶναι ἐνδοθερμικὴ. Ἐξ αὐτῶν συνάγεται τὸ συμπέρασμα, ὅτι ἢ μὲν αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας εὐνοεῖ τὰς ἐνδοθερμικὰς ἀντιδράσεις, ἢ δὲ ταπεινώσις τὰς ἐξώθερμικὰς. Δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας μετατοπίζομεν τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας πρὸς ἐκείνην τὴν κατεύθυνσιν ἣτις καταναλίσκει θερμότητα, διὰ δὲ ταπεινώσεως αὐτῆς πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ἣτις ἀπορροφᾷ θερμότητα.

Τὴν ὀρθομυστικὴν αὐτὴν δυναμικότητα ὅλων ἐν γένει τῶν ἰσορροποῦντων μιγμάτων δυνάμεθα νὰ ἀντιληφθῶμεν καὶ ὡς ἄμυναν αὐτῶν ἐναντίον ἐξωτερικῶν ἐπεμβάσεων. Εἰς τὴν ὑφ' ἡμῶν ἐπιχειρουμένην αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας διὰ προσφορᾶς θερμότητος τὸ σύστημα ἀπαντᾷ μὲ ἀπορρόφησιν τῆς θερμότητος αὐτῆς, κινητοποιῶν ἀντιδράσεις αἰτινες καταναλίσκουν θερμότητα. Ἀντιθέτως, ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ ἐλαττώσωμεν τὴν θερμοκρασίαν αὐτοῦ δι' ἀπαγωγῆς θερμότητος, τότε τὸ σύστημα ἀντιδρᾷ εἰς τὴν ἐπιχειρουμένην ψῦξιν διὰ χημικῶν ἀλλοιώσεων αἰτινες ἐκλύουν θερμότητα. Καὶ καὶ μὲν ἐπιτυγχάνομεν τελικῶς αὔξησιν ἢ ἐλάττωσιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ μίγματος, ἀλλὰ αἱ αὐξομειώσεις αὐταὶ εἶναι μικρότεροι ἐκείνων αἰτινες θὰ παρετηροῦντο, ἐὰν τὸ σύστημα δὲν εἶχε τὴν ἰκανότητα μετατοπίσεως τῆς θέσεως τῆς ἰσορροπίας αὐτοῦ. Ἡ ἰκανότης αὕτη ἀντιδράσεως εἰς ἐξωτερικὰς ἐπεμβάσεις δὲν περιορίζεται μόνον εἰς τὴν θερμοκρασίαν, ἀλλ' ὑφίσταται δι' ὅλας ἐν γένει τὰς ἀλλοιώσεις τῶν μεταβλη-

<sup>1)</sup> Τὸ  $K$  ἐκφράζει κατὰ συνθήκην τὸν λόγον τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῆς ἀριστερᾶς πλευρᾶς τῆς ἀντιδράσεως πρὸς τὸ γινόμενον τῶν συγκεντρώσεων τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς.

των και δι' όλα ανεξαιρέτως τα συστήματα. Ἡ ἀρχὴ ἢ ἐκφράζουσα τὴν φυγὴν αὐτὴν πρὸ τῆς βίας, ὀνομαζομένη ἀρχὴ τοῦ Le Chatelier, διατυπῶται ὡς ἑξῆς:

Ἐὰν εἰς σύστημά τι εὐρισκόμενον ἐν καταστάσει ἰσορροπίας προσπαθῆσωμεν νὰ ἐπιβάλωμεν νέους ὄρους θερμοκρασίας καὶ πίεσεως, τότε τὸ σύστημα μετατοπίζει τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας αὐτοῦ πρὸς ἐκείνην τὴν φορὰν, ἣτις κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥτιον ἀντισταθμίζει τὴν ἔξωθι ἔξασκουμένην βίαν.

Παραδείγματα τελείας ἀντισταθμίσεως τῶν ἔξωτερικῶς ἐπιβαλλομένων ὄρων ἀποτελοῦν ὅλα τὰ διφασικά συστήματα τοῦ αὐτοῦ συστατικοῦ ἐν θερμοκῆ ἰσορροπία, ὡς πάγος καὶ ὕδωρ ἢ ὕδωρ καὶ ἀτμοὶ ὕδατος. Ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν εἰς τὸ σύστημα ὕδωρ-ἀτμοί, νὰ μεταβάλωμεν τὴν πίεσιν διὰ συμπίεσεως τῶν ἀτμῶν δὲν θέλομεν ἐπιτύχει τοῦτο, διότι τὸ σύστημα ἀπαντᾷ εἰς τὴν ἔξασκουμένην βίαν διὰ συμπυκνώσεως μέρους τῆς ἀερίου αὐτοῦ φάσεως οὕτως, ὥστε τελικῶς ἢ πίεσις νὰ μείνῃ ἀμετάβλητος. Καθ' ὅμοιον τρόπον τὸ σύστημα πάγος-ὕδωρ ἀντιδρᾷ εἰς ἐπιχειρουμένην αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ διὰ τήξεως τῆς στερεᾶς του φάσεως, ἢ ὁποία τήξις ἀπορροφᾷ ὀλόκληρον τὸ προσφερόμενον ποσὸν θερμότητος ὑπὸ μορφὴν τῆς λαθvanούσης θερμότητος τήξεως. Ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν ἀντιθέτως ψύξιν τοῦ συστήματος δι' ἀπαγωγῆς θερμότητος, τότε τὸ σύστημα ἀπαντᾷ διὰ μετατροπῆς τῆς ὑγρᾶς του φάσεως εἰς στερεάν, ἢ ὁποία μετατροπὴ συνοδεύεται ἀπὸ ἔκλυσιν θερμότητος, τῆς λεγομένης θερμότητος κρυσταλλώσεως.

Ἡ πρακτικὴ σημασία τῆς ἀρχῆς τοῦ Le Chatelier διὰ τὴν Χημείαν ἔγκειται εἰς τὴν δυνατότητα καθοδηγήσεως τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων δι' ἐκλογῆς τοιούτων ἔξωτερικῶν συνθηκῶν, ὥστε ἢ ἀπόδοσις εἰς ἐπιθυμητὰ προϊόντα νὰ εἶναι ἢ μεγίστη δυνατὴ. Ἡ σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας ἐξ ἀζώτου καὶ ὕδρογόνου, κατὰ τοὺς Haber-Bosch, θέλει χρησιμεύσει ὡς παράδειγμα.

Ἡ ἀμφίδρομος ἀντίδρασις:



εἶναι ἐξωθερμικὴ εἰς τὴν ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ κατεύθυνσιν δηλ. εἰς τὴν κατεύθυνσιν συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας. Ἀφ' ἑτέρου ἢ σύνθεσις συνοδεύεται ὑπὸ ἐλαττώσεως τοῦ ὄγκου τοῦ μίγματος κατὰ τὸ ἥμισυ. Ἐφαρμόζοντες τοὺς ἀνωτέρω συλλογισμούς, βασιζομένους ἐπὶ τῆς ἀρχῆς τοῦ Le Chatelier, συνάγομεν, ὅτι διὰ ταπεινώσεως τῆς θερμοκρασίας καὶ αὐξήσεως τῆς πίεσεως εὐνοοῦμεν τὸν σχηματισμὸν τῆς ἀμμωνίας, μετατοπίζοντες τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ. Εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδὲν θὰ ἐπήρχετο τελεία ἔνωσις τοῦ ἀζώτου καὶ ὕδρογόνου,

διότι ἢ ἐνδοθερμικὴ ἀποσύνθεσις δὲν εἶναι κἂν δυνατὴ, ἀφοῦ εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδὲν μόνον ἐξωθερμικαὶ ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν. Δυστυχῶς, δὲν δυνάμεθα ἀτιμωρητὶ νὰ ταπεινώσωμεν τὴν θερμοκρασίαν ἀντιδρώντος μίγματος, διότι ἢ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἐλαττοῦται ἄγαιδίως εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας οὕτως, ὥστε ἢ ἀποκατάστασις τῆς θέσεως τῆς ἰσορροπίας νὰ μὴν ἐπέρχεται ἐντὸς πρακτικῶς ὠφελίμου χρονικοῦ διαστήματος.

Οἱ Haber καὶ Bosch εὗρον, ὅτι διὰ προσθήκης ἐνὸς καταλύτου ἐπιταχύνεται ἢ ἀποκατάστασις τῆς ἰσορροπίας εἰς θερμοκρασίαν οὐχὶ τόσο ὑψηλὴν ὡς ἢ τῶν 300°, ἔνθα ἢ ἐξωθερμικὴ σύνθεσις εἶναι εἰσέτι αἰσθητή. Οὕτω ἐργαζόμενοι εἰς τὴν κατωτέραν δυνατὴν θερμοκρασίαν ὑπὸ πίεσιν 500 ἀτμοσφαιρῶν ἐπέτυχον βιομηχανικῶς συμφερούσας ἀποδόσεις ἀμμωνίας, λύσαντες τὸ οἰκονομολογικῶς σπουδαῖον πρόβλημα τῆς δεσμεύσεως τοῦ ἀζώτου τοῦ ἀέρος.

Δι' ὀλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως (43) μεταξὺ τῶν ὀρίων θερμοκρασίας  $T_2$  καὶ  $T_1$ , διὰ τὰ ὁποία δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν τὸν τόνον ἀντιδράσεως ὡς σταθερόν, καταλήγομεν εἰς τὴν σχέσιν:

$$\int_{K_1}^{K_2} \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{U}{RT^2}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{RT_1} - \frac{U}{RT_2}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (44)$$

Ἐπιλύοντες τὴν ἐξίσωσιν ὡς πρὸς τὸ  $U$ , εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ ὑπολογίσωμεν τὸν τόνον χημικῆς τινὸς ἀντιδράσεως ἐκ τῶν σταθερῶν τῆς ἰσορροπίας εἰς δύο διαφόρους θερμοκρασίας. Οὕτω ἀνάγομεν τὸν θερμοδομετρικῶς, ἴσως δυσχερῆ, προσδιορισμὸν τοῦ τόνου μιᾶς ἀντιδράσεως εἰς τὴν ἐξακρίβωσιν τῆς χημικῆς συνθέσεως τοῦ μίγματος εἰς δύο διαφόρους θερμοκρασίας.

Διὰ μεγαλυτέρας ὁμως περιοχᾶς θερμοκρασιῶν τὸ  $U$  δὲν δύναται νὰ θεωρηθῆ πλέον σταθερόν. Ἡ ἐξάρτησις του ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Kirchhoff, ἣτις συνδέει αὐτὴν μετὰ τὴν διαφορὰν τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν καὶ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως:

$$U = \int_0^T (C_A - C_T) dT + U_0 \quad (45)$$

Εισάγοντες την συνάρτησιν αὐτὴν εἰς τὴν ἑξίσωσιν τῶν ἰσοχώρων ἀντιδράσεων, ἔχομεν :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\int_0^T (C_A - C_T) dT + U_0}{RT^2}$$

καὶ δι' ολοκληρώσεως :

$$\ln K = \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_A - C_T) dT + \int_0^T \frac{U_0}{RT^2}$$

$$\ln K = \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_A - C_T) dT + \frac{U_0}{RT} + C \quad (46)$$

ἐνθα C εἶναι ἡ σταθερὰ τῆς ολοκληρώσεως.

Ἡ παραχθεῖσα ἑξίσωσις παριστᾷ πλήρως τὴν πορείαν τῆς σταθερᾶς οἰασθήποτε χημικῆς ἰσορροπίας μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας. Πρὸς εὐρεσιν ὅμως τῆς τιμῆς αὐτῆς ἀπαιτεῖται ἡ γνώσις τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων μέχρι χαμηλοτάτων θερμοκρασιῶν, τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδὲν  $U_0$  καὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ολοκληρώσεως C.

Τὸ τρίτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα ἢ τὸ θεώρημα τοῦ Nernst ὑποδεικνύει ἓνα τρόπον εὐρέσεως τῆς τιμῆς τῆς ἀγνώστου σταθερᾶς τῆς ολοκληρώσεως C. Τῇ βοήθειᾳ αὐτοῦ ἐπιτυγχάνεται ὁ πλήρης ὑπολογισμὸς τῆς θέσεως τῆς ἰσορροπίας εἰς ὅλας ἐν γένει τὰς θερμοκρασίας ὡς καὶ ὁ ὑπολογισμὸς τῆς μετ' αὐτῆς συνδεομένης ἐξαρτήσεως τῆς χημικῆς συγγενείας ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

### § 19. Περὶ ἔντροπίας. Ἡ θερμοδυναμικὴ κλίμαξ θερμοκρασίας.

Θὰ ἐξετάσωμεν μίαν ἄλλην ὑπὸ τοῦ Clausius εἰσαχθεῖσαν θερμοδυναμικὴν συνάρτησιν, ἣτις δὲν διακρίνεται μὲν διὰ μεγάλης παραστατικότητος, ἐπιτρέπει ὅμως μίαν ἀπλὴν διατύπωσιν τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος καὶ συσχετίζει αὐτὸ μὲ μεγέθη τῆς κινητικῆς θεωρίας, δίδουσα οὕτω μίαν μηχανικὴν εἰκόνα καὶ ἐρμηνείαν τοῦ μὴ ἀντιστρεπτοῦ τῶν περισσοτέρων φαινομένων.

Ἐὰν διαιρέσωμεν τὴν διαφορὰν τῆς ἑσωτερικῆς ἐνεργείας ἀπὸ τὴν ἐλευθέραν ἐνέργειαν διὰ τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας, παράγομεν συνάρτησιν τινα S, τὴν ὁποίαν θὰ ὀνομάσωμεν, συμφώνως μὲ τὴν πρότασιν τοῦ Clausius, ἔντροπιαν, ἥτοι :

$$S = \frac{U - A}{T} \quad (47)$$

Ὅπως τὰ σύμβολα U καὶ A εἶναι διαφορικά, καὶ μετροῦσι τὰς μεταβολὰς τῆς ὀλικῆς ἐνεργείας καὶ τῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας ἀλλοιουμένων συστημάτων, οὕτω καὶ τὸ σύμβολον S παριστᾷ τὴν διαφορὰν τῆς ἔντροπίας τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως ἀπὸ τὴν τελικὴν, ἥτοι:  $S = S_1 - S_2$ .

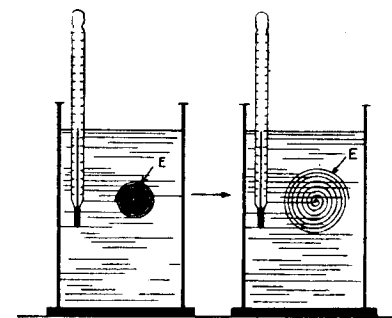
Ἡ ἔντροπία ἔχει τὴν διάστασιν θερμοχωρητικότητος, τοῦτέστιν θερμοτήτος διὰ θερμοκρασίας, ἀφοῦ διὰ συνδιασμοῦ τῆς ἑξισώσεως (47) μετὰ τῆς ἑξισώσεως (5) προκύπτει :

$$S = \frac{U - A}{T} = - \frac{Q}{T} \quad (48)$$

Τὴν ἔντροπιαν δυνάμεθα νὰ ἀντιληφθῶμεν καὶ ὡς τὸν ἀρνητικὸν θερμοκὸν συντελεστὴν τοῦ μηχανικοῦ ἔργου, τοῦτέστιν τῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας, ὡς δεικνύει ἡ συσχέτισις αὐτῆς μετὰ τῆς ἑξισώσεως τῶν Gibbs-Helmholtz.

$$S = \frac{U - A}{T} = - \frac{dA}{dT} \quad (49)$$

Ἡ χρησιμότης τῆς ἔντροπίας ἔγκειται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι αὕτη εἶναι τὸ μέτρον τῆς μὴ ἀντιστρεπτότητος ἑνὸς φαινομένου. Δι' αὐτῆς μετράται ἡ ὑποτίμησις τῆς ἀξίας τῆς ἐνεργείας ἀπὸ ἀπόψεως παραγωγῆς ὠφελίμου ἔργου, διότι αὕτη παριστᾷ τὸ μέρος τῆς ἐνεργείας, ὅπερ ἐτράπη πρὸς τὰ ἔσω τοῦ συστήματος δηλ. τὴν ἐνέργειαν ἣτις δὲν εἶναι πλέον πρακτικῶς διαθέσιμος. Ὅτι πράγματι ὁ λόγος τῆς θερμοτήτος Q διὰ τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας T, ἡ ὀνομαζομένη ἀνηγμένη θερμοτήτος  $\frac{Q}{T}$  εἶναι τὸ



Σχ. 16.

μέτρον τῆς μὴ ἀντιστρεπτότητος φαινομένου τινος, θέλομεν δεῖξει διὰ τοῦ ἑξῆς παραδείγματος :

Φαντασθῶμεν ἐλατήριον τι E τεταμένον ἐντὸς θερμοστάτου ἀπείρου θερμοχωρητικότητος, οὗτινος ἡ θερμοκρασία εἶναι  $T_2$  (Σχ. 16). Ἡ ἐνέργεια, ἣτις εἶναι ἐναποταμιευμένη ἐν τῷ ἐλατηρίῳ ὑπὸ μορφῆν ἐλαστικῆς, δυναμικῆς ἐνεργείας, δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ πρὸς παραγωγὴν μηχανικοῦ ἔργου κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν αὐτοῦ. Ἐὰν ὅμως ἡ διάταξις εἶναι τοι-

αύτη, ώστε η έκτόνωσις του έλατηρίου να επιφέρη άτακτον μόνον ανα-  
τάραξιν του ύδατος του θερμοστάτου, τότε η ένεργεια του έλατηρίου  
μετατρέπεται εις θερμότητα, μεταδιδόμενην εις τον θερμοστάτην.

Είναι προφανές ότι τότε το φαινόμενον δέν είναι αντίστροπτόν, διότι  
ουδέποτε η εις τον θερμοστάτην άποδοθείσα θερμότης θέλει άφ' έαυτής  
επανέλθει εις το έλατήριον επαναφέρον αυτό εις την άρχικήν του τεταμέ-  
νην κατάστασιν. Δυνάμεθα να μετρήσωμεν την έπελθοῦσαν υποτίμησιν  
αυτήν τής ένεργείας δηλ. την ελάττωσιν τής ικανότητος του συστήματος προς  
παραγωγήν μηχανικού έργου δια του ποσοῦ τής θερμότητος, όπερ άπερ-  
ρόφησεν ο θερμοστάτης, θέτοντες αυτήν ανάλογον προς το Q. Η θερ-  
μοκρασία όμως του θερμοστάτου έχει μεγάλην σημασίαν δια το μέτρον  
τής μη αντίστροπτότητος του φαινομένου, διότι όσον μικρότερα είναι η  
θερμοκρασία τόσοσιν μεγαλύτερα είναι η υποτίμησις τής αξίας τής ένεργείας.  
Περί τούτου εύκόλως πείθεται τις, εάν φαντασθῆ, ότι η έκτόνωσις του  
έλατηρίου γίνεται έντός θερμοστάτου θερμοκρασίας T<sub>1</sub>, χαμηλοτέρας τής  
πρώτης T<sub>2</sub>. Φανταζόμεθα, ότι η έκτόνωσις του έλατηρίου γίνεται εις  
δύο βαθμίδας: 1) έκτόνωσις αυτού εις την θερμοκρασίαν T<sub>1</sub> και 2) μετα-  
φορά του εμφανισθέντος ποσοῦ θερμότητος Q από τής θερμοκρασίας  
T<sub>1</sub> εις την θερμοκρασίαν T<sub>2</sub>. Έπειδή το δεύτερον φαινόμενον τής  
μεταφοράς ποσοῦ θερμότητος από ύψηλῆς εις χαμηλοτέραν θερμοκρα-  
σίαν, συνδέεται μεθ' υποτιμήσεως τής αξίας τής ένεργείας, πρέπει ο βαθ-  
μός τής μη αντίστροπτότητος του φαινομένου τής έκτονώσεως του έλατη-  
ρίου εις την θερμοκρασίαν T<sub>2</sub> να είναι μεγαλύτερος του εις την θερμοκρα-  
σίαν T<sub>1</sub>. Άρα το πηλίκον  $\frac{Q}{\theta}$ , ένθα θ είναι μία συνάρτησις τής θερμο-  
κρασίας, θα είναι το μέτρον τής ελαττώσεως τής ικανότητος του συστή-  
ματος να παραγάγη έργον και δύναται να τεθῆ ἴσον με την μεταβολήν  
τής έντροπίας, ήτοι  $\Delta S = \frac{Q}{\theta}$ .

Ο Kelvin έσκέφθη να όρίση κατ' αυτόν τον τρόπον μίαν θερμομετρι-  
κήν κλίμακα, ήτις θα ήτο τελείως ανεξάρτητος παντός υλικού συστήματος.  
Η κλίμαξ αυτή ώνομάσθη θερμοδυναμική κλίμαξ θερμοκρασίας.

Κατωτέρω θέλομεν δείξει, ότι η θερμοδυναμική κλίμαξ συμπίπτει  
μετά τής κλίμακος του ιδανικού αερίου, τής λεγομένης άπολύτου κλί-  
μακος, ώστε να δυνάμεθα να θέσωμεν  $\theta = T$  και συνεπώς,

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (50)$$

Προς άπόδειξιν τής ταυτότητος των δύο θερμομετρικών κλιμάκων,  
ας χρησιμεύσωμεν οι εξής συλλογισμοί. Έκ των όσων μέχρι τούδε έλέ-

χθησαν έμφαίνεται, ότι θ και T πρέπει να ακολουθώσι τους αυτούς ποιο-  
τικούς νόμους. Π. χ. η μεταβολή τής έσωτερικῆς ένεργείας συστήματος  
τινος μεταβαλλομένου του όγκου υπό σταθερόν θ και T θα είναι η  
αυτή, ήτοι:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$$

Δια το ιδανικόν αέριον οι συντελεσταί αυτοί, κατά τον όρισμόν του ιδα-  
νικού αερίου, θα ισούνται με το μηδέν, ώστε εκ τής γενικῆς εξισώσεως,

$$P = \theta \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta \text{ να προκύπη δια την πίεσιν:}$$

$$P = \theta \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_v.$$

Άηλαδή η πίεσις είναι ανάλογος τής θερμοδυναμικῆς θερμοκρασίας  
θ. Έπειδή όμως η πίεσις ιδανικού αερίου είναι ανάλογος προς την  
άπόλυτον θερμοκρασίαν T (εξίσωσις 3), πρέπει και το θ να είναι ανά-  
λογον προς το T ήτοι:  $\theta = kT$ . Δια την πλήρη ταυτότητα των δύο  
θερμοκρασιών υπολείπεται μόνον ο καθορισμός του συντελεστοῦ τής ανα-  
λογίας k. Έπειδή το μέγεθος ένός βαθμοῦ είναι ζήτημα έκλογῆς,  
έκλέγομεν και εις τας δύο περιπτώσεις την αυτήν (έκατονταβάθμιον) κλί-  
μακα οὔτως, ώστε ο συντελεστής αναλογίας γίνεται ἴσος προς την μονάδα  
και η θερμοδυναμική κλίμαξ ταυτίζεται με την άπόλυτον κλίμακα.

Η έντροπία είναι ενεργητικόν μέγεθος άπευθείας προσιτόν εις μέτρη-  
σιν, έκφραζόμενον εις θερμίδας κατά βαθμόν ως θέλει δείξει ο υπολογι-  
σμός τής αύξήσεως τής έντροπίας ιδανικού αερίου κατά την ισόθερμον  
έκτόνωσιν αυτού από του όγκου A εις τον όγκον A + B (βλέπε σχημ. 6).  
Η αύξησις τής έντροπίας αυτού θα ισούται με την μετατραπείσαν θερ-  
μότητα Q δια τής θερμοκρασίας T, ήτοι:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Έπειδή δε το

$$Q = A = RT \ln \frac{V_{A+B}}{V_A}$$

θα έχωμεν

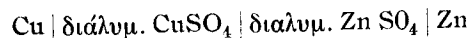
$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{RT \ln \frac{V_{A+B}}{V_A}}{T} = R \ln \frac{V_{A+B}}{V_A} \quad (51)$$

Η αύξησις τής έντροπίας του αερίου, η ελάττωσις τής ικανότητος  
αυτοῦ να παραγάγη έργον, είναι συνεπώς τόσοσιν μεγαλύτερα όσον μεγα-  
λύτερος ο τελικός του όγκος, εν συγκρίσει προς τον άρχικόν.

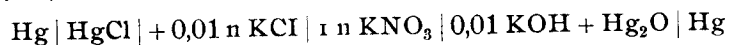


Ὡς δεύτερον παράδειγμα θέλομεν ὑπολογίσει τὴν μεταβολὴν τῆς ἔντροπίας λειτουργοῦντος γαλβανικοῦ στοιχείου. Ἐὰν τὸ στοιχεῖον εὑρίσκειται ἐντὸς θερμοστατοῦ θερμοκρασίας  $T$  καὶ ἀπορροφᾷ κατὰ τὴν ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρεπτὴν λειτουργίαν τὸ ποσὸν θερμότητος  $Q$ , τότε ἡ αὔξησις τῆς ἔντροπίας αὐτοῦ θὰ ἰσοῦται πρὸς  $\frac{Q}{T}$ . Τὸ ποσὸν αὐτὸ τῶν θερμίδων εἶναι τελείως διάφορον, καὶ κατὰ τὸ μέγεθος καὶ (ἐνίοτε) κατὰ τὸ σημεῖον, τοῦ τόνου τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, διὰ τῆς ὁποίας λειτουργεῖ τὸ στοιχεῖον.

Τὸ γαλβανικὸν στοιχεῖον τοῦ Daniell:



ἐργάζεται ὑπὸ ἔκλυσιν 4800 θερμίδων εἰς θερμοκρασίαν  $T = 300^\circ$  ἢ ἐλάττωσις τῆς ἔντροπίας αὐτοῦ  $\Delta s$  ἀνέρχεται συνεπῶς εἰς  $\frac{4800}{300} = 16$  θερ. κατὰ βαθμόν. Τοῦναντίον τὸ στοιχεῖον:



ἀπορροφᾷ κατὰ τὴν ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρεπτὴν αὐτοῦ λειτουργίαν 3280 θερμίδας, ὥστε ἡ αὔξησις τῆς ἔντροπίας αὐτοῦ ἀνέρχεται εἰς  $\frac{3280}{300} = 14,3$  θερμίδας κατὰ βαθμόν. Ἐν ἀκολουθίᾳ τὸ μὲν στοιχεῖον τοῦ Daniell ἔχει ἀρνητικόν, τὸ δὲ δεύτερον στοιχεῖον θετικὸν θερμοικὸν συντελεστὴν τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως, δηλαδὴ τὸ δυναμικὸν αὐτοῦ αὐξάνει αὐξανόμενης τῆς θερμοκρασίας.

Νῦν δυνάμεθα νὰ διατυπώσωμεν τὴν διαφορὰν μεταξὺ ἀντιστρεπτῶν καὶ μὴ ἀντιστρεπτῶν φαινομένων τῆ βοήθεια τῆς ἐννοίας τῆς ἔντροπίας ὡς ἑξῆς: Ἡ μεταφορὰ συστήματός τινος ἀπὸ τῆς καταστάσεως  $A$  εἰς τὴν κατάστασιν  $B$  εἶναι ἀντιστρεπτὴ, ὅταν ἡ μεταβολὴ τῆς ἔντροπίας εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ὁδοῦ τὴν ὁποίαν ἀκολουθοῦμεν. Ἄρα θὰ ἰσχύη διὰ κυκλικὴν τινὰ μεταβολὴν γενομένην ἀντιστρεπτῶς:

$$\oint_{(\text{ἀντ.})} dS = 0 \quad (52)$$

Τοῦναντίον διὰ μὴ ἀντιστρεπτὰς μεταβολὰς τὸ κυκλικὸν ὁλοκλήρωμα τῆς ἔντροπίας θὰ ἔχη ἀρνητικὴν τιμὴν, ἦτοι:

$$\oint_{(\text{μὴ ἀντ.})} dS < 0 \quad (53)$$

Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν, τῆς ἀντιστρεπτῆς μεταβάσεως ἀπὸ τῆς καταστάσεως  $A$  εἰς τὴν κατάστασιν  $B$ , αἱ διαφοραὶ τῶν ἔντροπιῶν  $S_A$  καὶ

$S_B$  θὰ ἰσοῦνται μὲ τὸ ἄθροισμα τῶν ποσῶν θερμότητος  $Q$  διὰ τῆς θερμοκρασίας, δηλ. τῶν ἀνηγμένων ποσῶν θερμότητος, ἦτοι:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (54)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (53) καὶ (54) δυνάμεθα νὰ παραγάγωμεν σπουδαιοτάτην σχέσιν ἀφορῶσαν τὰς μεταβολὰς τῆς ἔντροπίας ἀπομονωμένων συστημάτων. Φανταζόμεθα κυκλικὴν τινὰ μεταβολὴν συνισταμένην ἐκ μιᾶς ἀντιστρεπτῆς καὶ μιᾶς μὴ ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς. Ἐπειδὴ ἡ συνολικὴ μεταβολὴ θὰ εἶναι μὴ ἀντιστρεπτὴ, θὰ ἰσχύη:

$$\int_{(\text{μὴ ἀντ.})} \frac{dQ}{T} + \int_{(\text{ἀντ.})} \frac{dQ}{T} < 0$$

καὶ λόγῳ τῆς ἐξισώσεως (54)

$$\int_{(\text{μὴ ἀντ.})} \frac{dQ}{T} + S_B - S_A < 0$$

ἔξ οὗ

$$S_B - S_A > \int_{(\text{μὴ ἀντ.})} \frac{dQ}{T} \quad (55)$$

Ἐπειδὴ ὅμως θεωροῦμεν ἀπομονωμένον σύστημα, τὸ ὁποῖον οὔτε δίδει οὔτε προσλαμβάνει ποσὸν τι θερμότητος δηλ.  $dQ = 0$ , ἡ τιμὴ τοῦ ὁλοκληρώματος θὰ εἶναι ἴση μὲ τὸ μηδέν. Ἄρα:

$$S_B - S_A > 0 \quad (56)$$

Ἡ ἀνισότης αὕτη λέγει, ὅτι πᾶσα μὴ ἀντιστρεπτὴ μεταβολὴ ἀπομονωμένου τινὸς συστήματος συνοδεύεται ὑπὸ αὐξήσεως τῆς ἔντροπίας αὐτοῦ.

Ἡ γενίκευσις τοῦ ἀποτελέσματος τούτου ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν γνώσιν τῆς τύχης τοῦ κόσμου εἰς τὸν ὁποῖον ζῶμεν. Ἐπειδὴ ὡς ἤδη ἀνεπτύχθη (σελ. 30), ὅλα τὰ ἀφ' ἑαυτῶν συμβαίνοντα φυσικὰ φαινόμενα μεμονωμένων συστημάτων δὲν εἶναι ἀντιστρεπτά, πρέπει ἡ ἔντροπία τοῦ συμπαντος συνεχῶς νὰ αὐξάνη. Τὸ συμπέρασμα αὐτό, ἐκφρασθὲν τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Clausius, εἶναι μία ἔμμεσος ἔκφρασις τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος. Ἡ συνεχὴς αὔξησις τῆς ἔντροπίας εἶναι μία ἐκδήλωσις τῆς ἐξισώσεως τῶν διαφορῶν θερμοκρασίας, τῆς ῥοῆς θερμότητος ἀπὸ ὑψηλᾶς εἰς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας. Ὅταν ἡ ἔντροπία φθάσῃ τὴν

μεγίστην αὐτῆς τιμὴν, πρὸς τὴν ὁποίαν διαρκῶς τείνει, τότε θὰ ἐπέλθῃ ὁ θερμοκρῆς θάνατος τοῦ σύμπαντος. Οὗτος δὲν θὰ συνίσταται εἰς τὴν ἔλλειψιν θερμότητος, ἀλλὰ εἰς τὴν ἔλλειψιν τοπικῶν διαφορῶν ἐνεργείας, ἢ ἐξίσωσις τῶν ὁποίων ἀποτελεῖ τὸ σύνολον τῶν φαινομένων κινήσεως καὶ ζωῆς. Ὁλόκληρον τὸ περιεχόμενον τῆς ἐνεργείας τοῦ σύμπαντος θὰ ἔχῃ μεταβληθῆ εἰς θερμότητα τῆς αὐτῆς θερμοκρασίας.

Ἐννοεῖται, ὅτι ὁ ἰσχυρισμὸς αὐτὸς ἀποτελεῖ γενίκευσιν τῆς ἐν μικρῷ ἐλεγχθείσης ἀνισότητος (56) καὶ συνεπῶς δὲν εἶναι ἐλεύθερος πάσης ἀντιφασίας. Ἰδίως ὁ Maxwell ἐπέστησε τὴν προσοχὴν εἰς τὴν ὑποθετικὴν ὑπαρξίν δαιμονίων, ἅτινα θὰ ἦσαν ἱκανὰ νὰ δημιουργήσουν π. χ. διαφορὰν θερμοκρασίας ἐντὸς ἀερίου διὰ βαλβίδος τινὸς ἐπιτρεπούσης τὴν εἰς μίαν κατεύθυνσιν δίοδον τῶν ταχυτέρων δηλ. τῶν θερμότερων μορίων. Τὸ ἀέριον θὰ μετέπιπτε εἰς κατάστασιν μικροτέρας ἐντροπίας. Ἐπίσης δὲν εἶναι γνωστὸν ἐὰν βιολογικοὶ ὄργανισμοὶ δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ δημιουργήσωσι καταστάσεις συνοδευόμενες μὲ συνολικὴν ἐλάττωσιν τῆς ἐντροπίας τοῦ ὅλου συστήματος. Ἐν πάσει περιπτώσει ἐὰν πράγματι τὸ σύμπαν βγαίνει πρὸς τὸν θερμοκρῆ θάνατον πρέπει, ἀφοῦ ἡ ταχύτης τῆς αὐξήσεως τῆς ἐντροπίας εἶναι πεπερασμένη, ἢ νὰ ἐπῆλθε ποτὲ δημιουργία τοῦ σύμπαντος δηλ. δημιουργία τῶν διαφορῶν ἐνεργείας τῶν ὁποίων τὴν ἐξίσωσιν νῦν ἐπιζῶμεν, ἢ πρέπει καὶ νῦν νὰ συντελοῦνται φαινόμενα δημιουργικά, συνοδευόμενα ὑπὸ ἐλαττώσεως τῆς ἐντροπίας, ἅτινα φροντίζουσι διὰ τὴν αἰωνίαν ὑπαρξίν τοῦ κόσμου. Ἡ οἰκοδομικὴ ὅμως αὕτη πλευρὰ τοῦ σύμπαντος παραμένει μέχρι σήμερον ἀπρόσιτος εἰς ἡμᾶς.

Αἱ παραχθεῖσαι θερμοδυναμικαὶ ἐξισώσεις ἀπλῶς περιγράφουσι τὴν πραγματικότητα, χωρὶς νὰ ἐξηγῶσι διατι ὅλα τὸ ἀφ' ἑαυτῶν λαμβάνοντα χώραν φαινόμενα συνεπάγουσι καὶ αἰξῆσιν τῆς ἐντροπίας τοῦ συστήματος. Εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς κινητικῆς θεωρίας θὰ ἴδωμεν, ὅτι ἡ ἐντροπία ἔχει σχέσιν μὲ τὴν πιθανότητα μιᾶς καταστάσεως. Ἡ τάσις τῶν συστημάτων ὅπως αὐξήσωσι τὴν ἐντροπίαν αὐτῶν ἐξηγεῖται ἢ μᾶλλον ἀνάγεται ὑπὸ τῆς κινητικῆς θεωρίας εἰς τὴν τάσιν αὐτῶν, ὅπως καταλάβωσι τὴν πιθανοτέραν κατάστασιν.

## § 20. Τὸ τρίτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα. Θεώρημα τοῦ Nernst.

Ἡ ἐξάρτησις τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως τῶν Gibbs - Helmholtz:

$$U = A - T \frac{dA}{dT} \quad 42$$

Ἐὰν τὸ A τυχόντος φαινομένου εἶναι γνωστὸν ὡς συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας, τότε ὑπολογίζεται τῇ βοήθειᾳ τῆς ἄνω ἐξισώσεως μονοτί-

μως καὶ τὸ U ὡς συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας. Τὸ ἀντίστροφον ὅμως, δηλαδή ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας A κατὰ τρόπον μονότιμον ἐκ τῶν τιμῶν τῆς ὀλικῆς ἐνεργείας U διαφορῶν θερμοκρασιῶν δὲν εἶναι ἐφικτός, διότι ἡ δι' ὀλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως (42) παρουσιαζομένη σταθερὰ C εἶναι ἄγνωστος:

$$A = -T \int_0^T \frac{UdT}{T^2} + CT. \quad (58)$$

Ἡ γραφικὴ παράστασις τῆς ἐξαρτήσεως τοῦ U ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δίδεται εἰς τὸ σχῆμα 15. Αἱ διακεκομῆναι γραμμαὶ παριστῶσι τὰς καμπύλας τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας A συναρτήσεως τῆς θερμοκρασίας, ὑπολογιζόμεναι ἐκ τῆς καμπύλης τοῦ U, ὅταν διὰ τὴν σταθερὰν C τεθῶσι ἐκάστοτε διάφοροι τιμαί. Ἐὰν ἀποβλέσωμεν ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς  $T_0$ , ἐνθα ἡ ὀλικὴ ἐνέργεια U, συμπίπτει μετὰ τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας A οὕτως, ὥστε εἰς μίαν τιμὴν τοῦ U νὰ ἀνταποκρίνεται μόνον μία τιμὴ τοῦ A, δι' ὅλας τὰς ἄλλας θερμοκρασίας ἢ ἀντιστοιχία εἶναι πλειονότιμος καθόσον δὲν δυνάμεθα νὰ κατατάξωμεν εἰς τιμὴν τινὰ τοῦ U μίαν μόνον τιμὴν τοῦ A. Διὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις π.χ. τοῦτο σημαίνει, ὅτι δὲν εἶναι δυνατόν τῇ βοήθειᾳ τοῦ πρώτου καὶ δευτέρου ἀξιώματος νὰ ὑπολογισθῇ ἡ θέσις τῆς χημικῆς ἰσορροπίας ἐκ τῶν θερμοκρῶν δεδομένων τῆς ἀντιδράσεως (δηλ. τοῦ τόνου αὐτῆς συναρτήσεως τῆς θερμοκρασίας), ἐφ' ὅσον δὲν εὐρίσκεται τρόπος προσδιορισμοῦ τῆς ἀγνώστου σταθερᾶς C.

Ὁ Nernst ὀδηγούμενος ὑπὸ τῆς παρατηρήσεως, ὅτι ἡ εἰς τὴν σελ. 56 ἀναπτυχθεῖσα ἀρχὴ τοῦ Berthelot ἰσχύει εἰς πλείστας περιπτώσεις, ὥστε νὰ δύναται νὰ τεθῇ  $A=U$ , ἀνεῦρεν γενικὴν τινὰ ἀρχήν, σήμερον ὀνομαζομένην ἀρχὴν τοῦ Nernst (ἢ θεώρημα τοῦ Nernst), ἐπιτρέπουσαν τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἀγνώστου αὐτῆς σταθερᾶς C. Ἡ ἀρχὴ τοῦ Nernst λέγει, ὅτι ἐκ τῆς πληθύος τῶν καμπυλῶν τοῦ A ἐκείνη ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν πραγματικότητα, ἥτις φθάνει τὴν τεταγμένην U ὀριζοντίως, δηλαδή ἐκείνη διὰ τὴν ὁποίαν ἰσχύει:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = 0 \quad (58)$$

τοῦτέστιν διὰ τὴν ὁποίαν ἡ τιμὴ τῆς παραγώγου  $\frac{dA}{dT}$  μηδενίζεται διὰ θερμοκρασίας τεινούσας πρὸς τὸ ἀπόλυτον μηδέν. Ἐκ τοῦ αἰτιήματος αὐτοῦ καὶ τῆς ἐξισώσεως τῶν Gibbs - Helmholtz προκύπτει, ὅτι καὶ ἡ παράγωγος τῆς ὀλικῆς ἐνεργείας θέλει ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν, ἥτοι:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT} = 0 \quad (59)$$

Τὸ αἴτημα τοῦτο εἶναι, ὡς ἐλέχθη ἤδη, ἀπόρροια πειραμάτων καθ' ἃ προσδιορίσθησαν αἱ τιμαὶ τῶν  $U$  καὶ  $A$  γαλβανικῶν στοιχείων εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας.

Παραδεχόμενοι τὰς δύο ἐξισώσεις ὡς πραγματικὰς προσδιορίζομεν τὴν τιμὴν τῆς ἀγνώστου σταθερᾶς τῆς δλοκληρώσεως  $C$ , εὐρίσκοντες αὐτὴν ἴσην πρὸς τὸ μηδέν· διότι μόνον ὅταν  $C=0$  ὅποτε ἡ ἐξίσωσις (57) μετατρέπεται εἰς τὴν ἐξίσωσιν

$$A = -T \int_0^T \frac{UdT}{T^2} \quad (60)$$

αἱ τιμαὶ τῶν  $A$  καὶ  $U$  ταυτίζονται εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ κατορθώθη ἡ μονότιμος ἐξάρτησις τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας ἀπὸ τὰ θερμοκὰ δεδομένα. Θέτοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (60) ἀντὶ τοῦ  $U$  τὴν ἐξάρτησιν αὐτοῦ ἀπὸ τὰς εἰδικὰς θερμοτότητας (ἐξίσωσις τοῦ Kirchhoff) καταλήγομεν εἰς τὴν σχέσιν:

$$A = U_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_A - C_P) dT. \quad (61)$$

Ὁ πειραματικὸς ἔλεγχος τῆς ἐκ τοῦ Nernst προκυψάσης ἐξισώσεως (61) ἐγένετο μετ' ἀκριβείας εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς μετατροπῆς τῶν ἀλλοτροπικῶν μορφῶν τοῦ κασιτέρου. Εἰς ὠρισμένην τινὰ θερμοκρασίαν ὁ τεφρὸς καὶ ὁ φαιὸς κασιτέρος εὐρίσκονται ἐν θερμοδυναμικῇ ἰσορροπία. Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ τὸ  $A$ , συμφώνως πρὸς τὸν γενικὸν χαρακτηρισμὸν τῆς καταστάσεως τῆς ἰσορροπίας (38), μηδενίζεται. Θέτοντες συνεπῶς εἰς τὴν ἐξίσωσιν (61)  $A=0$  καὶ ἐπιλύοντες αὐτὴν ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν  $T$  εὐρίσκομεν θεωρητικῶς τὸ σημεῖον μετατροπῆς τῶν δύο ἀλλοτροπικῶν μορφῶν, ὅταν γνωρίζωμεν τὸ  $U_0$  καὶ τὴν πορείαν τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων μετὰ τὴν θερμοκρασίαν (βλ. σελ. 17). Οὕτω ὑπελογίσθη τὸ σημεῖον μετατροπῆς εἰς  $22^\circ\text{C}$ , ἐνῶ δι' ἀπ' εὐθείας παρατηρήσεως μετροῦμεν  $19^\circ\text{C}$ . Ἡ συμφωνία τῶν δύο τιμῶν ἀποτελεῖ ἀπόδειξιν τοῦ θεωρήματος τοῦ Nernst.

Τὸ θεώρημα τοῦ Nernst δὲν ἐφαρμόζεται μόνον εἰς ἰσορροπίας μεταξὺ στερεῶν φάσεων, ἀλλὰ δύναται νὰ χρησιμεύσῃ πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ ἀερίων. Ὑποθετήσω, ὅτι αἱ ἐνώσεις  $A$

καὶ  $B$  ἀντιδρῶσι πρὸς σχηματισμὸν τῶν μορίων  $C$  καὶ  $D$ , ἐν ἀερίῳ φάσει, κατὰ τὸν τύπον:



ἐνθα  $a, b, c, d$  σημαίνουνσι τὸν ἀριθμὸν τῶν μορίων τῶν λαμβανόντων μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν. Μεταξὺ τῶν μερικῶν πιέσεων  $p_1, p_2, \dots$  τῶν μορίων αὐτῶν θὰ ὑφίσταται, ἐν καταστάσει ἰσορροπίας, ἡ σχέσις:

$$K_p = \frac{p_1^a \cdot p_2^b}{p_3^c \cdot p_4^d} \quad (63)$$

Μεταξὺ τῆς σταθερᾶς  $K_p$ , τῆς ἀναφερομένης εἰς τὰς μερικὰς πιέσεις, καὶ τῆς μέχρι τοῦδε θεωρηθείσης σταθερᾶς  $K$ , ἥτις ἀναφέρεται εἰς τὰς συγκεντρώσεις τῶν ἐν ἰσορροπία ἐνώσεων ἢ ἀτόμων, ὑφίσταται ἡ σχέσις:

$$K_p = K \cdot (RT)^{a+b-c-d} \quad (64)$$

ἀφ' οὗ μεταξὺ πιέσεως  $p$  καὶ συγκεντρώσεως  $c = \frac{n}{v}$  ὑπάρχει ἡ ἐξάρτησις:

$$p = cRT.$$

Αἱ τιμαὶ τῶν σταθερῶν  $K_p$  καὶ  $K$  ταυτίζονται μόνον, ὅταν  $a+b-c-d=0$ , δηλαδή ὅταν ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων παραμένῃ ἀμετάβλητος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν.

Ἴνα εὐρωμεν τὴν σχέσιν τοῦ αἰτήματος τοῦ Nernst πρὸς τὴν σταθερὰν τῆς ἰσορροπίας  $K_p$  ἐν ἀερίῳ φάσει, ἀκολουθοῦμεν τοὺς ἐξῆς συλλογισμοὺς:

Ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν ἀντίδρασιν εἰς τόσον χαμηλὴν θερμοκρασίαν, ὥστε ὅλαι αἱ οὐσίαι νὰ εὐρίσκωνται ἐν στερεῇ καταστάσει, τότε ἡ χημικὴ συγγένεια, τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν θὰ εἶναι ἡ αὐτὴ εἰς τὴν στερεὰν καὶ ἀερίον φάσιν. Διὰ μὲν τὴν ἀερίον φάσιν ἡ χημικὴ συγγένεια, τοῦτέστιν ἡ τιμὴ τοῦ  $A$ , ὁρίζεται διὰ τῆς σχέσεως (37)

$$A = RT \left( \ln \frac{p_1 \dots}{p_2 \dots} - \ln K_p \right)$$

ἐνθα ἀντὶ τῶν συγκεντρώσεων  $C_1, C_2, \dots$  εἰσέρχονται αἱ ἀντίστοιχοι τιμαὶ τῶν μερικῶν πιέσεων  $p_1, p_2, \dots$  ὑπεράνω τῶν στερεῶν φάσεων, διὰ δὲ τὴν στερεὰν φάσιν ἡ χημικὴ συγγένεια ἐκφράζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως (61).

Θέτοντες τὰς δύο ἐκφράσεις ἴσας, ἔχομεν:

$$RT \left( \ln \frac{p_1 \dots}{p_2 \dots} - \ln K_p \right) = U_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_A - C_P) dT. \quad (65)$$

Τὰς μερικὰς ὅμως πιέσεις  $p_1, p_2, \dots$  δυνάμενα νὰ ἀντικαταστήσωμεν διὰ τῶν θερμοκῶν δεδομένων τῆς ἀντιστοίχου οὐσίας, τοῦτέστιν τῆς θερ-

μότητος εξαερώσεως και τῆς ειδικῆς θερμότητος τῆς ὑγρᾶς και τῆς ἀερίου φάσεως, συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (32). Μετὰ τὴν ἀντικατάστασιν, ἀπλοποιήσιν και ἐπίλυσιν ὡς πρὸς τὸ  $K_p$ , ἡ ἐξίσωσις (65) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\ln K_p = -\frac{U_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} (C_A - C_T) + \Sigma i \quad (66)$$

ἔνθα  $\Sigma i$  παριστᾷ τὸ ἄθροισμα τῶν χημικῶν σταθερῶν  $i$  (βλεπ. σελ. 50) τῶν οὐσιῶν A, B, C και D σχηματισθὲν ὡς ἐξῆς:

$$\Sigma i = (a_i + b_i) - (c_i + d_i) \quad (67)$$

Ἐὰν συγκρίνωμεν τὴν ἐξίσωσιν (66), ἣτις περιέχει ὡς ἀθροιστικὸν μέλος και τὰς θερμότητος εξαερώσεως τῶν τεσσάρων οὐσιῶν, μετὰ τῆς ἐξισώσεως (46) σελ. 64, παρατηροῦμεν ὅτι αὗται συμφωνοῦσι πλήρως μέχρι τῶν σταθερῶν C και  $\Sigma i$ . Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνωμεν, ὅτι ἡ ἄγνωστος σταθερὰ τῆς ὀλοκληρώσεως C δὲν εἶναι ἄλλο τι εἰμὴ τὸ ἄθροισμα  $\Sigma i$  τῶν χημικῶν σταθερῶν τῶν οὐσιῶν, αἵτινες ὑπολογίζονται ἐκ τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν αὐτῶν, και ὅτι συνεπῶς δυνάμεθα νὰ θέσωμεν:

$$\Sigma i = C. \quad (68)$$

Οὕτω, τῇ βοήθειᾳ τοῦ τρίτου αξιώματος, κατορθοῦται ὁ πλήρης ὑπολογισμὸς τῆς ἐξαρτήσεως τῶν σταθερῶν ἰσορροπίας ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

Τέλος ἐκ τοῦ θεωρήματος τοῦ Nernst πηγάζει ἡ ἀρχή, ὅτι δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ψύξωμεν σῶμά τι μέχρι τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Ἡ μαθηματικὴ ἀπόδειξις τῆς προτάσεως ταύτης θὰ ἐξήρχετο ὅμως τῶν ὁρίων τοῦ βιβλίου τούτου. Διὰ τοῦτο θέλομεν δείξει διὰ τοῦ ἐξῆς ἀπλοποιημένου συλλογισμοῦ, πῶς ἐκ τῆς ἐξισώσεως (58) τοῦ Nernst προκύπτει τὸ ἀδύνατον τῆς ἐπιτεύξεως τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Ἐπειδὴ αἱ ἐιδικαὶ θερμότητες ὅλοεν πίπτουν ταπεινουμένης τῆς θερμοκρασίας και μηδενίζονται διὰ θερμοκρασίας πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενός θὰ ἔπρεπε, σχετικῶς εὐκόλως, διὰ ἀδιεπαρκῆς ἐκτονώσεως συστήματός τινοσ νὰ φθάσωμεν τὸ ἀπόλυτον μηδέν, ἐὰν ἡ δεσμευμένη ἐνέργεια  $T \frac{dA}{dT}$  διετήρει μέχρι τῶν χαμηλῶν αὐτῶν θερμοκρασιῶν πεπερασμένην τινα τιμὴν. Θετόντες ὡς ἀφετηρίαν τὸ αἴτημα, ὅτι τὸ ἀπόλυτον μηδέν δὲν εἶναι πραγματοποιήσιμον συνάγομεν, ὅτι διὰ θερμοκρασίας τεινούσας πρὸς τὸ ἀπόλυτον μηδέν ἡ τιμὴ τοῦ  $\frac{dA}{dT}$  πρέπει νὰ γίνῃ ἴση πρὸς τὸ μηδέν. Δη-

λαδὴ παραδεχόμενοι ἀντιθέτως, ὅτι δὲν εἶναι δυνατόν νὰ φθάσωμεν τὸ ἀπόλυτον μηδέν καταλήγομεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν τοῦ Nernst:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT}$$

ἦτις, ὡς ἐλέχθη, ἐπιβεβαιώθη πειραματικῶς.

Τὸ θεωρήμα τοῦ Nernst δύναται νὰ διατυπωθῇ και ὡς ἐξῆς, ἐὰν ἀναλογισθῶμεν, ὅτι διὰ τοῦ  $\frac{dA}{dT}$  ὠρίσαμεν τὴν ἐντροπίαν: Εἰς τὴν

θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός ἡ ἐντροπία ὁμογενῶν ὑγρῶν και στερεῶν σωμάτων γίνεται ἴση πρὸς τὸ μηδέν.

Ἡ πρότασις αὕτη εἶναι, εἰς τὴν περίπτωσιν κρυσταλλικῶν οὐσιῶν, ἐπιδεικτικὴ ἀπενθείας ἀποδείξεως δυνάμει τῆς συσχετίσεως τῆς ἐντροπίας μετὰ τῆς πιθανότητος, ὡς θέλομεν ἴδη εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς κινητικῆς θεωρίας.

Μὲ τὰς παρατηρήσεις αὐτὰς κλείομεν τὸ σύντομον κεφάλαιον τῆς χημικῆς θερμοδυναμικῆς εἰς τὸ ὁποῖον ἐπεχειρήσαμεν νὰ δώσωμεν οὐχὶ πλήρη ἀναγραφὴν τῶν θερμοδυναμικῶν ἐφαρμογῶν ἐν τῇ Χημείᾳ, ἀλλὰ παράστασιν τοῦ τρόπου τοῦ συλλογίζεσθαι θερμοδυναμικῶς. Καίτοι ἡ θερμοδυναμικὴ δὲν κάμνει χρῆσιν πολλῶν μαθηματικῶν ἐξισώσεων, χρησιμοποιεῖ ἀφρημένους ἐννοίας, ἀνάγουσα κατ' ἀσθηρῶς λογικὸν τρόπον τὰ φυσικὰ και χημικὰ φαινόμενα εἰς τὰ τρία αὐτῆς αξιώματα. Ἐπειδὴ δὲν ἀσχολεῖται μὲ τὰ παρασκηνακὰ, οὕτως εἰπεῖν, ἐνὸς φαινομένου, δὲν ἱκανοποιεῖ μὲν τὴν ἔμφυτον περιέργειαν τοῦ ἀνθρώπου, ἀλλὰ τὰ πορίσματα τῶν συλλογισμῶν τῆς εἶναι βασικά και ἀσφαλῆ, αἱ ἀποφάσεις τῆς, ὡς πρὸς τὴν ἔκβασιν και τύχην τῶν φαινομένων, ἀμετάκλητοι. Οὐδέποτε ἡ θερμοδυναμικὴ θέλει δώσει ἀβεβαίαν ἀπάντησιν ἐπιδεικτικῆν περισσοτέρων ἐρμηγιῶν. Εἰς τὰ συμπεράσματα αὐτῆς δύναται τις νὰ βασισθῇ τελείως, ἐννοεῖται ἐντὸς τοῦ ὑπὸ τῶν γενικῶν ἀρχῶν τῶν θετικῶν ἐπιστημῶν διαγεγραμμένου πλαισίου.