

γεγονότος ότι εις την περιοχὴν τῆς θερμοκρασίας μεταβάσεως τὸ διάγραμμα ἔχει τὴν μορφήν τοῦ γραμματος λάμβδα, αἱ μεταβάσεις αὗται καλοῦνται *μεταβάσεις λάμβδα*. Ἐκ τῶν διαπιστωθεισῶν μεταβάσεων λάμβδα ἀναφέρονται τὰς: α) μετάβασιν ἐκ τοῦ σιδηρομαγνητισμοῦ εἰς τὸν παραμαγνητισμὸν (σημεῖον Curie), β) μετάβασιν ἐκ τοῦ συνήθους ὑγροῦ ἠλίου, He (I), εἰς τὸ He (II), μὲ ἰδιότητας ὑπερρευστότητος, γ) μεταβάσεις ὀφειλομένης καὶ ἐπηρεαζομένης ἀπὸ τὸν βαθμὸν τάξεως εἰς τὴν διάταξιν ἀτόμων εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα μετάλλων κλπ.

Τὸ πρόβλημα τῶν μεταβάσεων άνωτέρας τάξεως φαίνεται περισσότερον συνυφασμένον μὲ τὸ πρόβλημα τῶν κρίσιμων καταστάσεων. Διὰ λεπτομερείας παραπέμπομεν εἰς τοὺς Laszlo Tisza, (*Generalized Thermodynamics*, The M.I.T. Press, 1966) καὶ E. Guggenheim (*Thermodynamics*, North-Holland Publ. Co., 1967).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Χ

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΚ ΔΥΟ ἢ ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

§ 10.1. Γενικά

Εἰς τὸ Κεφάλαιον τοῦτο θὰ ἐξετασθῶν συστήματα, τῶν ὁποίων ὁ ἀριθμὸς τῶν συστατικῶν εἶναι μεγαλύτερος τοῦ ἑνός, ὑπὸ τὰς ἀκολουθούς προϋποθέσεις: α) τὰ συστατικά των εἶναι χημικῶς ἀδρανῆ, β) ὅλα τὰ συστατικά παρίστανται εἰς τὸ σύστημα ὡς ἠλεκτρικῶς ἀφόρτιστα μοριακὰ εἶδη καὶ γ) μεσεπιφανειακαὶ φάσεις δὲν λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν.

Συστήματα ἀντιδρῶντα χημικῶς θὰ ἐξετασθῶν εἰς τὸ ἐπόμενον Κεφάλαιον, συστήματα δέ, εἰς τὰ ὁποῖα ὑπάρχουν συστατικά ὡς ἰόντα, δηλαδὴ διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν, θὰ ἐξετασθῶν εἰς τὸ δωδέκατον Κεφάλαιον.

Τὰ συστήματα αὐτὰ δυνατὸν νὰ εἶναι ὁμοιογενῆ (μονοφασικὰ) ἢ ἑτερογενῆ (πολυφασικὰ).

Τὰ ὁμοιογενῆ συστήματα διακρίνομεν εἰς ἀέρια μίγματα καὶ εἰς συμπυκνωμένα (ὑγρὰ ἢ στερεὰ) μίγματα ἢ διαλύματα. Ὑπὸ τινῶν συγγραφέων οἱ ὄροι διαλύματα καὶ μίγματα δὲν εἶναι συνώνυμοι. Ὁ ὄρος *μίγμα* ἀναφέρεται κυρίως εἰς τὰς περιπτώσεις ἐκείνας, εἰς τὰς ὁποίας δὲν ἐπιθυμοῦμεν διάκρισιν μεταξὺ τῶν συστατικῶν μιᾶς φάσεως, ὁ δὲ ὄρος *διάλυμα* εἰς τὴν περίπτωσιν ἐκείνην, κατὰ τὴν ὁποίαν ἐν ἑκ τῶν συστατικῶν εὐρίσκεται ἐν μεγάλῃ περισσεύᾳ ἔναντι τῶν ὑπολοίπων, ὑπὸ τὰς αὐτὰς δὲ συνθήκας θερμοκρασίας καὶ πίεσεως, ὑπὸ τὰς ὁποίας εὐρίσκεται τὸ σύστημα, εἶναι εἰς καθαρὰν κατάστασιν ὑγρόν. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὸ ἐν περισσεύᾳ ὑγρὸν συστατικὸν ὀνομάζεται *διαλύτης* τὰ δὲ ὑπόλοιπα καλοῦνται *ἐν διαλύσει συστατικά*. Ὡς μεταβλητὰ συνθέσεως χρησιμοποιοῦνται, κατὰ προτίμησιν, ἡ γραμμομοριακὴ συγκέντρωσις κατ' ὄγκον c_1 , καὶ ἡ γραμμομοριακὴ συγκέντρωσις κατὰ βάρος m_1 (βλέπε § 7.10). Πρὸς τούτοις, ὡς θὰ ἴδωμεν, διαφοροποιοῦνται καὶ αἱ καταστάσεις ἀναφορᾶς διὰ τὸν διαλύτην ἀφ' ἑνός καὶ διὰ τὰ ἐν διαλύσει συστατικά ἀφ' ἑτέρου. Ἄλλοτε πάλιν ὁ ὄρος *μίγμα* ἀναφέρεται μόνον εἰς τὴν περίπτωσιν ἀερίων συστημάτων, ὁ δὲ ὄρος *διάλυμα* κυρίως εἰς ὑγρὰ καὶ στερεὰ συστήματα.

Θὰ χρησιμοποιήσωμεν ἀποκλειστικῶς τὸν ὄρον μίγμα εἰς τὴν περίπτωσιν ἀερίων καὶ τοὺς ὄρους μίγμα καὶ διάλυμα, ἄνευ διακρίσεως, εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ὑγρῶν καὶ στερεῶν φάσεων.

Εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν τῶν συστημάτων τούτων αἱ μερικαὶ καὶ μέσαι γραμμομοριακαὶ ιδιότητες (§ 7.9) ἀποτελοῦν βασικὸν στοιχεῖον.

Σχέσεις μεταξὺ τῶν ἑκτατικῶν ιδιοτήτων δύνανται νὰ μετατραποῦν εἰς σχέσεις συνδεούσας μερικὰς γραμμομοριακὰς ιδιότητας διὰ μερικῆς παραγωγίσεως ὡς πρὸς τὸν ἀριθμὸν γραμμομορίων n_i συστατικοῦ i .

Οὕτως ἐκ τῆς $G = H - TS$ (ἐξίσωσις 5.3.15) διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς n_i ἔχομεν :

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

$$\mu_i = h_i - Ts_i \quad (10.1.1)$$

ὅπου μ_i , h_i , s_i τὰ ἀντίστοιχα μερικὰ γραμμομοριακὰ μεγέθη.

*Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (5.6.1) καὶ (5.6.7) λαμβάνομεν κατ'ἀναλογίαν τὰς :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = v_i \quad (10.1.2)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -s_i \quad (10.1.3)$$

*Ἐπίσης ἐκ τῆς $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$ (ἐξίσωσις 5.8.8) ἔχομεν :

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \right]_{P, T, n_j \neq n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial n_i} \right) \right]_{P, T, n_j \neq n_i} =$$

$$= \left(\frac{\partial \frac{\mu_i}{T}}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad \text{καὶ} \quad -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} = -\frac{h_i}{T^2}$$

ἐπομένως :

$$\left(\frac{\partial \frac{\mu_i}{T}}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -\frac{h_i}{T^2} \quad (10.1.4)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (3.7.10) καὶ (5.6.11) ἔχομεν :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

Ἐξ αὐτῆς, διὰ μερικῆς παραγωγίσεως ὡς πρὸς r_i , λαμβάνομεν τήν

$$\frac{\partial C_P}{\partial n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right]_{T, P, n_j \neq n_i} = T \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right]_{P, T, n_j \neq n_i}$$

$$\text{ἔτε: } c_{i, P} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} \right]_P = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} \right]_P$$

καὶ τέλος :

$$c_{i, P} = \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial s_i}{\partial T} \right)_P \quad (10.1.5)$$

Πλείσται ἄλλαι σχέσεις μεταξὺ ἔκτατικῶν ιδιοτήτων δύνανται, μὲ ἀνάλογον ἐπεξεργασίαν, νὰ μετατροποῦν εἰς σχέσεις συνδεούσας μερικὰς γραμμομοριακὰς ιδιότητας.

§ 10.2. Ἰδιότητες μίξεως ἢ διαλύσεως

Ἐν μίγμα ἢ διάλυμα δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς προκύπτον δι' ἀναμίξεως τῶν συστατικῶν ἐκ τῶν ὁποίων τοῦτο ἀποτελεῖται, λαμβανομένων εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Πρὸς τούτοις εἶναι ἀπλούστερον νὰ ἐξετάσωμεν τὴν διεργασίαν μίξεως ὑπὸ συνθήκας σταθερᾶς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως. Οὕτως ἐὰν C_1, C_2, \dots, C_c εἶναι τὰ συστατικὰ τοῦ διαλύματος, ἢ μίξις ἢ διάλυσις δύναται νὰ παρασταθῆ διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$n_1 C_1 + n_2 C_2 + \dots = n_1 C_1 \cdot n_2 C_2 \dots \quad P, T = \text{σταθ.} \quad (10.2.1)$$

Ἐὰν z_1^0, z_2^0, \dots εἶναι αἱ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος εἰς καθαρὰν κατάστασιν καὶ z_1, z_2, \dots αἱ ἀντίστοιχοι μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες εἰς τὸ διάλυμα, ἔχομεν χρησιμοποιοῦντες τὴν ἐξίσωσιν (7.9.9) διὰ τὴν μεταβολὴν ΔZ_m τῆς ἔκτατικῆς ιδιότητος Z κατὰ τὴν ἀνάμιξιν :

$$\Delta Z_m = (n_1 z_1 + n_2 z_2 + \dots) - (n_1 z_1^0 + n_2 z_2^0 + \dots) \quad (10.2.2)$$

$$\Delta Z_m = n_1(z_1 - z_1^0) + n_2(z_2 - z_2^0) + \dots = \sum_1^c n_i (z_i - z_i^0) \quad (10.2.3)$$

Διαιροῦντες τὴν (3) διὰ τοῦ ὀλικοῦ ἀριθμοῦ γραμμομοριῶν $\sum_1^c n_i$, λαμβά-

νομεν διὰ τὴν μέσην γραμμομοριακὴν ιδιότητα μίξεως ΔZ_m τὴν ἐξίσωσιν :

$$\frac{\Delta Z_m}{\sum n_i} = \Delta Z_m = x_1(z_1 - z_1^0) + x_2(z_2 - z_2^0) + \dots = \sum_1^c x_i (z_i - z_i^0) \quad (10.2.4)$$

Οὕτω διὰ τὸν μέσον γραμμομοριακὸν ὄγκον μίξεως ἢ διαλύσεως καὶ τὴν μέσην γραμμομοριακὴν ἐνθαλπίαν ἢ θερμότητα μίξεως ἢ διαλύσεως ἔχομεν :

$$\Delta v_m = \sum_1^c x_i (v_i - v_i^0), \quad \Delta h_m = \sum_1^c x_i (h_i - h_i^0) \quad (10.2.5)$$

Ἡ $z_i - z_i^0 = \Delta z_i$ εἶναι ἡ *μερικὴ γραμμομοριακὴ ιδιότης μίξεως* τοῦ συστατικοῦ i (π.χ. μερικὸς γραμμομοριακὸς ὄγκος μίξεως τοῦ συστατικοῦ i), ἰσοῦται δὲ πρὸς τὴν μερικὴν παράγωγον τῆς ΔZ_m ὡς πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν γραμμομορίων n_i , ὡς τοῦτο προκύπτει διὰ παραγωγίσεως τῆς (2) ὡς πρὸς n_i . Οὕτως ἔχομεν τὴν ἀνάλογον τῆς (7.9.7) ὑπὸ P, T σταθερά :

$$\left[\frac{\partial \Delta Z_m}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j \neq n_i} = z_i - z_i^0 = \Delta z_i \quad (10.2.6)$$

Ἡ Δz_i παριστᾷ τὴν μεταβολὴν εἰς τὴν τιμὴν τῆς ιδιότητος Z κατὰ τὴν ἰσόθερμον καὶ ἰσοβαρῆ μεταφορὰν ἐνὸς γραμμομορίου τοῦ συστατικοῦ i ἀπὸ τῆς καθαρᾶς καταστάσεως εἰς διάλυμα δεδομένης συγκεντρώσεως καὶ ποσότητος τοιαύτης (θεωρητικῶς ἀπέριου), ὥστε ἡ προσθήκη εἰς τὸ διάλυμα ἐνὸς γραμμομορίου ἐκ τοῦ συστατικοῦ i νὰ μὴ μεταβάλη τὴν συγκέντρωσιν αὐτοῦ.

Πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἐν ἐκ τῶν συστατικῶν εἰς καθαρὰν κατάστασιν εὐρίσκεται εἰς διάφορον φυσικὴν κατάστασιν τῆς τοῦ διαλύματος (π.χ. εἰς αἴριον ἢ στερεὰν ἐν σχέσει πρὸς ὑγρὸν διάλυμα), ἡ Δz_i τοῦ συστατικοῦ τούτου δύναται νὰ ἀναλυθῇ εἰς δύο προσθετούς. Ἀ.χ. κατὰ τὴν διάλυσιν μιᾶς στερεᾶς οὐσίας εἰς ὑγρὸν διαλύτην δυνάμεθα νὰ γράψωμεν διὰ τὴν μερικὴν γραμμομοριακὴν ἐνθαλπίαν μίξεως :

$$\Delta h_i = h_i - h_i^{0S} = h_i - h_i^{0L} + h_i^{0L} - h_i^{0S} = \Delta h'_i + \Delta h_{if} \quad (10.2.7)$$

ὅπου οἱ δεῖκται S καὶ L , ἀναφέρονται εἰς στερεὰν καὶ ὑγρὰν κατάστασιν ἀντιστοίχως, καὶ Δh_{if} εἶναι ἡ θερμότης τήξεως τοῦ συστατικοῦ i εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ διαλύματος.

Προκειμένου περὶ φάσεως ἐκ δύο συστατικῶν καὶ εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ ἀπόλυτοι τιμαὶ τῆς θεωρουμένης ἐκτατικῆς ιδιότητος δύνανται νὰ μετρηθοῦν (ὡς ὁ ὄγκος, ἢ θερμοχωρητικότης κλπ.), ἡ μέση ὡς καὶ ἡ μερικὴ γραμμομοριακὴ ιδιότης μίξεως, δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν βάσει τῶν με-

θόδων τῶν ἐκτεθεισῶν εἰς τὴν παράγραφον (7.9), δηλαδὴ ἐκ τῶν μέσων καὶ φαινομένων γραμμομοριακῶν ἰδιοτήτων.

Προκειμένου περὶ ἰδιοτήτων τῶν ὁποίων μόνον διαφορὰς δυνάμεθα νὰ μετρήσωμεν, αἱ περιγραφεῖσαι εἰς τὴν παράγραφον (7.9) μέθοδοι δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν, τροποποιουμένων τῶν ἐξισώσεων (7.9.23) καὶ (7.9.24). Ἔστω, ὡς παράδειγμα, ὅτι ζητεῖται ὁ ὑπολογισμὸς τῶν Δh_1 καὶ Δh_2 εἰς δεδομένην συγκέντρωσιν (ὡς καὶ θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν) διαλύματος ἀποτελεσθέντος δι' ἀναμίξεως τῶν συστατικῶν αὐτοῦ 1 καὶ 2. Ἡ ποσότης ἢ ὁποία δύνатаι θερμομετρικῶς νὰ μετρηθῆ, εἶναι ἡ ἐκλυομένη θερμότης κατὰ τὴν ἀνάμειξιν τῶν συστατικῶν πρὸς σχηματισμὸν δεδομένης συγκεντρώσεως διαλύματος. Δεδομένου ὅτι ἡ ἀνάμιξις γίνεται ἰσοβαρῶς, τὸ δὲ παραγόμενον ἔργον εἶναι μόνον ἔργον ἐκτονώσεως, ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (3.6.6):

$$\Delta H_m = q \quad (10.2.8)$$

Δύνатаι ἄρα ἡ ΔH_m νὰ μετρηθῆ πειραματικῶς εἰς διαφόρους συγκεντρώσεις διαλύματος. Ἐξ αὐτῆς, διὰ διαιρέσεως διὰ τοῦ ὀλίκοῦ ἀριθμοῦ γραμμομοριῶν, ὑπολογίζεται ἡ μέση γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία (ἢ θερμότης) μίξεως $\Delta \bar{h}_m$.

Ἡ ἐξίσωσις (7.9.13), εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν, δύνатаι νὰ γραφῆ:

$$x_1 d\Delta h_1 + x_2 d\Delta h_2 = 0 \quad (10.2.9)$$

δοθέντος ὅτι $d(\Delta h_i) = d(h_i - h_i^0) = dh_i$ (h_i^0 σταθερὰ διὰ δεδομένην πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν). Ἐπομένως καὶ ἡ (7.9.14) γράφεται:

$$x_1 \frac{\partial \Delta h_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \Delta h_2}{\partial x_2} = 0 \quad (10.2.10)$$

Ἡ (4) διὰ τὴν $\Delta \bar{h}_m$ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν δύο συστατικῶν γράφεται:

$$\Delta \bar{h}_m = x_1 \Delta h_1 + x_2 \Delta h_2 \quad (10.2.11)$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς x_2 καὶ λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (10) δίδει τὴν:

$$\frac{\partial \Delta \bar{h}_m}{\partial x_2} = \Delta h_2 - \Delta h_1 \quad (10.2.12)$$

Ἐκ συνδυασμοῦ ταύτης πρὸς τὴν (11) λαμβάνομεν:

$$\Delta h_1 = \Delta H_m - x_2 \frac{\partial \Delta H_m}{\partial x_2}, \quad \Delta h_2 = \Delta H_m + x_1 \frac{\partial \Delta H_m}{\partial x_2} \quad (10.2.13)$$

Αί τελευταία δύο εξισώσεις είναι ακριβώς ανάλογοι προς τας (7.9.23-24) και δύνανται να χρησιμοποιηθοῦν δια τὸν γραφικὸν προσδιορισμὸν τῶν Δh_1 καὶ Δh_2 .

Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίστανται αἱ ΔH_m , Δh_1 καὶ Δh_2 συναρτήσῃ τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος x_2 . Ἡ καμπύλη δια τὴν ΔH_m προέκυψεν ἐκ θερ-

μιδομετρικῶν μετρήσεων. Αἱ Δh_1 καὶ Δh_2 προέκυψαν ἐκ τῆς καμπύλης ΔH_m , δια τῆς μεθόδου τῆς ἐφαπτομένης (§ 7.9). Καὶ αἱ τρεῖς καμπύλαι τέμνονται εἰς τὸ αὐτὸ σημεῖον. Τοῦτο εἶναι προφανές, δεδομένου ὅτι εἰς τὸ σημεῖον τομῆς τῶν καμπυλῶν Δh_1 καὶ Δh_2 ἔχομεν $\Delta h_1 = \Delta h_2$ καὶ ἐπομένως ἐφαρμογὴ τῆς (11) δίδει $\Delta h_1 = \Delta h_2 = \Delta H_m$.

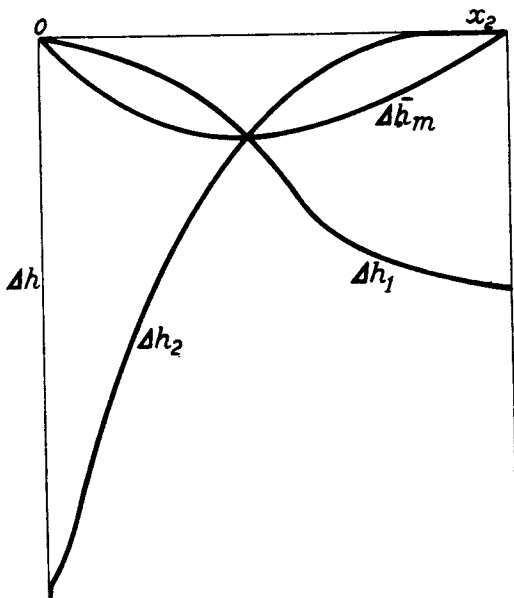
Συνήθως, ἀντὶ τῆς μέσης γραμμομοριακῆς θερμότητος μίξεως ἢ διαλύσεως (ὑπολογιζομένης δι' ἓν γραμμομόριον διαλύματος), χρησιμοποιεῖται ἡ *δλικὴ θερμότης διαλύσεως* ΔH_D , ὑπολογιζομένη δι' ἓν γραμμομόριον τῆς οὐσίας 2. Οὕτως ἔχομεν ἐκ τῆς (3), ἐφαρμοζομένης δια δύο συστατικά:

$$\Delta H_D = \frac{\Delta H_m}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} \Delta h_1 + \Delta h_2 \quad (10.2.14)$$

Αἱ ΔH_m καὶ ΔH_D συνδέονται ὡς ἀκολούθως: ἔχομεν $\frac{n_1}{n_2} = \frac{x_1}{x_2}$, συνεπῶς ἡ (14) γράφεται:

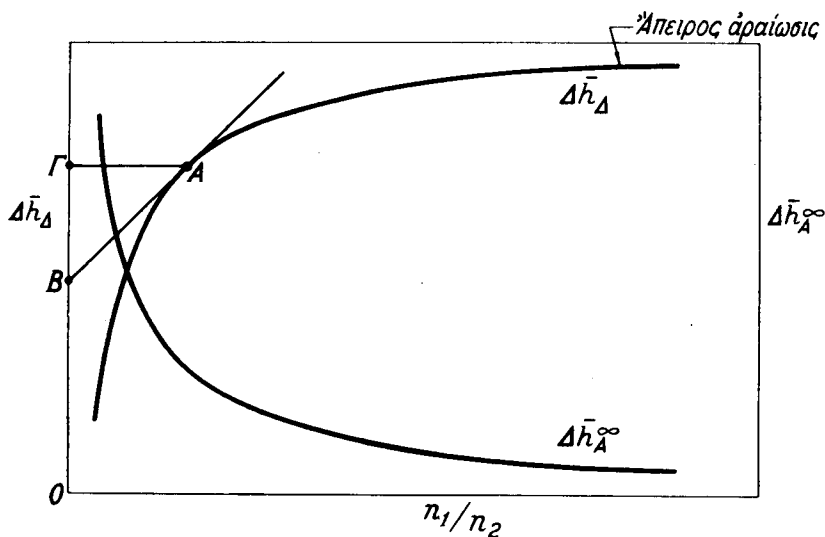
$$\Delta H_D = \frac{x_1}{x_2} \Delta h_1 + \Delta h_2 = \frac{x_1 \Delta h_1 + x_2 \Delta h_2}{x_2} = \frac{\Delta H_m}{x_2} \quad (10.2.15)$$

λαμβάνομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (11).



Σχῆμα 10.2.1. Μέση καὶ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ θερμότητες μίξεως, ὡς συναρτήσεις τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος x_2 .

Ἡ $\Delta\bar{h}_\Delta$ προσδιορίζεται πειραματικῶς ἐκ θερμοδομετρικῶν μετρήσεων. Ἐὰν τὰ ἀποτελέσματα αὐτῶν παρασταθοῦν εἰς διάγραμμα $\Delta\bar{h}_\Delta$, $\frac{n_1}{n_2}$ (ἢ $\frac{x_1}{x_2}$) (σχ. 2), δύνανται ἐκ τούτου νὰ προσδιορισθοῦν γραφικῶς αἱ Δh_1 καὶ Δh_2 , ἢ μὲν πρώτη ἐκ τῆς κλίσεως τῆς ἐφαπτομένης εἰς σημεῖον τῆς καμπύλης, ἢ δὲ δευτέρα ἐκ τῆς τεταγμένης ἐπὶ τὴν ἀρχὴν τῆς ἐφαπτομένης ταύτης.



Σχῆμα 10.2.2. Ὀλικὴ θερμότης διαλύσεως $\Delta\bar{h}_\Delta$ καὶ ὀλικὴ θερμότης ἀραιώσεως $\Delta\bar{h}_A^\infty$, ὡς συνάρτησις τοῦ λόγου n_1/n_2 .

Πράγματι, ἐκ τῆς παραγωγίσεως τῆς (14) ὡς πρὸς τὸν γραμμομοριακὸν λόγον n_1/n_2 , ἔχομεν :

$$\left(\frac{\partial \Delta\bar{h}_\Delta}{\partial \frac{n_1}{n_2}} \right)_{P, T} = \Delta h_1 + \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{\partial \Delta h_1}{\partial \frac{n_1}{n_2}} \right)_{P, T} + \left(\frac{\partial \Delta h_2}{\partial \frac{n_1}{n_2}} \right)_{P, T} \quad (10.2.16)$$

Τὸ ἄθροισμα τῶν δύο τελευταίων ὄρων τοῦ δευτέρου μέλους τῆς ἐξίσωσης αὐτῆς ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν. Τοῦτο δύναται νὰ δειχθῆ ἔὰν γράψωμεν

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{x_1}{1-x_1} \quad \text{καὶ ἔπομένως} \quad \frac{d\left(\frac{n_1}{n_2}\right)}{dx_1} = \frac{1}{(1-x_1)^2}. \quad \text{Ὅπως ἔχομεν :}$$

$$\frac{n_1}{n_2} \frac{\partial \Delta h_1}{\partial \frac{n_1}{n_2}} + \frac{\partial \Delta h_2}{\partial \frac{n_1}{n_2}} = (1 - x_1) \left(x_1 \frac{\partial \Delta h_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \Delta h_2}{\partial x_1} \right) = 0 \quad (10.2.17)$$

λαμβάνομένης υπ' ὄψιν τῆς (10). Συνεπῶς ή (16) γράφεται :

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{H}_\Delta}{\partial \frac{n_1}{n_2}} \right)_{P, T} = \Delta h_1 \quad (10.2.18)$$

Σημειωτέον, εἰς τὸ ὡς ἄνω ἀποτέλεσμα δυνάμεθα νὰ καταλήξωμεν λαμβάνοντες υπ' ὄψιν τὸ γεγονός ὅτι ή $\Delta \bar{H}_\Delta$ ὡς ἔντατικὴ ἰδιότης ἐξαρτᾶται, πέραν τῆς πίεσεως καὶ θερμοκρασίας, ἐκ μιᾶς ἔντατικῆς μεταβλητῆς. Λαμβάνοντες ὡς τοιαύτην τὴν $\frac{n_1}{n_2}$ παρατηροῦμεν ὅτι εἶναι ἀδιάφορον ἐὰν κατὰ τὴν παρασκευὴν τῶν διαλυμάτων ἐτηρήθῃ ὁ n_2 σταθερὸς καὶ μετεβάλλετο ἀπλῶς ὁ n_1 ἢ μετεβάλλοντο συγχρόνως ἀμφοτέρω. Δυνάμεθα ἐπομένως νὰ θεωρήσωμεν ὡς σταθερὸν τὸν ἀριθμὸν γραμμομορίων n_2 , ὅτε, λαμβανομένων υπ' ὄψιν τῶν (14) καὶ (6), ἔχομεν :

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{H}_\Delta}{\partial \frac{n_1}{n_2}} \right)_{P, T, n_2} = \left(\frac{\partial \frac{\Delta H_m}{n_2}}{\partial \frac{n_1}{n_2}} \right)_{P, T, n_2} = \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} = \Delta h_1$$

Εἰς τὸ σχῆμα (2) δίδεται γραφικῶς ή ἐξάρτησις τῆς $\Delta \bar{H}_\Delta$ ἀπὸ τὸν γραμμομοριακὸν λόγον $\frac{n_1}{n_2}$.

Ἐκ τοῦ σχήματος τούτου ἔχομεν $OB = OG - GB$. Ἀλλὰ $OG = \Delta \bar{H}_\Delta$ καὶ

$$GB = \frac{n_1}{n_2} \frac{\partial \Delta \bar{H}_\Delta}{\partial \frac{n_1}{n_2}} = \frac{n_1}{n_2} \Delta h_1 \quad (\text{ἔξις (18)}).$$

Ἐπομένως $OB = \Delta \bar{H}_\Delta - \frac{n_1}{n_2} \Delta h_1 = \Delta h_2$, λαμβανομένης υπ' ὄψιν τῆς (14).

Οὕτω δι' ἕκαστον σημεῖον τῆς καμπύλης $\Delta \bar{H}_\Delta = f \left(\frac{n_1}{n_2} \right)$ προσδιορίζονται συγχρόνως αἱ Δh_1 καὶ Δh_2 .

Θεωρήσωμεν διάλυμα ἐκ n_1 καὶ n_2 γραμμομορίων τῶν συστατικῶν C_1

και C_2 . Είς τὸ διάλυμα τοῦτο προσθέτομεν n'_1 γραμμομόρια ἐκ τοῦ συστατικοῦ C_1 . Ἔχομεν οὕτως ἐν φαινόμενον ἀραιώσεως δυνάμενον νὰ παρασταθῇ διὰ τῆς ἐξίσωσως :

$$n_1 C_1 \cdot n_2 C_2 + n'_1 C_1 = (n_1 + n'_1) C_1 \cdot n_2 C_2 \quad (10.2.19)$$

Ἡ ἐξίσωσις ἀραιώσεως δύναιται νὰ θεωρηθῇ ὅτι προκύπτει ὡς γραμμικὸς συνδυασμὸς δύο ἐξισώσεων διαλύσεως, τῶν :

$$(n_1 + n'_1) C_1 + n_2 C_2 = (n_1 + n'_1) C_1 \cdot n_2 C_2 \quad (10.2.20)$$

και
$$n_1 C_1 + n_2 C_2 = n_1 C_1 \cdot n_2 C_2 \quad (10.2.21)$$

Πράγματι, δι' ἀφαιρέσεως κατὰ μέλη τῶν (20) και (21), προκύπτει ἡ (19). Ἐπομένως διὰ τὴν διεργασίαν ἀραιώσεως (19) ἔχομεν :

$$\frac{\Delta H_A}{n_2} = \Delta H_A = [\Delta H_A]_{x_2'} - [\Delta H_A]_{x_2''} \quad (10.2.22)$$

ὅπου $[\Delta H_A]_{x_2'}$ και $[\Delta H_A]_{x_2''}$ εἶναι ἀντιστοιχῶς αἱ θερμότητες διαλύσεως εἰς τὰς συγκεντρώσεις x_2'' και x_2' . Ἡ ΔH_A ὀνομάζεται *ἐνδιάμεσος θερμότης ἀραιώσεως*, δηλαδὴ ἀπὸ δεδομένης ἀρχικῆς συγκεντρώσεως x_2' εἰς δεδομένην (πεπερασμένην) τελικὴν συγκέντρωσιν x_2'' . Κρατοῦντες σταθερὰν τὴν συγκέντρωσιν x_2' και μεταβάλλοντες τὰς x_2'' διὰ βαθμιαίας προσθήκης τοῦ συστατικοῦ C_1 και κατὰ συνέπειαν ἀραιώσεως τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος, ἔχομεν τὴν *ὀλικὴν θερμότητα ἀραιώσεως* τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος, ΔH_A^∞ , ἧτοι :

$$\Delta H_A^\infty = \lim_{x_2'' \rightarrow 0} \Delta H_A \quad (10.2.23)$$

Εἰς τὸ σχῆμα (2) παρίσταται ἡ ὀλικὴ θερμότης ἀραιώσεως, ὑπολογιζομένη δι' ἀφαιρέσεως ἐκ τῆς ὀλικῆς θερμότητος διαλύσεως δι' ἄπειρον ἀραιώσιν (ἀσυμπτωτικὴ τιμὴ τῆς καμπύλης ΔH_A) τῆς ἐκάστοτε τιμῆς τῆς θερμότητος διαλύσεως εἰς πεπερασμένην συγκέντρωσιν. Ὡς ἐκ τοῦ σχήματος (2) προκύπτει, ἡ ὀλικὴ θερμότης ἀραιώσεως τείνει πρὸς τὸ μηδὲν διὰ $x_2' \rightarrow 0$.

§ 10.3. Μίγματα ἀερίων

Ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν καθαρῶν ἀερίων, οὕτω και εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν μιγμάτων ἀερίων, ἡ γνῶσις τῆς καταστατικῆς ἐξίσωσεως ἀποτελεῖ τὴν ἀφετηρίαν διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν θερμοδυναμικῶν ἰδιοτήτων

του μίγματος. Είς μίγμα εκ c συστατικών ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας ίσούται προς $c + 1$ ($x_1, x_2, \dots, x_{c-1}, P, T$). Ούτως ο μέσος γραμμομοριακός όγκος του μίγματος, εκφραζόμενος ως συνάρτησις των ανεξαρτήτων τούτων μεταβλητών, δηλαδή υπό την μορφήν :

$$v = f(P, T, x_1, \dots, x_{c-1}) \quad (10.3.1)$$

άποτελεῖ την συνήθη καταστατικὴν ἐξίσωσιν του μίγματος.

Ἐκ του πειράματος ἀποδεικνύεται καὶ ἐκ τῆς στατιστικῆς θεωρίας ἐρμηνεύεται ὅτι, ὡς καὶ προκειμένου περι καθαρῶν αερίων, ἡ προσφορωτέρα μορφή τῆς ἐξισώσεως (1) εἶναι ἡ ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἀπόδοσις του γινομένου Pv ὑπὸ μορφήν δυναμοσειρᾶς ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ἢ τὸ ἀντίστροφον του μέσου γραμμομοριακοῦ ὄγκου.

Οὕτω, κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὴν (9.1.6), ἔχομεν διὰ μίγματα αερίων :

$$Pv = RT + B(T, x)P + C(T, x)P^2 + \dots \quad (10.3.2)$$

ὅπου οἱ συντελεσταὶ Virial B, C , κλπ. εἶναι συναρτήσεις τῆς θερμοκρασίας καὶ τῶν συγκεντρώσεων τῶν συστατικῶν. Ὡς πρὸς τὴν ἐξάρτησιν ἀπὸ τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα, ἐκ του πειράματος καὶ τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς προκύπτει ὅτι αὕτη, διὰ τὸν δεύτερον, τρίτον, \dots , νουστον συντελεστήν Virial, δύναται νὰ ἐκφρασθῆ ὡς πολυώνυμον δευτέρου, τρίτου, \dots , νουστοῦ βαθμοῦ ἀντιστοίχως.

Ἐπομένως, διὰ τοὺς συντελεστάς $B(T, x)$ καὶ $C(T, x)$, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$B(T, x) = \sum_{i, k=1}^c B_{ik}(T)x_i x_k \quad (10.3.3)$$

$$C(T, x) = \sum_{i, k, l=1}^c C_{ikl}(T)x_i x_k x_l \quad (10.3.4)$$

Ἰσχύει δὲ $B_{ik} = B_{ki}$ καὶ $C_{ikl} = C_{ilk} = C_{kli} = C_{kil} = C_{lik} = C_{lki}$. Ἀ.χ. διὰ τὴν περίπτωσιν μίγματος ἐκ δύο συστατικῶν ἢ (3) γράφεται :

$$B = B_{11}x_1^2 + 2B_{12}x_1x_2 + B_{22}x_2^2 \quad (10.3.5)$$

ὅπου B_{11} ὁ δεύτερος συντελεστής Virial του καθαροῦ αερίου συστατικοῦ 1, ($x_1 = 1, x_2 = 0$), B_{22} του συστατικοῦ 2 καὶ B_{12} συντελεστής χαρακτηριστικοῦ του μίγματος τῶν αερίων, εἶναι δὲ ἅπαντες συναρτήσεις τῆς θερμοκρασίας μόνον. Οὗτοι δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν θεωρητικῶς ἢ πειραμα-

τικῶς. Ἐφ' ὅσον ὑπάρχουν πειραματικὰ δεδομένα διὰ τὰ καθαρὰ συστατικὰ μόνον, δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι ἰσχύει :

$$B_{ik} = \frac{B_{ii} + B_{kk}}{2} \quad (10.3.6)$$

Καλυτέραν προσέγγισιν διὰ τὸν συντελεστὴν B_{ik} ἔχομεν χρησιμοποιοῦντες τὴν (9.1.22), ἣ ὁποία εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν γράφεται :

$$B_{ik} = b_{ik} - \frac{a_{ik}}{RT} \quad (10.3.7)$$

καὶ ὑποθέτοντες ὅτι ἰσχύουν αἱ σχέσεις :

$$b_{ik} = \frac{b_{ii} + b_{kk}}{2}, \quad a_{ik} = (a_{ii} a_{kk})^{1/2} \quad (10.3.8)$$

ὅπου a_{ii} καὶ b_{ii} αἱ σταθεραὶ van der Waals διὰ τὸ συστατικὸν i εἰς καθαρὰν κατάστασιν.

Ἡ μερική πίεσις P_i συστατικοῦ i εἰς μίγμα πραγματικῶν ἀερίων ὀρίζεται, συνήθως, διὰ τῆς ἐξισώσεως $P_i = P x_i$, ὅπου P ἡ ὀλική πίεσις τοῦ μίγματος καὶ x_i τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ συστατικοῦ i . Ἡ οὕτως ὀριζομένη ὡς μερική πίεσις εἶναι βεβαίως μέγεθος ἐμμέσως προσδιοριζόμενον, ἄνευ ὅμως φυσικῆς σημασίας εἰς τὴν περιοχὴν τῶν πραγματικῶν ἀερίων μιγμάτων. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον θὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν ὑπὸ τοῦ Gibbs εἰσαχθεῖσαν ἔννοιαν τῆς μερικῆς πίεσεως, ὀρίζοντες ὡς μερικὴν πίεσιν P_i συστατικοῦ i εἰς ἀέριον μίγμα τὴν πίεσιν τὴν ἀσκουμένην ὑπὸ τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ i εὑρισκομένου ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς τὸ ἀέριον μίγμα μέσφωδιαχωρίσματος ἡμιπερατοῦ μόνον ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν i . Ἡ κατὰ τὰ ἀνωτέρω μερική πίεσις εἶναι, κατ' ἀρχήν, πειραματικῶς μετρήσιμος.

Ἐὰν εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν χαρακτηρίσωμεν μὲ α τὴν φάσιν τοῦ μίγματος καὶ μὲ β τὴν φάσιν τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ, αἱ συνθήκαι ἰσορροπίας ἀπαιτοῦν (ἐξισώσεις 7.6.29 - 28) :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i, \quad T^\alpha = T^\beta = T \quad (10.3.9)$$

Ἐπομένως P_i εἶναι ἡ πίεσις τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ, τὴν ὁποίαν τοῦτο θὰ ἴσκει, ἐὰν τὸ χημικὸν δυναμικὸν του εἶχε τὴν αὐτὴν τιμὴν πρὸς ἐκείνην, τὴν ὁποίαν τοῦτο ἔχει εἰς τὸ συγκεκριμένον μίγμα.

Τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ συστατικοῦ i εἰς τὴν (καθαρὰν) φάσιν β δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (9.6.14), ἥτοι :

$$\mu_i = \mu_i^+(T) + RT \ln f_i^0 \quad (10.3.10)$$

ὅπου ὁ δείκτης 0 προσετέθη πρὸς διάκρισιν τῆς πτητικότητος τοῦ αερίου εἰς καθαρὰν κατάστασιν ἀπὸ αὐτὴν εἰς τὸ μίγμα (f_i).

Διὰ τὴν πτητικότητα τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ i ἰσχύουν αἱ ἐξισώσεις (9.6.12) καὶ (9.6.13), ἥτοι :

$$f_i^0(T, P_i) = P_i \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^{P_i} \left(v_i^0 - \frac{RT}{P'} \right) dP' \right] \quad (10.3.11)$$

καὶ

$$\lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{f_i^0}{P_i} \rightarrow 1 \quad (10.3.12)$$

ὅπου $v_i^0(P')$ εἶναι ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ εἰς θερμοκρασίαν T καὶ πίεσιν P' (ὁ τόνος εἰς τὸ P ὑποδηλοῖ ὅτι ἡ πίεσις εἰς τὸ ὀλοκλήρωμα εἶναι ἡ ἀνεξάρτητος μεταβλητὴ, ἐνῶ ἡ θερμοκρασία κατὰ τὴν ὀλοκλήρωσιν λαμβάνεται ὡς σταθερά).

Ὅριζομεν τὴν πτητικότητα f_i τοῦ συστατικοῦ i εἰς τὸ μίγμα διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i = \mu_i^+(T) + RT \ln f_i \quad (i = 1, \dots, c) \quad (10.3.13)$$

Ἐπομένως ἰσχύουν αἱ ἐξισώσεις :

$$f_i = f_i^0 = P_i \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^{P_i} \left(v_i^0 - \frac{RT}{P'} \right) dP' \right] \quad (10.3.14)$$

καὶ

$$\lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{f_i}{P_i} = 1 \quad (10.3.15)$$

Αἱ ἐξισώσεις (13) καὶ (14) παρέχουν τὴν τιμὴν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ καὶ τῆς πτητικότητος συναρτήσεσι τῶν P_i , T καὶ $v_i^0(P_i, T)$. Ἄλλὰ ἡ πειραματικὴ μέτρησις τῆς P_i , ὡς αὕτη ὄρισθη, ἀπαιτεῖ τὴν ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας, μέσῳ ἡμιπερατοῦ διαχωρίσματος, μεταξὺ τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ i καὶ τοῦ αὐτοῦ συστατικοῦ εἰς τὸ μίγμα, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον πειραματικῶς εἶναι δυσχερές, ἀν ὄχι ἀδύνατον. Τὰ πειραματικῶς μετρήσιμα μεγέθη

είναι ή όλική πίεσις P του μίγματος, ή θερμοκρασία, τὰ γραμμομοριακά κλάσματα x_i , και ή μερικὸς γραμμομοριακὸς ὄγκος v_i ($x_1, \dots, x_{c-1}, P, T$). Ἐπομένως πρέπει νὰ ἐκφράσωμεν τὸ χημικὸν δυναμικὸν και τὴν πτητικότητα f_i ὡς συνάρτησιν τῶν μεγεθῶν τούτων.

Χρησιμοποιοῦντες τὰς ἐξισώσεις (10.1.2) και (13) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = v_i = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} \quad (10.3.16)$$

Ὁ δείκτης x_i ὑποδηλοῖ ὅτι τὰ γραμμομοριακά κλάσματα ὄλων τῶν συστατικῶν παραμένουν σταθερά. Τοῦτο σημαίνει, εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν, ὅτι ή παραγωγίσις γίνεται ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν και σύνθεσιν. Ἄλλά :

$$\frac{RT}{P} = RT \left[\frac{\partial \ln(Px_i)}{\partial P} \right]_{T, x_i} \quad (10.3.17)$$

Ἀφαιροῦντες τὴν ἐξίσωσιν (17) ἀπὸ τὴν (16) ἔχομεν :

$$RT \left[\frac{\partial \ln(f_i / Px_i)}{\partial P} \right]_{T, x_i} = v_i - \frac{RT}{P} \quad (10.3.18)$$

Ὁλοκλήρωσις τῆς (18), ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν και σύνθεσιν, δίδει τὴν ἐξίσωσιν :

$$\ln \frac{f_i}{Px_i} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P'} \right) dP' + \lim_{P \rightarrow 0} \ln \frac{f_i}{Px_i} \quad (10.3.19)$$

Εἶναι ὁμως προφανὲς ὅτι διὰ νὰ εἶναι δυνατὴ ή ὀλοκλήρωσις τῆς (18) πρέπει νὰ ἐξετασθῇ : α) ἐὰν τὸ ὀλοκλήρωμα εἰς τὴν (19) συγκλίνη διὰ $P \rightarrow 0$ και β) ἐὰν τὸ ὄριον $\lim_{P \rightarrow 0} \ln \frac{f_i}{Px_i}$ εἶναι πεπερασμένον.

Ὡς ἐκ τῆς καταστατικῆς ἐξισώσεως (2) προκύπτει, ἰσχύει :

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = RT \quad (10.3.20)$$

Ἄλλὰ $v = \frac{V}{\sum n_i}$ και ἐπομένως $\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = RT \sum_1^c n_i$. Μερικὴ παραγωγήσις τῆς τελευταίας ἐξισώσεως ὡς πρὸς n_i δίδει :

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv_i) = RT \quad (10.3.21)$$

Ἡ ἔξισσις (21) ἀποδεικνύει ὅτι τὸ ὄλοκλήρωμα εἰς τὴν (19) συγκλίνει διὰ $P \rightarrow 0$, μὲ ὄριον συγκλίσεως τὸ μηδέν.

Ἡ ἀπάντησις εἰς τὴν δευτέραν προϋπόθεσιν δὲν εἶναι δυνατὴ ἄνευ προσθέτου ἐμπειρικοῦ νόμου. Τοιοῦτος νόμος, γνωστὸς ὡς *νόμος Gibbs - Dalton*, περιέχεται εἰς τὴν ἔξισσιν :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{P_i}{P x_i} = 1 \quad (10.3.22)$$

Ἐπομένως διὰ $P \rightarrow 0$ ἡ μερική πίεσις P_i τοῦ συστατικοῦ i , ὡς αὕτη ὁρίζεται κατὰ τὸν Gibbs, ἰσοῦται πρὸς τὸ γινόμενον $P x_i$. Ἡ ἔξισσις (22) προκύπτει ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Dalton καὶ τῆς ἐμπειρικῆς διαπιστώσεως ὅτι τὰ πραγματικὰ ἀέρια μίγματα συμπεριφέρονται ὡς ἰδανικὰ διὰ $P \rightarrow 0$.

Ὁ νόμος Dalton ὁρίζει ὅτι εἰς ἰδανικὸν ἀέριον μίγμα ἰσχύει ἡ προσθετικότητα τῶν μερικῶν πιέσεων τῶν συστατικῶν του, ἔαν ὡς μερικὴν πίεσιν συστατικοῦ τινος ὀρίσωμεν τὴν πίεσιν, τὴν ὁποίαν θὰ ἤσκει τὸ συστατικὸν τοῦτο εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑπολοίπων συστατικῶν ἐμηδενίζετο, ἢ δὲ θερμοκρασία καὶ ὁ ὄγκος παρέμενον σταθερά. Ἐκφράζεται δὲ ὁ νόμος οὗτος διὰ τῶν ἔξιώσεων :

$$P = \sum_1^c P_i \quad (10.3.23)$$

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (10.3.24)$$

Πράγματι, εἰσάγοντες τὴν (24) εἰς τὴν (23) καὶ διαιροῦντες διὰ τῆς προκυπτούσης ἔξιώσεως τὴν (24), λαμβάνομεν :

$$P_i = P x_i \quad \text{ἰδανικὸν μίγμα} \quad (10.3.25)$$

Ἡ ἔξισσις (22) ὑπονοεῖ ὅτι ἡ μερική πίεσις P_i τείνει πρὸς τὸ μηδέν, ὅταν ἡ ὀλικὴ πίεσις P , ὑπὸ σταθερὰν σύνθεσιν, τείνη πρὸς τὸ μηδέν. Ἐπομένως τὰ ὄρια εἰς τὰς ἔξιώσεις (12) καὶ (15) δύνανται νὰ ληφθοῦν διὰ $P \rightarrow 0$.

Ἐκ τῶν ἔξιώσεων (15) καὶ (22) δυνάμεθα συνεπῶς νὰ γράψωμεν :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{P_i}{P x_i} = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P_i} = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{P_i f_i}{P_i P x_i} = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P x_i} = 1 \quad (10.3.26)$$

Ἐπομένως $\lim_{P \rightarrow 0} \ln \frac{f_i}{P x_i} = 0$ καὶ ἡ ἔξισσις (19) γράφεται :

$$f_i = P x_i \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P'} \right) dP' \right] \quad (10.3.27)$$

Ἐπετεύχθη οὕτω νὰ ἐκφρασθῇ ἡ πτητικότης f_i τοῦ συστατικοῦ i εἰς τὸ μῖγμα, ὡς συνάρτησις πειραματικῶς μετρησίμων μεγεθῶν.

Ἐισαγωγή τῆς (27) εἰς τὴν (13) δίδει :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^+(T) + RT \ln(P x_i) + \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P'} \right) dP' \quad (10.3.28)$$

καὶ ἐντεῦθεν :

$$\mu_i^+(T) = \lim_{P \rightarrow 0} [\mu_i - RT \ln(P x_i)] \quad (10.3.29)$$

τοῦ ὀρίου λαμβανομένου ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ σύνθεσιν.

Ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (29), ἐν συνδυασμῶ πρὸς τὴν (22), ἡ σταθερὰ ὀλοκληρώσεως $\mu_i^+(T)$ εἶναι ἡ αὐτὴ πρὸς τὴν ὀριζομένην διὰ τῆς ἐξισώσεως (9.6.9) εἰς τὴν περίπτωσιν καθαροῦ ἀερίου. Τοῦτο, ἄλλωστε, προκύπτει καὶ ἐκ τῆς (10), ἡ ὁποία ἐχρησιμοποιήθη ὡς ἀφετηρία τῆς παρουσίης ἐπεξεργασίας.

Διὰ $P \rightarrow 0$, ἦτοι διὰ κατάστασιν ἀντιστοιχοῦσαν πρὸς τοιαύτην τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου μίγματος, διὰ τὴν ὁποίαν ἰσχύει ἡ (21), ἡ ἐξίσωσις (28) ἀνάγεται εἰς τὴν :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^+(T) + RT \ln(P x_i) \quad (10.3.30)$$

Πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς πτητικότητος καὶ τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ, διὰ τῶν ἐξισώσεων (27) καὶ (28), πρέπει νὰ γνωρίζωμεν τὴν ἐξάρτησιν τοῦ μερικοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος ἀπὸ τὴν πίεσιν, τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν σύνθεσιν τοῦ μίγματος. Κατ' ἀρχὴν τοῦτο δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ ἐκ τῆς καταστατικῆς ἐξισώσεως (2), ἐὰν οἱ συντελεσταὶ Virial εἶναι γνωστοὶ ὡς συναρτήσεις τῆς συνθέσεως διὰ δεδομένην θερμοκρασίαν, τῇ βοηθείᾳ τῆς ἐξισώσεως (7.9.20), ἡ ὁποία διὰ τὴν προκειμένην περίπτωσιν γράφεται :

$$v_c = v - \sum_1^{c-1} x_i \frac{\partial v}{\partial x_i} \quad (10.3.31)$$

Θὰ περιορισθῶμεν εἰς μίγματα ἀερίων ἐκ δύο συστατικῶν καὶ εἰς περιοχὴν χαμηλῶν πιέσεων, (ἐλαφρῶς μὴ ἰδανικὰ μίγματα), θὰ χρησιμοποιήσω-