

$$\mu_i^E = \mu_i - [\mu_i^0(P, T) + RT \ln x_i], \quad (i = 1, \dots, c) \quad (10.7.1)$$

Ο συντελεστής ενεργότητας, γ_i , συστατικού i ορίζεται επί τη βάσει του προσθέτου χημικού δυναμικού δια της εξίσωσης:

$$\gamma_i = e^{\mu_i^E/RT} = \frac{1}{x_i} \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}\right) \quad (10.7.2)$$

Η τελευταία αυτή εξίσωση δύναται να γραφῆ και ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (10.7.3)$$

Τέλος ἡ ενεργότης a_i ορίζεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (10.7.4)$$

Βάσει τῆς τελευταίας ἡ εξίσωση (3) γράφεται:

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) + RT \ln a_i \quad (10.7.5)$$

Εἰς τὰς ὡς ἄνω εξισώσεις ἡ συνάρτησις $\mu_i^0(P, T)$ παριστᾷ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ συστατικοῦ i εἰς καθαρὰν κατάστασιν καὶ ὑπὸ πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν τὰς τοῦ διαλύματος. Εἶναι ἐπομένως προφανὲς ὅτι διὰ τοὺς συντελεστὰς ενεργότητος καὶ τὰς ενεργότητας τῶν συστατικῶν ἰσχύουν αἱ πρόσθετοι συνθῆκαι:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (i = 1, \dots, c) \quad (10.7.6)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} a_i = x_i \quad (i = 1, \dots, c) \quad (10.7.7)$$

Διὰ τῶν εξισώσεων (3) καὶ (6) ἀφ' ἑνὸς καὶ (4) καὶ (7) ἀφ' ἑτέρου ὁρίζονται πλήρως οἱ συντελεσταὶ ενεργότητος καὶ αἱ ενεργότητες τῶν συστατικῶν πραγματικοῦ διαλύματος.

Εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν, εἰς τὴν ὁποίαν ὡς κατάστασις συγκρίσεως τοῦ πραγματικοῦ διαλύματος λαμβάνεται ἡ ὑποθετικὴ κατάσταση τοῦ ἰδανικοῦ ἀραιοῦ διαλύματος, διὰ τὸν ὁρισμὸν τοῦ προσθέτου χημικοῦ δυναμικοῦ, τοῦ συντελεστοῦ ενεργότητος καὶ τῆς ενεργότητος χρησιμοποιεῖται ἀντὶ τῆς εξίσωσης (10.5.2) ἡ εξίσωσις (10.6.1) διαφοροποιουμένη ὁμως εἰς τὴν (10.5.2) προκειμένου διὰ τὸ συστατικὸν 1, τὸν διαλύτην, καὶ εἰς τὴν (10.6.3) διὰ τὰ ἐν διαλύσει συστατικά, (2, ..., c). Ὡς ἐκ τούτου διὰ τὸν διαλύτην οἱ ὁρισμοὶ τῶν μ_1^E , γ_1 καὶ a_1 συμπίπτουν μὲ τοὺς δοθέντας διὰ

των ξησιώσεων (1), (2) ή (3) και (4), ως και των προσθέτων συνθηκών (6-7).

Διὰ τὰ ἐν διαλύσει ὁμως συστατικὰ ἔχομεν, ἀντὶ τῶν (1-7), τὰς ἀκολούθους ξησιώσεις :

$$\mu_i^{R*} = \mu_i - [\mu_i^* (P, T) + RT \ln x_i] \quad (10.7.8)$$

$$\gamma_i^* = \frac{1}{x_i} \exp \left[\frac{\mu_i - \mu_i^*}{RT} \right] \quad (10.7.9)$$

$$\mu_i = \mu_i^* (P, T) + RT \ln (\gamma_i^* x_i) \quad (10.7.10)$$

$$a_i^* = \gamma_i^* x_i \quad (i = 2, \dots, c) \quad (10.7.11)$$

$$\mu_i = \mu_i^* (P, T) + RT \ln a_i^* \quad (10.7.12)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i^* = 1 \quad (10.7.13)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} a_i^* = x_i \quad (10.7.14)$$

Ἐπενθυμίζομεν ὅτι ἡ συνάρτησις $\mu_i^* (P, T)$ δὲν ἰσοῦται πρὸς τὸ χημικὸν δυναμικὸν τῶν συστατικῶν 2, . . . , c, ἀλλ' ὀρίζεται διὰ τῶν ξησιώσεων (10.6.3-4), ἀναφέρεται δηλαδὴ εἰς τὰς οὕτως ὀνομασθείσας ἀπείρως ἀραιὰς καταστάσεις.

Συνοψίζοντες τὰς δύο περιπτώσεις ἔχομεν:

Περίπτωσης α (σύστημα ἀναφορᾶς ἰδανικῶν)

$$\left. \begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0 (P, T) + RT \ln (\gamma_i x_i) \\ \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i &= 1 \end{aligned} \right\} (i = 1, \dots, c) \quad (10.7.15)$$

Περίπτωσης β (σύστημα ἀναφορᾶς ἰδανικῶν ἀραιῶν)

$$\mu_1 = \mu_1^0 (P, T) + RT \ln (\gamma_1 x_1) \quad (10.7.16)$$

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_1 = 1$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^* (P, T) + RT \ln (\gamma_i^* x_i) \\ \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i^* &= 1 \\ \mu_i^* &= \lim_{x_i \rightarrow 1} (\mu_i - RT \ln x_i) \end{aligned} \right\} (i = 2, \dots, c) \quad (10.7.17)$$

Οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος γ_i^* , ὀριζόμενοι διὰ τῶν ξησιώσεων (17), ὀνομά-

ζονται *δρθολογικολ συντελεσται ένεργότjης*, εις άντιδιαστολήν πρòς τούς γ_i , τούς όριζομένους διὰ τών έξισώσεων (15).

‘Η σχέσις μεταξύ τών γ_i και γ_i^* , ώς προκύπτει εκ τjης συγκρίσεως τών έξισώσεων (15) και (17), δίδεται ύπό τjης έξισώσεως :

$$\gamma_i^* = \gamma_i \exp\left(\frac{\mu_i^0 - \mu_i^*}{RT}\right) \quad (i = 2, \dots, c) \quad (10.7.18)$$

Εις τήν περιοχήν τών διαλυμάτων, και ιδιαιτέρως τών άραιών, χρησιμοποιείται εύρύτατα πρòς άπόδοσιν τjης συνθέσεως τών εν διαλύσει συστατικών, άντι τοϋ γραμμομοριακού κλάσματος, ή κατὰ βάρος γραμμομοριακή συγκέντρωσις, m_i , και ή κατ’ όγκον γραμμομοριακή συγκέντρωσις, c_i . ‘Ο μετασχηματισμός τών μέγρι τοϋδε έξισώσεων εκ τjης κλίμακος x_i εις τήν κλίμακα m_i έχει ώς άκολούθως: είσαγωγή τjης έξισώσεως μετασχηματισμοϋ τjης x_i εις m_i (§ 7.10) εις τήν έξίσωσιν (17) δίδει :

$$\mu_i = \mu_i^*(P, T) + RT \ln \left[\frac{\gamma_i^* m_i}{\frac{1000}{M_1} + \sum_2^c m_i} \right] \quad (10.7.19)$$

Προσθέτοντες και αφαιρουντες άπό τò δεϋτερον μέλος τjης έξισώσεως αύτjης τόν όρον $RT \ln \frac{M_1}{1000}$, λαμβάνομεν :

$$\mu_i = \mu_{i(m)}^*(P, T) + RT \ln(\gamma_{i(m)}^* m_i) \quad (i = 2, \dots, c) \quad (10.7.20)$$

$$\text{όπου} \quad \mu_{i(m)}^* = \mu_i^* + RT \ln \frac{M_1}{1000} \quad (10.7.21)$$

$$\text{και} \quad \gamma_{i(m)}^* = \frac{\gamma_i^*}{1 + \frac{M_1}{1000} \sum_2^c m_i} \quad (10.7.22)$$

‘Εκ τjης έξισώσεως (21) και τjης τρίτης τών έξισώσεων (17) έχομεν :

$$\mu_{i(m)}^* = RT \ln \frac{M_1}{1000} + \lim_{x_1 \rightarrow 1} (\mu_i - RT \ln x_i) = \lim_{x_1 \rightarrow 1} (\mu_i - RT \ln m_i) \quad (10.7.23)$$

δεδομένου ότι διὰ $x_1 \rightarrow 1$, $x_i = \frac{M_1}{1000} m_i$ (§ 7.10)

‘Ομοίως εκ τjης έξισώσεως (22) και τjης δευτέρας τών έξισώσεων (17) λαμβάνομεν :

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_i^*(m) = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_i^* = 1 \quad (i = 2, \dots, c) \quad (10.7.24)$$

καθόσον :

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \sum_2^c m_i = 0$$

Ἡ εἰσαγωγή τῆς κλίμακος c_i γίνεται κατ' ἀνάλογον τρόπον. Οὕτως ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τῆς ἐξισώσεως (17) καὶ τῆς ἐξισώσεως μετασχηματισμοῦ τῆς x_i εἰς c_i (§ 7.10) λαμβάνομεν :

$$\mu_i = \mu_i^*(P, T) + RT \ln \left[\frac{\gamma_i^* M_1 c_i}{1000 \rho + \sum_2^c (M_1 - M_i) c_i} \right] \quad (10.7.25)$$

Προσθέτοντες καὶ ἀφαιροῦντες ἐκ τοῦ δευτέρου μέλους τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς τὸν ὅρον $\ln \frac{M_1}{1000 \rho_1}$ (ρ_1 , ἡ πυκνότης τοῦ διαλύτου) ἔχομεν :

$$\mu_i = \mu_{i(c)}^*(P, T) + RT \ln (\gamma_{i(c)}^* c_i) \quad (10.7.26)$$

ὅπου :

$$\mu_{i(c)}^* = \mu_i^* + RT \ln \frac{M_1}{1000 \rho_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 1} (\mu_i - RT \ln c_i) \quad (i = 2, \dots, c) \quad (10.7.27)$$

καὶ

$$\gamma_{i(c)}^* = \frac{\rho_1}{\rho + 0.001 \sum_2^c (M_1 - M_i) c_i} \gamma_i^* \quad (10.7.28)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (28) λαμβάνομεν :

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_{i(c)}^* = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_i^* = 1 \quad (i = 2, \dots, c) \quad (10.7.29)$$

δεδομένου ὅτι $\lim_{x_1 \rightarrow 1} \sum_2^c (M_1 - M_i) c_i = 0$ καὶ $\lim_{x_1 \rightarrow 1} \rho = \rho_1$.

Οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος $\gamma_{i(m)}^*$ καὶ $\gamma_{i(c)}^*$, ὁρισθέντες μὲ βάσιν τὰς κλίμακας m_i καὶ c_i ἀντιστοίχως, ὀνομάζονται *πρακτικοὶ συντελεσταὶ ἐνεργότητος*, χρησιμοποιοῦνται δὲ ἰδιαίτερος εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων ἤλεκτρολυτῶν.

Ὁρισμένα παρατηρήσεις ἀφορῶσαι εἰς τὴν χρησιμοποίησιν τῶν κλιμάκων m_i καὶ c_i , ὡς καὶ τῶν ἀντιστοίχων πρακτικῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος, εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν τῶν διαλυμάτων, δὲν εἶναι ἴσως ἄσκοποι.

α) Ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῶν ὀρθολογικῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος, γ_i^* , καὶ τῶν πρακτικῶν $\gamma_{i(m)}^*$ καὶ $\gamma_{i(c)}^*$, ὀφείλεται εἰς τὴν μὴ γραμμικὴν

εξάρτησιν μεταξύ τῶν κλιμάκων x_1 ἀφ' ἑνὸς καὶ m_1 ἢ c_1 ἀφ' ἑτέρου. Ἄπαντες οἱ ἐν λόγῳ συντελεσται τείνουσιν πρὸς τὴν μονάδα διὰ $x_1 \rightarrow 1$. Ἐὰν ἡ περιοχὴ συνθέσεως διὰ τὴν ὁποίαν τὸ διάλυμα δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἰδανικόν, διὰ τὴν ὁποίαν δηλαδὴ ἰσχύει $\gamma_1^* = 1$, εἶναι ἀρκούντως μεγάλη, οἱ πρακτικοὶ συντελεσται, ὡς προκύπτει ἐκ τῶν ἐξισώσεων (22) καὶ (28), εἶναι

$$\text{διάφοροι τῆς μονάδος, δοθέντος ὅτι ὁ συντελεστής} \left(\frac{1}{1 + \frac{M_1}{1000} \sum_2 m_i} \right)$$

εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν, ὡς καὶ ὁ ἀνάλογος εἰς τὴν ἐξίσωσιν (28) ἐξακολουθοῦν νὰ εἶναι διάφοροι τῆς μονάδος. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν οἱ πρακτικοὶ συντελεσται ενεργότητος δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθοῦν πρὸς χαρακτηρισμὸν ἑνὸς διαλύματος ὡς ἰδανικοῦ ἀραιοῦ ἢ μῆ, ἐκφράζουσιν δὲ μᾶλλον τὴν ἀπόκλισιν ἐκ τῆς γραμμικότητος μεταξύ τῶν κλιμάκων συνθέσεως, παρὰ ἀπόκλισιν ἐκ τῆς ἰδανικότητος τοῦ διαλύματος.

Ἴσως γεννηθῇ εὐλόγως τὸ ἐρώτημα, διατί διὰ τὸν ὄρισμὸν ἑνὸς διαλύματος ὡς ἰδανικοῦ δὲν χρησιμοποιεῖται ἡ κλίμαξ συνθέσεως c_1 ἢ ἑτέρα κλίμαξ, καὶ ἐπομένως ἀντὶ τῆς ἐξισώσεως (10.5.2), διὰ τὸν ὄρισμὸν, ἡ ἐξίσωσις :

$$m_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i \quad (10.7.30)$$

Ἐὰν ἡ ὡς ἄνω ἐξίσωσις ἐχρησιμοποιεῖτο πρὸς ὄρισμὸν ἑνὸς διαλύματος, θὰ προέκυπτον ἀντίστοιχοι δυσχέρειαὶ κατὰ τὴν μετάβασιν ἐκ τῆς κλίμακος c_1 εἰς ἑτέραν κλίμακα μὴ συνδεομένην δια γραμμικῆς μετ' αὐτῆς σχέσεως. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει τίθεται τὸ πρόβλημα, ἐὰν διὰ τὸν ὄρισμὸν ἑνὸς διαλύματος ὡς ἰδανικοῦ ὑπάρχουν λόγοι προτιμήσεως τῆς ἐξισώσεως (10.5.2) ἢ τῆς (30) ἢ ἑτέρας ἀναλόγου ὡς πρὸς ἄλλην κλίμακα συνθέσεως. Ἀπὸ καθαρῶς ἐμπειρικῆς πλευρᾶς, ὡς ἐλέχθη εἰς τὴν παράγραφον (10.5), τὴν ἐξίσωσιν (10.5.2) ἀκολουθοῦν διαλύματα ἰσοτόπων, δηλαδὴ διαλύματα ἐξόχως ὁμοίων οὐσιῶν, διὰ τὰ ὁποῖα ἐπομένως πρέπει νὰ ἀναμένεται ὅτι, ἔστω καὶ κατὰ προσέγγισιν, θὰ συμπεριφέρονται ὡς ἰδανικά. Πέραν τούτου τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα, πρέπει νὰ θεωρηθῇ ὡς ἡ πλέον φυσικὴ μεταβλητὴ συνθέσεως, ὡς ἐκφράζον, κατὰ συμμετρικὸν τρόπον, τὴν συμβολὴν εἰς γραμμομόρια (καὶ ἐπομένως εἰς μόρια) ἀπάντων τῶν συστατικῶν εἰς τὸ διάλυμα.

β) Ἡ κλίμαξ συνθέσεως c_1 , ἀποτελοῦσα εἰς τὴν περιοχὴν τῆς ἀναλυτικῆς χημείας τὴν πλέον συνήθη κλίμακα, δημιουργεῖ ὠρισμένας δυσχερείας ὡς μεταβλητὴ συνθέσεως εἰς τὴν μελέτην τῶν θερμοδυναμικῶν ἰδιοτήτων διαλυμάτων. Ἐφ' ὅσον ἐνδιαφερόμεθα διὰ τὰς ιδιότητες τῶν διαλυμάτων εἰς μίαν καὶ μόνην θερμοκρασίαν, ἡ χρησιμοποίησις τῆς κλίμακος αὐτῆς εἶναι ἄνευ ἀντιρρήσεων ἀποδεκτὴ. Εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν ὁμως ἐνδιαφερόμεθα διὰ τὴν ἐξάρτησιν τῶν ἰδιοτήτων ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, διὰ τοῦτο

ἄλλωστε ὡς πλέον κατάλληλοι ἐντατικάι ἀνεξάρτητοι μεταβληταί, πέραν τῶν μεταβλητῶν συνθέσεως, ἐκλέγονται αἱ T καὶ P . Ἀλλὰ ἡ $c_i = \frac{n_i}{V}$ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς παραγώγου :

$$\frac{\partial c_i}{\partial T} = -\alpha c_i \quad (10.7.31)$$

ὅπου α ὁ συντελεστὴς θερμοκῆς διαστολῆς τοῦ διαλύματος. Συνεπῶς ἐὰν ἐκτὸς τῶν T καὶ P χρησιμοποιηθῇ ἡ c_i ὡς μεταβλητή, αὕτη δὲν εἶναι ἀνεξάρτητος.

§ 10.8. Ὄσμωτικοὶ συντελεσταὶ διαλύτου

Ἐὸ ὀρθολογικὸς ὀσμωτικὸς συντελεστὴς g διαλύτου 1 ὀρίζεται διὰ τῆς ἐξίσωσως :

$$\mu_1 = \mu_1^0(P, T) + RTg \ln x_1 \quad (10.8.1)$$

Ἐπειδὴ ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1) λαμβάνεται ἡ τοῦ διαλύτου εἰς καθαρὰν κατάστασιν ἰσχύει :

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} g = 1 \quad (10.8.2)$$

Σύγκρισις τῆς ἐξίσωσως (1) πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (10.7.3), ἀναφερομένην εἰς τὸ συστατικὸν 1, δίδει διὰ τὴν ἐξάρτησιν τοῦ ὀσμωτικοῦ συντελεστοῦ g ἀπὸ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος γ_1 τὴν ἐξίσωσιν :

$$g - 1 = \frac{\ln \gamma_1}{\ln x_1} \quad (10.8.3)$$

Ἡ ποσότης $g-1$ ἀποτελεῖ τὸ μέτρον τῆς ἀποκλίσεως διαλύματος ἀπὸ τῆς ἰδανικῆς συμπεριφορᾶς. Ὁ ὀσμωτικὸς συντελεστὴς ἀποτελεῖ εὐαίσθητον μέσον ἀπὸ πλευρᾶς διαλύτου διὰ τὴν ἐξακρίβωσιν τῆς μὴ ἰδανικότητος διαλύματος. Οὕτως, εἰς ἀρκούντως ἀραιὰν περιοχὴν, ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ διαλύτου (ὄχι ὅμως καὶ τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας) δυνατὸν νὰ εὐρίσκειται τόσον ἐγγὺς τῆς μονάδος, ὥστε τὸ διάλυμα νὰ δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἰδανικὸν ἀραιόν, ὁ ὀσμωτικὸς ὅμως συντελεστὴς διαφέρει σημαντικῶς τῆς μονάδος, ἀποδεικνύων οὕτως ὅτι τὸ διάλυμα δὲν εἶναι ἰδανικὸν ἀραιόν.

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι διὰ τῆς ἐξίσωσως (1) μεταβάσις ἐκ τοῦ ἰδανικοῦ εἰς τὸ πραγματικὸν διάλυμα ἐγένετο διὰ διορθώσεως τῆς κλίσεως τῆς

καμπύλης $\mu_1 = f(\ln x_1)$, η οποία εις την περίπτωσιν ιδανικοῦ διαλύματος εἶναι εὐθεῖα με κλίσιν RT . Βεβαίως ὁ συντελεστής g εἶναι συνάρτησις, ὄχι μόνον τῆς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως, ἀλλὰ καὶ τῆς συνθέσεως τοῦ διαλύματος.

Εἰς τὴν περιοχὴν τῶν λιαν ἀραιῶν διαλυμάτων, ἰδιαιτέρως δὲ τῶν ἠλεκτρολυτικῶν, γίνεται εὐρύτερα χρῆσις τοῦ ὑπὸ τοῦ Bjerrum εἰσαχθέντος *πρακτικοῦ ὠσμωτικοῦ συντελεστοῦ* ϕ , ὁ ὁρισμὸς τοῦ ὁποίου προκύπτει ἐκ τῶν κατωτέρω ἐκτιθεμένων.

Εἰς ἰδανικὸν ἀραιὸν διάλυμα ἰσχύει διὰ τὸν διαλύτην ἡ ἐξίσωσις (10.6.2), δηλαδή:

$$\mu_1 = \mu_1^0(P, T) + RT \ln x_1 \quad x_1 \rightarrow 1 \quad (10.8.4)$$

Ἄλλὰ $x_1 = 1 - \sum_2^c x_i$ καὶ ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (4) γράφεται:

$$\mu_1 = \mu_1^0(P, T) + RT \ln \left(1 - \sum_2^c x_i \right) \quad (10.8.5)$$

Ἔχομεν ὅμως $\ln \left(1 - \sum_2^c x_i \right) = - \sum_2^c x_i$, διὰ $\sum_2^c x_i \rightarrow 0$ (10.8.6)

Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς δυνάμεθα, ἀντὶ τῆς ἐξισώσεως (5), νὰ γράψωμεν:

$$\mu_1 = \mu_1^0(P, T) - RT \sum_2^c x_i \quad (10.8.7)$$

Περαιτέρω, δεδομένου ὅτι εἰς τὴν περιοχὴν μεγάλης ἀραιώσεως ἰσχύουν αἱ γραμμικαὶ ἐξαρτήσεις μεταξὺ x_i καὶ m_i (§ 7.10), ἡ ἐξίσωσις (7) δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\mu_1 = \mu_1^0(P, T) - RT \sum_2^c \frac{M_1}{1000} m_i \quad (10.8.8)$$

ἢ διὰ τὴν περίπτωσιν δύο συστατικῶν:

$$\mu_1 = \mu_1^0(P, T) - RT \frac{M_1}{1000} m_2 \quad (10.8.9)$$

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὴν μετάβασιν ἐκ τοῦ ἰδανικοῦ διαλύματος εἰς τὸ πραγματικόν, διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τοῦ ὀρθολογικοῦ ὠσμωτικοῦ συντελεστοῦ g , δυνάμεθα νὰ ἐπεκτείνωμεν τὴν ἰσχὴν τῆς ἐξισώσεως (8)

(ή της 9) εις άραιά αλλά μη ιδανικά άραια γράφοντες, άντι τών έξισώσεων τούτων, τας έξισώσεις :

$$\mu_1 = \mu_1^0(P, T) - RT\phi \sum_2^c \frac{M_1}{1000} m_i \quad (10.8.10)$$

$$\mu_1 = \mu_1^0(P, T) - RT\phi \frac{M_1}{1000} m_2 \quad (10.8.11)$$

Ἡ χρησιμότης τών έξισώσεων τούτων περιορίζεται εις τὴν περιοχὴν ἀραιώσεως, ὅπου ἰσχύει ἢ διὰ τῆς έξισώσεως (6) ἐκφραζομένη προσέγγις, ἢ ὅποια ὠδήγησεν ἐν συνεχείᾳ εἰς τὴν έξίσωσιν (8), δηλαδὴ εἰς περιοχὴν, ὅπου τὸ διάλυμα διὰ τὰς ὡς ἄνω μαθηματικὰς προσεγγίσεις εἶναι έξόχως ἀραιόν, ἀλλ' οὐχί εἰσέτι ἰδανικὸν ἀραιόν. Βεβαίως δύναται ἡ έξίσωσις (10) νὰ ἐπεκταθῆ καὶ εἰς μεγαλυτέρας συγκεντρώσεις. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως αὐτὴν ὁ συντελεστὴς ϕ δὲν εἶναι ἀποτελεῖ μόνον μέτρον ἀποκλίσεως ἀπὸ τῆς ἰδανικῆς ἀραιᾶς καταστάσεως, ἀλλὰ συγχρόνως μέτρον τοῦ, λόγῳ μὴ ἰσχύος τών ἀναφερθεισῶν μαθηματικῶν προσεγγίσεων, σφάλματος. Διὰ τοὺς λόγους αὐτοὺς δέον νὰ ἀποφεύγεται ἡ χρῆσις τοῦ ϕ εἰς μὴ έξόχως ἀραιὰ διαλύματα. Τὰ ἠλεκτρολυτικὰ διαλύματα προσφέρουν παραδείγματα έξόχως μὲν ἀραιῶν διαλυμάτων, οὐχί ὅμως ἰδανικῶν ἀραιῶν.

Ἐκ τῆς συγκρίσεως τών έξισώσεων (1) καὶ (10) προκύπτει ἡ ἀκόλουθος σχέσις μεταξὺ ϕ καὶ g :

$$\phi = -g \frac{\ln x_1}{\sum_2^c \frac{M_1}{1000} m_i} \quad (10.8.12)$$

ἢ ὅποια εἰς ἀραιὰ διαλύματα γράφεται :

$$\phi = g \left[1 + \frac{1}{2} \sum_2^c \frac{M_1}{1000} m_i + \frac{1}{3} \left(\sum_2^c \frac{M_1}{1000} m_i \right)^2 + \dots \right] \quad (10.8.13)$$

διὰ χρησιμοποίησεως τῆς σχέσεως $\ln x_1 = \ln \left[1 - \sum_2^c \frac{M_1}{1000} m_i \right]$ καὶ ἀναπτύξεως τοῦ λογαρίθμου.

§ 10.9. Σχέσεις μεταξὺ συντελεστῶν ἐνεργότητος καὶ ὠσμωτικῶν

Ἡ έξίσωσις Gibbs-Duhem (7.9.14) γραφομένη εἰς τὴν περίπτωσιν δύο συστατικῶν ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = 0 \quad (10.9.1)$$

αποτελεί άφειτηρίαν συσχέτισεως τῶν εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον εἰσαχθέντων συντελεστών. Οὕτως ἡ εἰσαγωγή τῆς (10.7.15) εἰς τὴν (1) δίδει τὴν ἀκόλουθον ἐξάρτησιν μεταξύ τῶν συντελεστών γ_1 καὶ γ_2 :

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} = 0 \quad (10.9.2)$$

δοθέντος ὅτι:

$$x_1 \frac{\partial \ln x_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln x_2}{\partial x_2} = 0$$

Ἡ ἐξίσωσις (2), γραφομένη ὑπὸ μορφήν ἀνάλογον τῆς (10.4.2) καὶ διερευνημένη ἀπὸ ἀπόψεως συμπεριφορᾶς διὰ $x_2 \rightarrow 0$, ἀποδεικνύεται πειραματικῶς ὅτι ἀκολουθεῖ τὴν πρώτην περίπτωσιν (10.4.3), δηλαδή ὅτι ἰσχύει:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} = \alpha \neq 0 \quad (10.9.3)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων, λόγῳ τῆς παρουσίας μακρᾶς ἐμβελείας δυνάμεων (Coulomb), ἰσχύει ἀντιθέτως ἡ δευτέρα περίπτωσις (10.4.4).

Ἡ ἐξίσωσις (2) γραφομένη ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$d \ln \gamma_1 = - \frac{x_2}{1 - x_2} d \ln \gamma_2 \quad (10.9.4)$$

καὶ ὀλοκληρουμένη μεταξύ 0 καὶ x_2 δίδει τὸν συντελεστὴν γ_1 , ἐὰν ὁ συντελεστὴς γ_2 εἶναι γνωστὸς διὰ τὴν περιοχὴν 0 καὶ x_2 . Τὸ ὀλοκλήρωμα δύναται νὰ ὑπολογισθῇ γραφικῶς ἐκ τοῦ ἔμβραδου τοῦ ὀριζομένου διὰ τῆς καμπύλης $\frac{x_2}{1 - x_2} = f(\ln \gamma_2)$, ἐφ' ὅσον δὲν δίδεται ἡ ἀναλυτικὴ ἔκφρασις τῆς ἐξαρτήσεως τοῦ γ_2 ἐκ τῆς συνθέσεως. Τὸ αὐτὸ βεβαίως ἰσχύει καὶ διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ συντελεστοῦ γ_2 ἐκ τοῦ γ_1 .

Ἡ συσχέτισις μεταξύ τῶν συντελεστῶν γ_1 καὶ τοῦ ὀρθολογικοῦ γ_2^* εἶναι ἀνάλογος. Δυσκολίαι ὅμως ἐμφανίζονται εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν λόγῳ τῆς ἀσυμπτωτικῆς συμπεριφορᾶς τῆς καμπύλης γ_1 ἔναντι τοῦ λόγου $\frac{x_1}{x_2}$, χρησιμοποιοιμένων, ὡς ἐκ τούτου, εἰδικῶν γραφικῶν μεθόδων.

Ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ συσχέτισις τοῦ πρακτικοῦ ὀσμωτικοῦ συντελεστοῦ ϕ μετὰ τοῦ πρακτικοῦ συντελεστοῦ ενεργότητος $\gamma_{i(m)}$. Εἰς τὴν

περίπτωσιν διαλύματος ἐκ δύο συστατικῶν ἢ συσχετίσις προκύπτει ὡς ἀκολούθως: ἡ ἐξίσωσις Gibbs-Duhem γράφεται ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$d\mu_1 + \frac{n_2}{n_1} d\mu_2 = 0 \quad P, T = \text{σταθ.} \quad (10.9.5)$$

Ἀλλὰ $\frac{n_2}{n_1} = -\frac{M_1}{1000} m_2$ καὶ συνεπῶς ἡ ἐξίσωσις (5) γράφεται:

$$d\mu_1 + \frac{M_1}{1000} m_2 d\mu_2 = 0 \quad P, T = \text{σταθ.} \quad (10.9.6)$$

Εἰσαγωγή εἰς τὴν ἐξίσωσιν (10.9.6) τῶν ἐξισώσεων (10.8.11) καὶ (10.7.20), (τῆς τελευταίας μόνον διὰ τὸ συστατικὸν 2), δίδει τὴν ἐξίσωσιν:

$$d(\phi m_2) = m_2 d \ln(m_2 \gamma_{2(m)}^*) \quad P, T = \text{σταθ.} \quad (10.9.7)$$

ἢ ὁποία εὐκόλως μεταπίπτει εἰς τὴν μορφήν:

$$d[(\phi - 1)m_2] = m_2 d \ln \gamma_{2(m)}^* \quad P, T = \text{σταθ.} \quad (10.9.8)$$

ἢ τὴν ἰσοδύναμον:

$$\frac{\phi - 1}{m_2} + \frac{d\phi}{dm_2} = \frac{d \ln \gamma_{2(m)}^*}{dm_2} \quad T, P = \text{σταθ.} \quad (10.9.9)$$

Ἐὰν ὁ συντελεστὴς ϕ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς m_2 κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:

$$\phi - 1 = A_1 m_2^r \quad A_1, r = \text{σταθ.} \quad (10.9.10)$$

λαμβάνομεν, δι' εἰσαγωγῆς αὐτῆς εἰς τὴν ἐξίσωσιν (9) καὶ ὀλοκληρώσεως, τὴν ἐξίσωσιν:

$$\ln \gamma_{2(m)}^* = (1 + r^{-1}) A_1 m_2^r = (1 + r^{-1})(\phi - 1) \quad (10.9.11)$$

Εἰς περίπτωσιν μὴ ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων $r = 1$ καὶ κατόπιν τούτου ἡ ἐξίσωσις (11) γράφεται:

$$\ln \gamma_{2(m)}^* = 2(\phi - 1) \quad (10.9.12)$$

Γενικῶς ὀλοκλήρωσις τῆς ἐξισώσεως (8) δίδει:

$$\ln \gamma_{2(m)}^* = \int_0^{m_2} \frac{d[(\phi - 1)m'_2]}{m'_2} = \phi - 1 + \int_0^{m_2} (\phi - 1) d \ln m'_2 \quad (10.9.13)$$

Τὸ ὁλοκλήρωμα εἰς τὴν ἐξίσωσιν (13) δύναται νὰ ὑπολογισθῇ γραφικῶς, ἐὰν ὁ συντελεστὴς ϕ ἔχη μετρηθῇ (π.χ. ἐκ μετρήσεων σημείου τήξεως) εἰς τὴν περιοχὴν 0 ἕως m_2 .

Εἰς τὴν περίπτωσιν c συστατικῶν προκύπτει, ἀντὶ τῆς (8), ἡ ἐξίσωσις :

$$d[(\phi - 1) \sum_2^c m_i] = \sum_2^c m_i d \ln \gamma_{i(m)}^* \quad (10.9.14)$$

§ 10.10. Θερμοδυναμικά Ιδιότητες πραγματικών διαλυμάτων

Μὲ ἀφετηρίαν τὴν ἐξίσωσιν (10.7.15) καὶ κατὰ τρόπον ἀκριβῶς ἀνάλογον πρὸς τὸν περιγραφέντα εἰς τὰ ἰδανικά διαλύματα (§ 10.5), δύναται νὰ ὑπολογισθοῦν αἱ ὑπόλοιποι θερμοδυναμικὰ ἰδιότητες, ὡς καὶ αἱ μερικαὶ καὶ μέσαι γραμμομοριακαὶ ἰδιότητες διαλύσεως.

Οὕτως ἔχομεν :

$$s_i = s_i^0(P, T) - R \ln(x_i \gamma_i) - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (10.10.1)$$

$$h_i = h_i^0(P, T) - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (10.10.2)$$

$$v_i = v_i^0(P, T) + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} \quad (10.10.3)$$

Αἱ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ἰδιότητες διαλύσεως προκύπτουν ἀντιστοιχῶς ἐκ τῆς ἐξισώσεως (10.7.15) καὶ τῶν (1-3), δεδομένου ὅτι εἰς ἐκάστην ἐξ αὐτῶν ἡ κατάσταση ἀναφορᾶς εἶναι ἡ τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν, ὑπὸ τὰς ὁποίας εὑρίσκεται τὸ διάλυμα. Ἐντεῦθεν ἔχομεν :

$$\Delta \mu_i = RT \ln(x_i \gamma_i) \quad (10.10.4)$$

$$\Delta s_i = -R \ln(x_i \gamma_i) - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (10.10.5)$$

$$\Delta h_i = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (10.10.6)$$

$$\Delta v_i = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} \quad (10.10.7)$$

Αἱ μέσαι γραμμομοριακαὶ ἰδιότητες μίξεως, προκύπτουσαι ἐκ τῶν ἐξι-

σώσεων (4-7) καὶ τῆς ἐξισώσεως ὁρισμοῦ των, $\Delta \bar{Z}_m = \sum_1^c x_i \Delta z_i$, δίδονται ὑπὸ τῶν ἀκολουθῶν ἐξισώσεων :

$$\Delta \bar{G}_m = \sum_1^c x_i \Delta \mu_i = \sum_1^c x_i RT \ln(x_i \gamma_i) \quad (10.10.8)$$

$$\Delta \bar{S}_m = \sum_1^c x_i \Delta s_i = - \sum_1^c x_i \left[R \ln(x_i \gamma_i) + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \right] \quad (10.10.9)$$

$$\Delta \bar{H}_m = \sum_1^c x_i \Delta h_i = - \sum_1^c x_i RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (10.10.10)$$

$$\Delta \bar{V}_m = \sum_1^c x_i \Delta v_i = \sum_1^c x_i RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} \quad (10.10.11)$$

Αἱ ἐξισώσεις (2) καὶ (3), γραφόμεναι ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \frac{h_i - h_i^0}{RT^2} \quad (10.10.12)$$

καὶ

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \frac{v_i - v_i^0}{RT} \quad (10.10.13)$$

παρέχουν τὴν ἐξάρτησιν τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος γ_i ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν πίεσιν ἀντιστοίχως.

Ἐφ' ὅσον διὰ τὰ ἐν διαλύσει συστατικά ($i=2, \dots, c$) ληφθοῦν ὡς καταστάσεις ἀναφορᾶς αἱ ὑποθετικαὶ καταστάσεις, αἱ χαρακτηρισεῖσθαι ὡς ἀπείρως ἀραιαὶ καταστάσεις, δηλαδὴ διὰ τὸν ὁρισμὸν τοῦ πραγματικοῦ διαλύματος χρησιμοποιοῦν αἱ ἐξισώσεις (10.7.16-17), ὡς πρὸς μὲν τὸν διαλύτην αἱ ὑπόλοιποι θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις ὡς καὶ αἱ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες μίξεως δίδονται ὑπὸ τῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων, διὰ τὰ ἐν διαλύσει ὅμως συστατικά θὰ ἰσχύσουν τὰ ἀναφερόμενα εἰς τὴν παράγραφον (10.7). Ἐνδεικτικῶς γράφομέν τινες ἐκ τῶν ιδιοτήτων τούτων :

$$\Delta \mu_i = \mu_i^* - \mu_i^0 + RT \ln(x_i \gamma_i^*) \quad (10.10.14)$$

$$\Delta h_i = h_i^* - h_i^0 - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^*}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (i=2, \dots, c) \quad (10.10.15)$$

$$\Delta v_i = v_i^* - v_i^0 + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^*}{\partial P} \right)_{T, x_i} \quad (10.10.16)$$

$$\Delta \bar{G}_m = x_1 R T \ln(x_1 \gamma_1) + \sum_2^c x_i (\mu_i^* - \mu_i^0) + RT \sum_2^c x_i \ln(x_i \gamma_i^*) \quad (10.10.17)$$

$$\Delta \bar{H}_m = -x_1 R T^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{T, x_i} + \sum_2^c x_i (h_i^* - h_i^0) - \sum_2^c x_i R T^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^*}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (10.10.18)$$

$$\Delta \bar{V}_m = x_1 R T \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} \right)_{T, x_i} + \sum_2^c x_i (v_i^* - v_i^0) + \sum_2^c x_i R T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^*}{\partial P} \right)_{T, x_i} \quad (10.10.19)$$

Αί εξισώσεις (15) και (16) παρέχουν συγχρόνως και την εξάρτησιν τῶν ὀρθολογικῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος, γ_i^* , ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν πίεσιν ἀντιστοίχως.

Ἐνάλογος ἐπεξεργασία ἰσχύει καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν χρησιμοποίησεως ὡς κλιμάκων συνθέσεως τῶν n_i καὶ c_i .

§ 10.11. Πρόσθετοι θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις

Ὡς ἐλέχθη εἰς τὴν παράγραφον (10.7), ἡ μελέτη τῶν πραγματικῶν διαλυμάτων διευκολύνεται διὰ συγκρίσεως τούτων πρὸς ὑποθετικὸν ἰδανικὸν σύστημα τῆς αὐτῆς συνθέσεως, θερμοκρασίας καὶ πίεσεως πρὸς τὸ πραγματικόν. Ἐθεωρήθη οὕτω χρήσιμος ἡ εἰσαγωγή τῆς συναρτήσεως τοῦ προσθέτου χημικοῦ δυναμικοῦ, μ_i^E , ὀρισθέντος διὰ τῆς εξισώσεως (10.7.1), δηλαδὴ τῆς εξισώσεως :

$$\begin{aligned} \mu_i^E &= \mu_i - \mu_i^{\delta} = \mu_i - [\mu_i^0(P, T) + RT \ln x_i] \\ &= \mu_i^0(P, T) + RT \ln \gamma_i x_i - \mu_i^0(P, T) - RT \ln x_i = RT \ln \gamma_i \quad (i = 1, \dots, c) \end{aligned} \quad (10.11.1)$$

ὅπου μ_i^{δ} τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ συστατικοῦ i εἰς τὸ ἰδανικὸν σύστημα ἀναφορᾶς. Κατ' ἀνάλογον τρόπον ὀρίζονται καὶ αἱ ὑπόλοιποι πρόσθετοι θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις πραγματικῶν διαλυμάτων. Οὕτω χρησιμοποιοῦντες τὸν δείκτην E πρὸς χαρακτηρισμὸν τούτων γράφομεν διὰ τινος ἕξ αὐτῶν :

$$s_i^E = - \left(\frac{\partial \mu_i^E}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (10.11.2)$$

$$h_i^E = \mu_i^E + T s_i^E = - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \Delta h_i \quad (10.11.3)$$

$$v_i^E = \left(\frac{\partial \mu_i^E}{\partial P} \right)_{T, x_i} = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \Delta v_i \quad (10.11.4)$$

Όμοίως διὰ τὰς προσθέτους μέσας γραμμομοριακὰς συναρτήσεις διαλύσεως (ἢ μίξεως) ἔχομεν :

$$\bar{G}_m^E = \Delta \bar{G}_m - \Delta \bar{G}_m^{id} = \sum_1^c x_i RT \ln \gamma_i \quad (10.11.5)$$

$$\bar{S}_m^E = - \sum_1^c x_i R \ln \gamma_i - \sum_1^c x_i RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (10.11.6)$$

$$\bar{H}_m^E = - \sum_1^c x_i RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \Delta \bar{H}_m \quad (10.11.7)$$

$$v_m^E = \sum_1^c x_i RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \Delta v_m \quad (10.11.8)$$

Εἶναι φανερόν ὅτι αἱ διάφοροι πρόσθετοι συναρτήσεις συνδέονται ἀμοιβαίως, κατ' ἀνάλογον τρόπον πρὸς τὰς ἑκτατικὰς συναρτήσεις ἐκ τῶν ὁποίων προέρχονται. Οὕτως ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5), ἐφαρμοζομένης διὰ δύο συστατικά, διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς x_2 καὶ λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἐξισώσεως (1), ἔχομεν :

$$\mu_1^E = \bar{G}_m^E - x_2 \left(\frac{\partial \bar{G}_m^E}{\partial x_2} \right)_{P, T} \quad (10.11.9)$$

$$\mu_2^E = \bar{G}_m^E + (1 - x_2) \left(\frac{\partial \bar{G}_m^E}{\partial x_2} \right)_{P, T} \quad (10.11.10)$$

Ἐπίσης, κατ' ἀνάλογον τρόπον πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (5.8.7), δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$\bar{H}_m^E = \bar{G}_m^E - T \left(\frac{\partial \bar{G}_m^E}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \bar{G}_m^E + T \bar{S}_m^E \quad (10.11.11)$$

§ 10.12. Κρίσιμος διάλυσις

Μία εὐσταθῆς φάσις ἐκ περισσοτέρων τῶν δύο συστατικῶν ὑπόκειται εἰς τὴν συνθήκην τὴν ἐκφραζομένην ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (7.6.31). Ἡ συνθήκη αὕτη, ἀναφερομένη εἰς τὴν μέσην γραμμομοριακὴν ἐλευθέραν ἐνθαλίαν, \bar{G} , γράφεται διὰ τὴν περίπτωσιν φάσεως ἐκ δύο συστατικῶν ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_2^2} > 0 \quad T, P = \text{σταθ.} \quad (10.12.1)$$

Εἰς τὸ σχῆμα (1) ἀποδίδεται ἡ καμπύλη $\bar{G} = f(x_2)$ διὰ δύο θερμοκρασίας. Ἡ καμπύλη ἢ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν ὑψηλοτέραν ($T_1 > T_2$) πληροῦ καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τὴν συνθήκην (1), ὡς ἔχουσα τὰ κοῖλα πρὸς τὰ ἄνω. Ἡ κατωτέρα ἰσόθερμος ὅμως πληροῦ τὴν συνθήκην αὐτὴν κατὰ τὰ τμήματα ΗΒΓ καὶ ΖΑΕ, ὄχι ὅμως καὶ κατὰ τὸ τμήμα ΓΔΕ. Εἰς τὰ σημεῖα Γ καὶ Ε, σημεῖα καμπῆς τῆς καμπύλης, ἰσχύει:

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_2^2} = 0 \quad (10.12.2)$$

Τὰ σημεῖα Β καὶ Α τῆς καμπύλης ἔχουν κοινὴν τὴν ἐφαπτομένην ΒΑ. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (7.9.22) ἔχομεν:

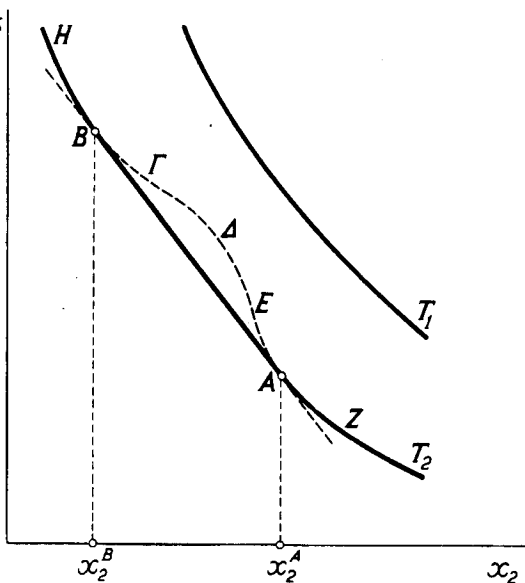
$$\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_2} = \mu_2 - \mu_1 \quad (10.12.3)$$

Εἰς τὰ σημεῖα Α, Β καὶ καθ' ὅλον τὸ μῆκος τῆς ἐφαπτομένης ΑΒ ἡ διαφορὰ $\mu_2 - \mu_1$ διατηρεῖται σταθερά.

Τοῦτο δικαιολογεῖται ἐὰν θεωρήσωμεν ὅτι τὰ σημεῖα Α καὶ Β ἀντιπροσωπεύουν δύο φάσεις, τὰς Α καὶ Β, εὐρισκομένας εἰς ἀμοιβαίαν ἰσορροπίαν, καὶ κατ' ἀκολουθίαν ἰσχύει $\mu_1^A = \mu_1^B$ καὶ $\mu_2^A = \mu_2^B$. Καθ' ὅλην ἐπομένως τὴν ἔκτασιν συνθέσεως, μεταξὺ x_2^B καὶ x_2^A , τὸ σύστημα εἶναι διφασικόν, εἶναι δὲ προφανῶς σταθερώτερον τοῦ ὁμοιογενοῦς κατὰ μῆκος τῆς διακεκομμένης καμπύλης ΒΓΔΕΑ, διότι ὑπὸ T καὶ P σταθερά, ἀντιστοιχεῖ εἰς μικροτέρας τιμὰς \bar{G} . Αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, τὸ εὖρος τῆς συνθέσεως, ἐντὸς τοῦ ὁποίου τὸ σύστημα καθίσταται διφασικόν, μειοῦται καὶ εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν τὰ σημεῖα καμπῆς Γ καὶ Ε συμπίπτουν. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν ἰσχύει ἐπομένως ἐκτὸς τῆς συνθήκης (2) καὶ ἡ συνθήκη:

$$\frac{\partial^3 \bar{G}}{\partial x_2^3} = 0 \quad (10.12.4)$$

Ἄνω τῆς θερμοκρασίας αὐτῆς τὰ συστατικά 1 καὶ 2 μίγνυνται εἰς ὅλας



Σχῆμα 10.12.1.

τὰς ἀναλογίας. Ἡ θερμοκρασία, εἰς τὴν ὁποίαν αἱ συνθῆκαι αἱ ἐκφραζόμεναι διὰ τῶν ἐξισώσεων (2) καὶ (4) ἰσχύουν, ὀνομάζεται *κρισίμος θερμοκρασία διαλύσεως ἢ μίξεως* ἢ δὲ κατάστασις *κρισίμος κατάστασις διαλύσεως ἢ μίξεως*.

Αἱ συνθῆκαι κρισίμου διαλύσεως (2 καὶ 4) δύνανται ἐπίσης νὰ ἐκφραστοῦν διὰ χρησιμοποίησεως τῆς προσθέτου συναρτήσεως τῆς ἐλευθέρου ἐνθαλπίας διαλύσεως \bar{G}_m^E , ἀντὶ τῆς μέσης γραμμομοριακῆς ἐνθαλπίας τῆς φάσεως \bar{G} . Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (10.11.5) διὰ δύο συστατικὰ ἔχομεν:

$$\bar{G}_m^E = x_1 RT \ln \gamma_1 + x_2 RT \ln \gamma_2 \quad (10.12.5)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως ὀρισμοῦ τῶν μέσων γραμμομοριακῶν ἰδιοτήτων (7.9.15) ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν ἐξίσωσιν (10.7.3) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν διὰ τὴν \bar{G} :

$$\bar{G} = x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^0 + x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2 + x_1 RT \ln \gamma_1 + x_2 RT \ln \gamma_2 \quad (10.12.6)$$

$$\bar{G} = \bar{G}_m^E + x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^0 + x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2 \quad (10.12.7)$$

Διὰ διαδοχικῶν παραγωγίσεων τῆς ἐξισώσεως (7) ὡς πρὸς x_2 προκύπτουν αἱ ἐξισώσεις:

$$\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_2} = \frac{\partial \bar{G}_m^E}{\partial x_2} - \mu_1^0 + \mu_2^0 + RT \ln \frac{x_2}{x_1} \quad (10.12.8)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2 \bar{G}_m^E}{\partial x_2^2} + \frac{RT}{x_1 x_2} \quad (10.12.9)$$

$$\frac{\partial^3 \bar{G}}{\partial x_2^3} = \frac{\partial^3 \bar{G}_m^E}{\partial x_2^3} + RT \frac{2x_2 - 1}{x_2^2 x_1^2} \quad (10.12.10)$$

Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (9) εἰς τὴν (2) καὶ τὴν (10) εἰς τὴν (4) λαμβάνομεν τὰς συνθῆκας κρισίμου διαλύσεως ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\frac{\partial^2 \bar{G}_m^E}{\partial x_2^2} = -\frac{RT}{x_2 x_1} = -\frac{RT}{x_2 (1-x_2)} \quad (10.12.11)$$

$$\frac{\partial^3 \bar{G}_m^E}{\partial x_2^3} = -\frac{RT(2x_2-1)}{x_2^2 x_1^2} = -\frac{RT(2x_2-1)}{x_2^2 (1-x_2)^2} \quad (10.12.12)$$

§ 10.13. Ἀναλυτικαὶ ἐξισώσεις τῶν προσθέτων συναρτήσεων

Εἰς τὴν παροῦσαν, ὡς καὶ τὰς ἐπομένας παραγράφους, θὰ θεωρήσωμεν πραγματικὰ διαλύματα ἐκ δύο συστατικῶν. Διὰ τὴν περιγραφὴν τῶν διαλυ-