

Εἰσάγοντες τὴν ἔξισωσιν (5) εἰς τὴν (4), τόσον διὰ τὴν υγρὰν φάσιν ὅσον καὶ διὰ τὴν στερεὰν τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ 1, λαμβάνομεν τὴν ἔξισωσιν :

$$\ln(\gamma_1 x_1) = \int_{T_1^0}^T \frac{h_1^L - h_1^S}{R(T')^2} dT' = \int_{T_1^0}^T \frac{\Delta h_{1f}}{R(T')^2} dT' \quad (10.21.6)$$

ὅπου $\Delta h_{1f} = h_1^L - h_1^S$ ἡ γραμμομοριακὴ θερμότης τήξεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου. Ἐὰν ἡ θερμότης τήξεως θεωρηθῇ ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας ἢ ἐὰν ἡ διαφορὰ $T_1^0 - T$ εἶναι μικρά, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν ἀραιῶν διαλυμάτων, ἡ ἔξισωσις (6) γράφεται :

$$\ln(\gamma_1 x_1) = - \frac{\Delta h_{1f}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right) \quad (10.21.7)$$

Δεδομένου ὅτι $\gamma x = \alpha$, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἡ ἐνεργότης α δύναται νὰ λάβῃ τιμὰς μεταξὺ 0 καὶ 1 καὶ ἡ θερμότης τήξεως εἶναι πάντοτε θετικὴ, προκύπτει ἐκ τῆς ἔξισώσεως (7) ὅτι $T < T_1^0$. Ἐπομένως τὸ σημεῖον πήξεως τοῦ διαλύματος εἶναι πάντοτε χαμηλότερον τοῦ σημείου πήξεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου, ἐὰν ἡ στερεὰ φάσις ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸν καθαρὸν διαλύτην.

Χρησιμοποιοῦντες τὴν ἔξισωσιν (10.18.40) γράφομεν τὴν (7) ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\phi \sum_2^c \frac{M_1}{1000} m_i = \frac{\Delta h_{1f}}{R} \frac{T_1^0 - T}{T_1^0 T} \quad (10.21.8)$$

ὅπου ϕ ὁ πρακτικὸς ὠσμωτικὸς συντελεστὴς τοῦ διαλύτου εἰς τὸ σημεῖον πήξεως.

Δι' ἐπαρκῶς ἀραιὰ διαλύματα διὰ τὰ ὁποῖα ἰσχύει $T_1^0 - T \ll T_1^0$ ἡ ἔξισωσις (8) δύναται ν' ἀντικατασταθῇ ὑπὸ τῆς :

$$\phi \sum_2^c m_i = \frac{1000}{M_1} \frac{\Delta h_{1f}}{R} \frac{T_1^0 - T}{(T_1^0)^2} \quad (10.21.9)$$

εἴτε τῆς :

$$T_1^0 - T = \phi \frac{M_1}{1000} \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta h_{1f}} \sum_2^c m_i \quad (10.21.10)$$

Εἰς περίπτωσιν δύο συστατικῶν ἡ τελευταία σχέση γράφεται :

$$T_1^0 - T = \phi \frac{M_1}{1000} \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta h_{1f}} m_2 \quad (10.21.11)$$

Ο παράγων :

$$\frac{M_1}{1000} \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta h_{1f}} = k_k \quad (10.21.12)$$

χαρακτηριστικός του καθαρού διαλύτου, ονομάζεται *κρυοσκοπική σταθερά* τούτου.

Αί εξισώσεις (8 - 11) παρέχουν την δυνατότητα προσδιορισμού του όσμοτικού συντελεστού ϕ εκ μετρήσεων τής ταπεινώσεως του σημείου πήξεως του διαλύματος. Αί αὐταὶ μετρήσεις δύνανται νὰ ὀδηγήσουν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς γραμμομοριακῆς μάζης M_2 τοῦ ἐν διαλύσει συστατικοῦ. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, εἰς ἐπαρκῶς ἀραιὰ διαλύματα, δεχόμεθα ὅτι $\phi \approx 1$, δηλαδὴ θεωροῦμεν τὸ διάλυμα ὡς ἰδανικὸν ἀραιόν. Οὕτως ἡ εξίσωσις (11) γράφεται :

$$T_1^0 - T = k_k m_2 \quad (10.21.13)$$

* Ἀλλὰ $m_2 = \frac{1000 n_2}{w_1} = \frac{1000}{M_2} \frac{w_2}{w_1}$, ὅπου w_1 καὶ w_2 αἱ μάζαι τῶν συστατικῶν 1 καὶ 2. Οὕτως ἡ εξίσωσις (13) γράφεται :

$$M_2 = \frac{1000 k_k}{T_1^0 - T} \frac{w_2}{w_1} \quad (10.21.14)$$

Ἡ τελευταία σχέσηὶς παρέχει τὴν δυνατότητα ὑπολογισμοῦ τῆς γραμμομοριακῆς μάζης τοῦ συστατικοῦ 2 ἐκ τῆς ταπεινώσεως τοῦ σημείου πήξεως διαλύματος δεδομένου λόγου μαζῶν.

Ἡ κρυοσκοπικὴ σταθερὰ διὰ τὸ ὕδωρ ἀνέρχεται εἰς $1.860 \text{ Kkgmole}^{-1}$.

Διαλυτότης στερεῶν. Θὰ ἐξετάσωμεν τὴν περίπτωσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν καθαρὸν στερεὸν συστατικὸν 2 εὑρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς διάλυμα, εἰς τὸ ὁποῖον τὸ συστατικὸν τοῦτο εἶναι τὸ ἐν διαλύσει συστατικόν. Ἡ ὑπαρξὶς ἰσορροπίας ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν 2 ἐπιβάλλει τὴν συνθήκην :

$$\mu_2^s(T, P) = \mu_2(T, P, x_2) \quad (10.21.15)$$

εἴτε:
$$\mu_2^s(T, P) = \mu_2^*(T, P) + RT \ln(\gamma_2^* x_2) \quad (10.21.16)$$

ὅπου ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς ἐπελέγη ἡ ἰδανικὴ ἀραιὰ κατάστασις (ἐξίσωσις 10.7.17).

* Ἄς θεωρήσωμεν τὴν ἰσορροπίαν μεταξὺ τοῦ καθαροῦ στερεοῦ συστατι-

κοῦ 2 καὶ διαλύματος αὐτοῦ ὑπὸ πίεσιν P καὶ θερμοκρασίαν T^0 τοιαύτην, ὥστε τοῦτο νὰ εἶναι ἐλάχιστα διαλυτόν. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἡ συνθήκη ἰσορροπίας (16) γράφεται:

$$\mu_2^s(T^0, P) = \mu_2^*(T^0, P) + RT^0 \ln x_2' \quad (10.21.17)$$

ὅπου $x_2' \ll 1$ εἶναι τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ 2 εἰς διάλυμα ἐν ἰσορροπία πρὸς τὸ στερεὸν 2 ὑπὸ P καὶ T^0 , εἰς τὸ ὁποῖον δεχόμεθα ὅτι $\gamma_2^* \simeq 1$ (ιδανικὸν ἀραιόν). Διαίρεσις τῶν ἐξισώσεων (16) καὶ (17) διὰ T καὶ T^0 , ἀντιστοίχως, καὶ ἀφαιρέσις κατὰ μέλη τῶν προκύπτουσῶν ἐξισώσεων δίδει, χρησιμοποιομένης τῆς ἐξισώσεως (5) διὰ τὸ συστατικὸν 2:

$$\ln(\gamma_2^* x_2) - \ln x_2' = \int_{T^0}^T \frac{h_2^* - h_2^s}{R(T')^2} dT' = \int_{T^0}^T \frac{\Delta H^\circ}{R(T')^2} dT' \quad (10.21.18)$$

ὅπου $h_2^* - h_2^s = \Delta H^\circ$ παριστᾷ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐνθαλπίας τοῦ συστατικοῦ 2 κατὰ τὴν μεταφορὰν ἑνὸς γραμμομορίου αὐτοῦ ἀπὸ τῆς στερεᾶς καταστάσεως εἰς διάλυμα ἀπείρως ἀραιὸν (βλέπε ἐξίσωσιν 10.2.23).

Ἡ ἐξίσωσις (18) καθιστᾷ δυνατὸν τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος γ_2^* εἰς θερμοκρασίαν T ἐκ μετρήσεων διαλυτότητος εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν.

Θεωρήσωμεν τὴν ἰσορροπίαν τὴν περιγραφομένην ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (16). Ἄς ἐξετάσωμεν τὴν περίπτωσιν προσθήκης τρίτου συστατικοῦ εἰς τὸ διάλυμα, τηρουμένων σταθερῶν τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως. Ἐστῶσαν x_2' καὶ γ_2^* ἀντιστοίχως ἡ συγκέντρωσις καὶ ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ συστατικοῦ 2 μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ τρίτου συστατικοῦ. Ἡ ἰσορροπία μεταξὺ τοῦ στερεοῦ συστατικοῦ 2 καὶ τοῦ διαλύματος περιγράφεται διὰ τῆς ἀναλόγου πρὸς τὴν (16) ἐξισώσεως:

$$\mu_2^s(T, P) = \mu_2^*(T, P) + RT \ln(\gamma_2^* x_2') \quad (10.21.19)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (19) καὶ (16) λαμβάνομεν:

$$\gamma_2^* x_2 = \gamma_2^* ' x_2' \quad (10.21.20)$$

Οὕτως ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ συστατικοῦ 2 εἰς διάλυμα ἐν ἰσορροπία πρὸς τὸ στερεὸν 2 δύναται νὰ προσδιορισθῇ, ἂν εἶναι γνωστὸς ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος αὐτοῦ εἰς διάλυμα διαφόρου συγκεντρώσεως ἐν ἰσορροπία πρὸς τὸ στερεὸν 2, ἐκ μετρήσεων διαλυτότητος εἰς τὰ δύο αὐτὰ διαλύματα, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι οἱ διαλύται, ὡς καὶ ἡ θερμοκρασία καὶ ἡ πίεσις, εἶναι εἰς ἀμφότερα τὰ διαλύματα, οἱ αὐτοί.

Παραγωγίσις τῆς ἐξίσωσης (18) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν δίδει :

$$\left(\frac{\partial \ln(\gamma_2^* x_2)}{\partial T} \right)_P = \frac{h_2^* - h_2^S}{RT^2} \quad (10.21.21)$$

Ἐπὶ τὴν προϋπόθεσιν ἀνεξαρτησίας τῆς $h_2^* - h_2^S$ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, ὁλοκλήρωσις τῆς ἐξίσωσης (21), κατὰ μῆκος ἰσοβαροῦς δρόμου, δίδει :

$$\ln \frac{(\gamma_2^* x_2)_{T_2}}{(\gamma_2^* x_2)_{T_1}} = - \frac{h_2^* - h_2^S}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (10.21.22)$$

Εἰς τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν, κατὰ τὴν ἧποίαν τὸ διάλυμα τῆς στερεᾶς οὐσίας 2 συμπεριφέρεται ὡς ἰδανικὸν μέχρι τῆς συγκεντρώσεως κορεσμοῦ, ἡ ἐξίσωσις (21) ἀνάγεται εἰς τὴν :

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T} \right)_P = \frac{h_2^L - h_2^S}{RT^2} = \frac{\Delta h_{2f}}{RT^2} \quad (10.21.23)$$

δοθέντος ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν $\gamma_2^* = 1$ καὶ $h_2^* = h_2^L$ καὶ ἐπομένως Δh_{2f} ἡ θερμοτῆς τήξεως τοῦ συστατικοῦ 2.

Ἐπὶ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἔχομεν, ἀντὶ τῆς (22), τὴν ἐξίσωσιν :

$$\ln \frac{(x_2)_{T_2}}{(x_2)_{T_1}} = - \frac{\Delta h_{2f}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (10.21.24)$$

Οὐσιωδεστέρα ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς εἶναι ἡ ἐξάρτησις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἐν ἰσορροπία πρὸς τὸ στερεὸν συστατικὸν 2 διαλύματος, δηλαδὴ τῆς διαλυτότητος x_2 , ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Ἡ ἐξάρτησις δύναται νὰ προκύψῃ ἐκ τῆς ἐξίσωσης (21) ὡς ἀκολουθῶς: Τὸ ἐν ἰσορροπία σύστημα, συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τῶν φάσεων, ἔχει δύο βαθμοὺς ἐλευθερίας, ἥτοι δύο ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς. Ἐπομένως δι' ἰσοβαρῆ διεργασίαν ὡς ἀνεξάρτητος μεταβλητὴ δύναται νὰ ληφθῇ ἡ θερμοκρασία T . Θεωρήσωμεν ὅτι $\ln(\gamma_2^* x_2) = f(T, x_2)$ καὶ $x_2 = F(T)$.

Συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (Π.1.3) ἔχομεν :

$$\left[\frac{\partial \ln(\gamma_2^* x_2)}{\partial T} \right]_P = \left[\frac{\partial \ln(\gamma_2^* x_2)}{\partial x_2} \right]_{P, T} \left(\frac{\partial x_2}{\partial T} \right)_P + \left[\frac{\partial \ln(\gamma_2^* x_2)}{\partial T} \right]_{P, x_2} \quad (10.21.25)$$

Ἄλλ' ἐκ τῆς ἐξίσωσης (10.7.10), διὰ διαιρέσεως αὐτῆς διὰ T καὶ παραγωγίσεως ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἐντεῦθεν προκυπτούσης, λαμβάνομεν :

$$\left[\frac{\partial \ln(\gamma_2^* x_2)}{\partial T} \right]_{P, x_2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_2^*}{\partial T} \right)_{P, x_2} = -\frac{h_2 - h_2^*}{RT^2} \quad (10.21.26)$$

ὅπου h_2^* ἡ γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία τοῦ συστατικοῦ 2 εἰς τὴν κατάστασιν ἀναφορᾶς (ιδανικὸν ἀραιὸν) καὶ h_2 ἡ μερική τοῦ αὐτοῦ συστατικοῦ εἰς τὸ συγκεκριμένον διάλυμα (εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν τὸ ἐν ἰσορροπία πρὸς τὸ καθαρὸν συστατικὸν 2). Ἡ ἐξίσωσις (26) εἶναι ἡ ἀνάλογος τῆς (10.10.12), εἰς τὴν ὁποίαν ὅμως ἡ κατάσταση ἀναφορᾶς εἶναι ἡ τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ. Εἰσαγωγή τῶν ἐξισώσεων (25) καὶ (26) εἰς τὴν (21) δίδει, μετὰ σχετικὴν τροποποίησιν, τὴν σχέσιν :

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial T} \right)_P = \frac{h_2 - h_2^S}{RT^2} \frac{1}{\left[\frac{\partial \ln(\gamma_2^* x_2)}{\partial x_2} \right]_{P, T}} \quad (10.21.27)$$

ὅπου $h_2 - h_2^S$ παριστᾷ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐνθαλπίας κατὰ τὴν μεταφορὰν ἐνὸς γραμμομορίου τοῦ συστατικοῦ 2, ὑπὸ P, T σταθερά, ἐκ τῆς στερεᾶς καταστάσεως εἰς τὸ διάλυμα τὸ ἐν ἰσορροπία πρὸς τὸ καθαρὸν στερεὸν συστατικὸν 2 (κεκορεσμένον).

Διὰ παραγωγίσεως τῆς ἐξισώσεως (10.7.10) ὡς πρὸς x_2 λαμβάνομεν :

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{P, T} = RT \left[\frac{\partial \ln(\gamma_2^* x_2)}{\partial x_2} \right]_{P, T} \quad (10.21.28)$$

* Ἄλλ' ἐκ τῆς συνθήκης εὐσταθείας (7.6.32) προκύπτει ἡ ἰσοδύναμος :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} > 0 \quad \text{δι' εὐσταθῆ φάσιν} \quad (10.21.29)$$

* Ἐπομένως ἔχομεν :

$$\left[\frac{\partial \ln(\gamma_2^* x_2)}{\partial x_2} \right]_{P, T} > 0 \quad (10.21.30)$$

Ἐκ τῆς διερευνήσεως τῆς ἐξισώσεως (27), λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (30), προκύπτει ὅτι ἡ διαλυτότης αὐξάνεται αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, ἐὰν $h_2 - h_2^S > 0$, μειοῦται δὲ ἐὰν $h_2 - h_2^S < 0$.

Διὰ παραγωγίσεως τῆς (16) ὡς πρὸς τὴν πίεσιν, λαμβάνομεν :

$$\left[\frac{\partial \ln(\gamma_2^* x_2)}{\partial P} \right]_T = \frac{v_2^S - v_2^*}{RT} \quad (10.21.31)$$

ὅπου v_2^* ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ 2 εἰς τὴν ἰδανικὴν ἀραιὰν κατάστασιν

και v_2^S ο γραμμομοριακός όγκος τούτου εις την στερεάν κατάστασιν.

Δια την εξάρτησιν τῆς διαλυτότητος ἀπὸ τὴν πίεσιν, εἰσάγοντες τὴν ἀνάλογον τῆς ἐξισώσεως (25), δηλαδὴ τὴν ἐξίσωσιν :

$$\left[\frac{\partial \ln(\gamma_2^* x_2)}{\partial P} \right]_T = \left[\frac{\partial \ln(\gamma_2^* x_2)}{\partial x_2} \right]_{T, P} \left(\frac{\partial x_2}{\partial P} \right)_T + \left[\frac{\partial \ln(\gamma_2^* x_2)}{\partial P} \right]_{T, x_2} \quad (10.21.32)$$

ὡς και τὴν ἀνάλογον τῆς ἐξισώσεως (26), προκύπτουσιν ἐκ τῆς (10.7.10) διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς τὴν πίεσιν, δηλαδὴ τὴν ἐξίσωσιν :

$$\left[\frac{\partial \ln(\gamma_2^* x_2)}{\partial P} \right]_{T, x_2} = \frac{v_2 - v_2^S}{RT} \quad (10.21.33)$$

εἰς τὴν (31), λαμβάνομεν τὴν σχέσιν :

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial P} \right)_T = - \frac{v_2 - v_2^S}{RT} \frac{1}{\left[\frac{\partial \ln(\gamma_2^* x_2)}{\partial x_2} \right]_{T, P}} \quad (10.21.34)$$

Ἡ διερεύνησις τῆς τελευταίας εἶναι ἀνάλογος τῆς γενομένης εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἐξισώσεως (27). Διὰ τὴν πλήρη ἀξιοποίησιν τῶν ἐξισώσεων (27) και (34) ἀπαιτεῖται βεβαίως ἡ γνῶσις τῆς ἐξαρθήσεως τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος ἀπὸ τὴν σύνθεσιν.

§ 10.22. Ἴσορροπία κατανομῆς μεταξὺ δύο διαλυτῶν

Θεωρήσωμεν σύστημα ἐκ δύο φάσεων α και β σχηματισθὲν ἀπὸ δύο μὴ μιγνυομένους διαλύτας και μίαν οὐσίαν 2 διαλυτὴν εἰς ἀμφοτέρους. Εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας ἰσχύει, ὡς πρὸς τὸ δυνάμενον νὰ κατανεμηθῇ μεταξὺ τῶν δύο φάσεων συστατικὸν 2, ἡ ἐξίσωσις :

$$\mu_2^a = \mu_2^b \quad (10.22.1)$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν (1) τὴν ἐξίσωσιν (10.7.20) λαμβάνομεν τὴν σχέσιν :

$$(\mu_{2(m)}^*)^a (P, T) + RT \ln(\gamma_{2(m)}^* m_2)^a = (\mu_{2(m)}^*)^b (P, T) + RT \ln(\gamma_{2(m)}^* m_2)^b \quad (10.22.2)$$

εἰς τὴν ὁποίαν ὡς κλιμαξ συνθέσεως ἐχρησιμοποιεῖται ἡ συγκέντρωσις κατὰ βάρος m_2 . Ἡ ἐξίσωσις (2) δύναται νὰ γραφῇ και ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$RT \ln \frac{(\gamma_2^*(m))^{\alpha} m_2^{\alpha}}{(\gamma_2^*(m))^{\beta} m_2^{\beta}} = (\mu_2^*(m))^{\beta} - (\mu_2^*(m))^{\alpha} = f(P, T) \quad (10.22.3)$$

εἶτε τήν :

$$\frac{(\gamma_2^*(m))^{\alpha} m_2^{\alpha}}{(\gamma_2^*(m))^{\beta} m_2^{\beta}} = \exp \left[\frac{(\mu_2^*(m))^{\beta} - (\mu_2^*(m))^{\alpha}}{RT} \right] = k_m = F(P, T) \quad (10.22.4)$$

ὅπου k_m , ὁ συντελεστὴς κατανομῆς ἢ συντελεστὴς *Nernst*, ἐξαρτώμενος ἐκ τῆς θερμοκρασίας, τῆς πίεσεως καὶ τῆς φύσεως τῶν διαλυτῶν. Ὁ συντελεστὴς οὗτος προσδιορίζεται διὰ προεκβολῆς τῶν πειραματικῶς προσδιοριζομένων λόγων κατανομῆς $\frac{m_2^{\alpha}}{m_2^{\beta}}$ εἰς διαφόρους τιμὰς m_2^{α} διὰ $m_2 \rightarrow 0$, δεδομένου ὅτι :

$$\lim_{m_2 \rightarrow 0} \frac{(\gamma_2^*(m))^{\alpha} m_2^{\alpha}}{(\gamma_2^*(m))^{\beta} m_2^{\beta}} = \frac{m_2^{\alpha}}{m_2^{\beta}} = k_m \quad (10.22.5)$$

Ἡ γνῶσις τοῦ συντελεστοῦ k_m καὶ τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος εἰς ἓνα ἐκ τῶν διαλυτῶν καθιστᾷ δυνατόν τὸν ὑπολογισμόν τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος εἰς τὸν ἕτερον τῶν διαλυτῶν. Τοῦτο εἶναι ἐπίσης δυνατόν, ἐὰν τὸ ἐν ἐκ τῶν διαλυμάτων συμπεριφέρεται ὡς ἰδανικὸν ἀραιόν.

Εἶναι ἐπίσης δυνατόν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1) νὰ εἰσαχθῇ ἡ ἐξίσωσις (10.7.10) ἢ ἡ (10.7.26), ἀντὶ τῆς (10.7.20), δηλαδή ἡ σύνθεσις νὰ ἐκφρασθῇ εἰς τὴν κλίμακα τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος ἢ τῆς συγκεντρώσεως κατ' ὄγκον. Οὕτως ἀντὶ τοῦ συντελεστοῦ k_m θὰ ἐλαμβάνοντο οἱ ἀντίστοιχοι k_x ἢ k_c , διαφέροντες μεταξύ των ὡς πρὸς τὴν ἀριθμητικὴν τιμὴν.

§ 10.23. 'Ωσμωτικὴ ἰσορροπία

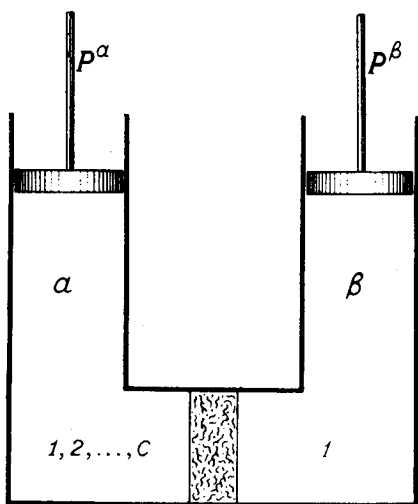
Εἰς τὴν παράγραφον (7.6) ἐξητάσθη ἡ περίπτωσις ἰσορροπίας συστήματος συνθέτου ἐκ c συστατικῶν περιέχοντος ἐσωτερικὰ διαχωρίσματα διαθερμικὰ καὶ ἀκίνητα, ἡμιπερατὰ δὲ εἰς s ἐκ τῶν c συστατικῶν ($s < c$). Ἡ ὑπαρξὶς ἰσορροπίας ἐπιβάλλει τὰς συνθήκας (7.6.28) καὶ (7.6.29), δηλαδή :

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^{\rho} = T \quad (10.23.1)$$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \dots = \mu_i^{\rho} = \mu_i \quad (i = 1, \dots, s) \quad (10.23.2)$$

Ἰδιαιτέρον ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ ἐιδικὴ περίπτωσις, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ σύστημα ἀποτελεῖται ἐκ δύο φάσεων διαχωριζομένων διὰ διαθερμικοῦ

ἀκινήτου και ἡμιπερατοῦ εἰς τὸ συστατικὸν 1 διαχωρίσματος. Ἡ φάσις α (σχ. 1)



Σχῆμα 10.23.1. Ὡσμωτική ἰσορροπία.

ἀποτελεῖται ἐξ ὑγροῦ διαλύματος ἀποτελουμένου ἐκ c συστατικῶν, ἡ δὲ φάσις β ἐκ τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ 1 (διαλύτου), ὡς πρὸς τὸ ὁποῖον και μόνον εἶναι ἡμιπερατὸν τὸ διαχώρισμα. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν αἱ συνθήκαι (1) καὶ (2) γράφονται :

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T \quad (10.23.3)$$

$$\begin{aligned} \mu_1^{\alpha}(T, P^{\alpha}, x_1, \dots, x_{c-1}) \\ = \mu_1^{\beta}(T, P^{\beta}) \end{aligned} \quad (10.23.4)$$

Ἡ πλήρωσις τῆς συνθήκαι (4) ἀπαιτεῖ ὅπως :

$$P^{\alpha} \neq P^{\beta} \quad (10.23.5)$$

δοθέντος ὅτι :

$$\mu_1^{\beta}(T, P) > \mu_1^{\alpha}(T, P, x) \quad (10.23.6)$$

ἐὰν μὲ x συμβολίσωμεν τὸ σύνολον τῶν γραμμομοριακῶν κλασμάτων x_1, \dots, x_{c-1} . Ἡ τελευταία αὕτη ἀνισότης προκύπτει εὐκόλως ἐκ τῆς ἐξισώσεως (10.7.3), ἐὰν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ συνάρτησις $\gamma_i x_i = a_i = f(x_i)$ εἶναι μία συνάρτησις αὐστηρῶς αὐξουσα μεταξὺ 0 καὶ 1. Τοῦτο προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ συνθήκη εὐσταθείας (7.6.32) ἐπιβάλλει :

$$\left[\frac{\partial \ln(\gamma_i x_i)}{\partial x_i} \right]_{P, T} = \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_i} \right)_{P, T} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{P, T} > 0 \quad (10.23.7)$$

Ἐπομένως διὰ νὰ πληρωθῇ ἡ συνθήκη (4) πρέπει ἀπαραιτήτως ἡ πίεσις P^{α} νὰ εἶναι διάφορος τῆς P^{β} . Περαιτέρω, διὰ τὸν καθαρὸν διαλύτην 1, ἰσχύει :

$$\left(\frac{\partial \mu_1^{\beta}}{\partial P} \right)_T = v_1^{\beta} > 0 \quad (10.23.8)$$

ὅπου v_1^{β} ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τούτου. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (8) προκύπτει ὅτι ἡ συνθήκη (4) τότε μόνον δύναται νὰ πληρωθῇ, ὅταν ἡ ἀνισότης (5) γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$P^{\alpha} > P^{\beta} \quad (10.23.9)$$

Ἡ ὑπερπίεσις :

$$\Pi = P^a - P^b \quad (10.23.10)$$

καλεῖται *ὠσμωτική πίεσις*, ἢ δὲ οὕτως ἀποκαθισταμένη μερική ἰσορροπία, *ὠσμωτική ἰσορροπία*.

Διὰ τὸ συστατικὸν 1 εἰς τὸ διάλυμα ἔχομεν ἔκ τῆς (10.1.2) :

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{T,x} = v_1 \quad (10.23.11)$$

Ὅπου v_1 ὁ μερικὸς γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ διαλύτου εἰς τὸ διάλυμα. Ἐκ τῆς τελευταίας σχέσεως, δι' ὀλοκληρώσεως μεταξὺ P^b καὶ $P^a = P^b + \Pi$, ἔχομεν :

$$\mu_1^a(T, P^a, x) - \mu_1^b(T, P^b, x) = \int_{P^b}^{P^b + \Pi} v_1(P) dP \quad (10.23.12)$$

Ἐισάγοντες τὴν συνθήκην (4) εἰς τὴν (12) λαμβάνομεν τὴν ἑξίσωσιν :

$$\mu_1^0(T, P^b) - \mu_1(T, P^b, x) = \int_{P^b}^{P^b + \Pi} v_1(P) dP \quad (10.23.13)$$

εἰς τὴν ὁποίαν ὁ δείκτης a παρελείφθη. Ἡ ἑξίσωσις αὕτη λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (10.7.3) γράφεται :

$$RT \ln(\gamma_1 x_1) = - \int_{P^b}^{P^b + \Pi} v_1(P) dP \quad (10.23.14)$$

Ἡ ἐξάρτησις τοῦ μερικοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου v_1 ἀπὸ τὴν πίεσιν δύναται νὰ δοθῇ κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸν περιγραφόμενον εἰς τὴν παράγραφον (9.7) προκειμένου περὶ καθαρῶν συμπεπυκνωμένων φάσεων. Οὕτως ὁ μερικὸς ἰσόθερμος συντελεστὴς συμπίεστότητος k_1 ὀρίζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$- \frac{1}{v_1} \left(\frac{\partial v_1}{\partial P} \right)_{T,x} = k_1 \quad (10.23.15)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (15), θεωροῦντες τὸν k_1 ἀνεξάρτητον τῆς πίεσεως, λαμβάνομεν δι' ὀλοκληρώσεως μεταξὺ P^b καὶ P :

$$v_1(P) = v_1(P^b) \exp[-k_1(P - P^b)] \quad (10.23.16)$$

Ἄναπτύσσοντες εἰς σειρὰν καὶ παραλείποντες τοὺς πέραν τοῦ πρώτου βαθμοῦ ὄρους ἔχομεν :

$$v_1(P) = v_1' [1 - k_1(P - P^\beta)] \quad (10.23.17)$$

ὅπου $v_1' = v_1(P^\beta)$ ὁ μερικὸς γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ διαλύτου εἰς πίεσιν P^β . Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (17) εἰς τὴν (14) λαμβάνομεν, μετὰ τὴν διεξαγωγὴν τῆς ὁλοκληρώσεως, τὴν ἐξίσωσιν :

$$RT \ln(\gamma_1 x_1) = - \Pi v_1' \left(1 - \frac{k_1 \Pi}{2}\right) \quad (10.23.18)$$

Θεωροῦντες τὸ διάλυμα ὡς ἀσυμπίεστον ($k_1 = 0$) λαμβάνομεν, ἀντὶ τῆς ἐξίσωσως (18), τὴν :

$$RT \ln(\gamma_1 x_1) = - \Pi v_1' \quad (10.23.19)$$

Ἡ ἐξίσωσις (19), δι' εἰσαγωγῆς εἰς αὐτὴν τῆς (10.18.20), δύναται νὰ γραφῆ καὶ ὑπὸ τὴν ἀκόλουθον μορφήν :

$$\frac{\Pi v_1'}{RT} = \ln \frac{P_1^0}{P_1} \quad (10.23.20)$$

ὅπου P_1 ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ διαλύματος καὶ P_1^0 ἡ τοῦ καθαροῦ διαλύτου εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν T .

Πρὸς τούτοις, δεδομένου ὅτι $g \ln x_1 = \ln(\gamma_1 x_1)$ (ἐξίσωσις 10.8.3), ἡ (19) γράφεται :

$$\frac{\Pi v_1'}{RT} = - g \ln x_1 \quad (10.23.21)$$

ὅπου g ὁ ὀρθολογικὸς ὠσμωτικὸς συντελεστής.

Δι' ἰδανικὸν διάλυμα, τὸσον ἐκ τῆς ἐξίσωσως (19) ($\gamma_1 = 1$) ὅσον καὶ ἐκ τῆς (21) ($g = 1$), λαμβάνομεν :

$$\frac{\Pi^\delta v_1'}{RT} = - \ln x_1 \quad (10.23.22)$$

Σύγκρισις τῶν ἐξισώσεων (21) καὶ (22) δίδει τὴν σχέσιν :

$$\Pi = g \Pi^\delta \quad (10.23.23)$$

ὅπου Π^δ ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις τοῦ διαλύματος θεωρουμένου ὡς ἰδανικοῦ. Ἡ

ἔξιωσις (23) δικαιολογεῖ τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ ὄρου «ὠσμωτικὸς συντελεστής».

Εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων (ὄχι ἀναγκαίως καὶ ἰδανικῶν, ὡς π.χ. τῶν ἠλεκτρολυτικῶν) χρησιμοποιεῖται, ἀντὶ τοῦ ὀρθολογικοῦ ὠσμωτικοῦ συντελεστοῦ, ὁ πρακτικὸς ὠσμωτικὸς συντελεστής ϕ . Οὕτως ἀντικατάστασις τοῦ g εἰς τὴν (21) διὰ τοῦ ϕ , μέσφ τὴν ἐξισώσεως (10.8.12), δίδει τὴν ἐξίσωσιν:

$$\frac{\Pi v_1'}{RT} = \phi \sum_2 \frac{M_1}{1000} m_i \quad (10.23.24)$$

Διὰ τὸ ὑποθετικὸν ἰδανικὸν ἀραιὸν διάλυμα, τῆς αὐτῆς συνθέσεως πρὸς τὸ πραγματικόν, ἔχομεν:

$$\frac{\Pi^{\delta} v_1'}{RT} = \sum_2 \frac{M_1}{1000} m_i \quad (10.23.25)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (24) καὶ (25) προκύπτει ὅτι:

$$\Pi = \phi \Pi^{\delta} \quad (10.23.26)$$

ὁπόθεν δικαιολογεῖται ὁ ὄρος «ὠσμωτικὸς» καὶ διὰ τὸν συντελεστήν ϕ .

Ἡ ἐξίσωσις (21) εἰς τὴν περίπτωσιν λίαν ἀραιοῦ διαλύματος ἐκ δύο συστατικῶν δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\Pi v_1' = -gRT \ln(1 - x_2) \simeq gRT x_2 \quad (10.23.27)$$

Ὁ ὀλικὸς ὄγκος τοῦ διαλύματος, ὡς συνάρτησις τῶν μερικῶν γραμμομοριακῶν ὄγκων τῶν δύο συστατικῶν, δύναται νὰ ἐκφρασθῆ ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$V = n_1 v_1 + n_2 v_2 = (n_1 + n_2) v_1 \left[1 + \frac{x_2}{v_1} (v_2 - v_1) \right] \quad (10.23.28)$$

Πολλαπλασιάζοντες τὴν ἐξίσωσιν (28) ἐπὶ Π καὶ χρησιμοποιοῦντες τὴν (27) λαμβάνομεν:

$$\Pi V = gRT n_2 \left[1 + \frac{x_2}{v_1} (v_2 - v_1) \right] = n_2 gRT \quad (10.23.29)$$

Κατὰ τὴν παραγωγὴν τῆς ἐξισώσεως (29) ἐθεωρήθη τὸ διάλυμα ὡς ἀσυμπιεστον καὶ ἐπομένως ἐτέθη $v_1' = v_1(P) = v_1$.

Ἐάν, πρὸς τούτοις, τὸ διάλυμα θεωρηθῆ ὡς ἰδανικόν, θέτοντες $g = 1$ ἔχομεν:

$$\Pi = c_2 RT \quad (10.23.30)$$

ὅπου $c_2 = \frac{n_2}{V}$. Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις ἀποτελεῖ τὴν ἔκφρασιν τοῦ νόμου τοῦ van't Hoff.

Ἡ ὁμοιότης τῆς ἐξισώσεως (30) πρὸς τὴν ἐξίσωσιν τῶν τελείων ἀερίων (3.8.18) (ἢ τελευταία αὕτη δύναται νὰ γραφῆ καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν $P = cRT$) εἶναι συμπτωματική, ἔγινε δὲ ἀφορμὴ παρερμηνειῶν ὡς πρὸς τὴν φύσιν τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως. Ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις εἶναι ἐξ ὀρισμοῦ ἢ ἐπὶ τοῦ διαλύματος πίεσις ἢ ἐπὶ πλέον τῆς ἐπὶ τοῦ διαλύτου ἀσκουμένης, ἢ ἀπαραίτητος πρὸς ἀποκατάστασιν μιᾶς συγκεκριμένης ἰσορροπίας, δὲν ἔχει δὲ σχέσιν μὲ τὴν πίεσιν τὴν ἀσκουμένην ὑπὸ τοῦ διαλύματος ἢ τμήματος τοῦ διαλύματος μὴ εὐρισκομένου ὑπὸ συνθήκας ὠσμωτικῆς ἰσορροπίας.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον τὸ σημεῖον πήξεως τοῦ διαλύματος οὐδεμίαν σχέσιν ἔχει μὲ τὴν πραγματικὴν θερμοκρασίαν τοῦ διαλύματος, ἀλλ' εἶναι ἡ θερμοκρασία, εἰς τὴν ὁποίαν πρέπει νὰ ἀχθῆ τὸ διάλυμα διὰ νὰ ἀποκατασταθῆ μία συγκεκριμένη ἰσορροπία (ἢ ἰσορροπία μεταξὺ τῆς ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως).

Αἱ δοθεῖσαι εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον σχέσεις συνδέουν τὴν ὠσμωτικὴν πίεσιν πρὸς τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος γ_1 καὶ τοὺς ὠσμωτικοὺς συντελεστὰς g καὶ ϕ . Οὕτω μετρήσεις τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως δύνανται νὰ ὀδηγήσουν εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῶν ἐν λόγῳ συντελεστῶν. Εἰς τὰς χαμηλοῦ μοριακοῦ βάρους οὐσίας ἐμφανίζονται σοβαραὶ δυσκολίαι διὰ τὴν κατασκευὴν ἀπολύτως ἡμιπερατῶν διαχωρισμάτων (μεμβρανῶν). Εἰς διαλύματα οὐσιῶν μεγάλου μοριακοῦ βάρους, ὡς τὰ πολυμερῆ, ἢ κατασκευὴ τῶν καταλλήλων μεμβρανῶν εἶναι προφανῶς εὐχερεστέρα. Πρὸς τούτοις ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις καὶ εἰς ἐξόχως ἀραιὰ διαλύματα εἶναι μεγέθους πειραματικῶς εὐχερῶς μετρησίμου (τῆς τάξεως τῶν 10^{-3} atm διὰ διάλυμα συνθέσεως $x_2 \simeq 10^{-6}$).

Εἰς τὴν περίπτωσιν διαλυμάτων πολυμερῶν αἱ μετρήσεις ὠσμωτικῆς πίεσεως προσφέρουν μέθοδον ἐκτιμήσεως τοῦ μεγέθους τῶν μορίων αὐτῶν εἰς τὸ διάλυμα. Τὰ πολυμερῆ, ὡς εἶδομεν, ἀνήκουν εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ἀθερμικῶν διαλυμάτων. Εἰς ταῦτα ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις (10.17.13), ἥτοι:

$$\ln a_1 = \ln \gamma_1 x_1 = \ln(1 - \phi) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \phi \quad (10.23.31)$$

ὅπου ϕ τὸ κλάσμα τοῦ συστατικοῦ 2, ὡς τοῦτο ὀρίζεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (10.17.4) καὶ $r = \frac{v_2^0}{v_1^0}$ ὁ λόγος τῶν ὀγκῶν τῶν μορίων τῶν δύο συστατικῶν τοῦ διαλύματος. Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (31) εἰς τὴν (19) ἔχομεν:

$$\frac{\Pi v_1'}{RT} = -\ln(1 - \varphi) - \left(1 - \frac{1}{r}\right) \varphi \quad (10.23.32)$$

*Αναπτύσσοντας την ποσότητα $\ln(1 - \varphi)$ εἰς δυνάμεις τοῦ φ , γράφομεν τὴν ἔξιωσιν (32) ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\frac{\Pi v_1'}{RT} = \frac{\varphi}{r} + \frac{1}{2} \varphi^2 + \frac{1}{3} \varphi^3 + \dots \quad (10.23.33)$$

*Ἡ ἔξιωσις αὕτη διὰ $\varphi \ll 1$ δὲν ἀνάγεται εἰς τὴν ὀριακὴν ἔξιωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀραιῶν διαλυμάτων, ἀπαιτουμένης πρὸς τοῦτο τῆς συνθήκης $r\varphi \ll 1$. Πράγματι :

$$\frac{\Pi v_1'}{RT} = \frac{\varphi}{r} + \frac{1}{2} \varphi^2 + \frac{1}{3} \varphi^3 + \dots = \frac{\varphi}{r} \left(1 + \frac{r\varphi}{2} + \frac{r\varphi^2}{3} + \dots\right)$$

καὶ διὰ $r\varphi \ll 1$, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν καὶ τῆς ἔξιωσέως (10.17.4), ἔχομεν :

$$\frac{\Pi v_1'}{RT} = \frac{\varphi}{r} = \frac{x_2}{1 - x_2 + r x_2} \quad (10.23.34)$$

*Ἡ ἔξιωσις αὕτη διὰ $x_2 \rightarrow 0$ γράφεται :

$$\frac{\Pi v_1'}{RT} = x_2 \quad (10.23.35)$$

*Ἡ ἔξιωσις (35) προκύπτει καὶ ἐκ τῆς (22), ἐὰν γράψωμεν :

$$-\ln x_1 = -\ln(1 - x_2) = x_2, \quad \text{διὰ } x_2 \rightarrow 0$$

δηλαδὴ δι' ἰδανικὰ ἀραιὰ διαλύματα.

*Ἐὰν ἀπλῶς δεχθῶμεν ὅτι $\varphi \ll 1$, ἡ ἔξιωσις (33) γράφεται :

$$\frac{\Pi v_1'}{RT} = \frac{\varphi}{r} + \frac{1}{2} \varphi^2$$

*Ὁ ὅρος $\frac{1}{2} \varphi^2$ δὲν δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἀμελητέος ἔναντι τοῦ $\frac{\varphi}{r}$, ἔκτος ἐὰν εἶναι $r\varphi \ll 1$, ὁπότε ἰσχύει ἡ ἔξιωσις (34), δηλαδή :

$$\frac{\Pi v_1'}{RT} = \frac{\varphi}{r}$$

*Ὡς ἐκ τούτου εἰς διάλυμα μακρομορίων μετρήσεις ὠσμωτικῆς πίεσεως δὲν

δύνανται νὰ δώσουν ἀξιοπίστους πληροφορίας ὡς πρὸς τὸ μέγεθος τῶν ἐν διαλύσει μακρομορίων, ἐκτὸς ἐὰν τὸ διάλυμα εἶναι τόσο ἀραιόν, ὥστε $\varphi \ll \frac{1}{r}$, συνθήκη ἰσοδύναμος πρὸς τὴν $x_2 \ll \frac{1}{r^2}$.

Πράγματι ἡ ἐξίσωσις (10.17.4) γράφεται : $rx_2(1-\varphi) = \varphi(1-x_2)$ καὶ διὰ $\varphi \ll \frac{1}{r} \ll 1$ ($r > 1$) $rx_2 = \varphi(1-x_2) \ll \frac{1}{r}$, δεδομένου ὅτι $(1-x_2) < 1$. Ἐκ τῆς τελευταίας σχέσεως προκύπτει ὅτι : $x_2 \ll \frac{1}{r^2}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΧΙ

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΚ ΧΗΜΙΚΩΣ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

§ 11.1. Ίδιότητες αντιδράσεως

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ὅπου A ἡ χημικὴ συγγένεια ἀντιδράσεως.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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