

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 τινων 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 :

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

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

ἔπομένως :

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

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 ιδιότητος.

§ 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 ὀλίκοῦ 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 ἀπείρου), ὥστε ἡ προσθήκη εἰς τὸ διάλυμα ἐνὸς γραμμομορίου ἐκ τοῦ συστατικοῦ i νὰ μὴ μεταβάλη τὴν συγκέντρωσιν αὐτοῦ.

Πρέπει νὰ σημειωθῆ 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 ἀναλυθῆ 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 ἑκτατικῆς 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 $\Delta h_1 = \Delta h_2 = \Delta H_m$.

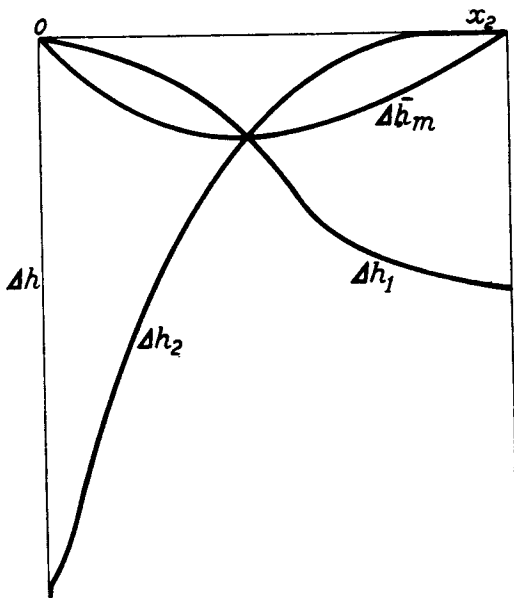
Συνήθως, ἀντὶ τῆς μέσης γραμμομοριακῆς θερμότητος μίξεως ἢ διαλύσεως (ὑπολογιζομένης δι' ἓν γραμμομόριον διαλύματος), χρησιμοποιεῖται ἡ *δλικὴ θερμότης διαλύσεως* ΔH_D , ὑπολογιζομένη δι' ἓν γραμμομόριον τῆς οὐσίας 2. Οὕτως ἔχομεν ἐκ τῆς (3), ἐφαρμοζομένης δια δύο συστατικά:

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

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

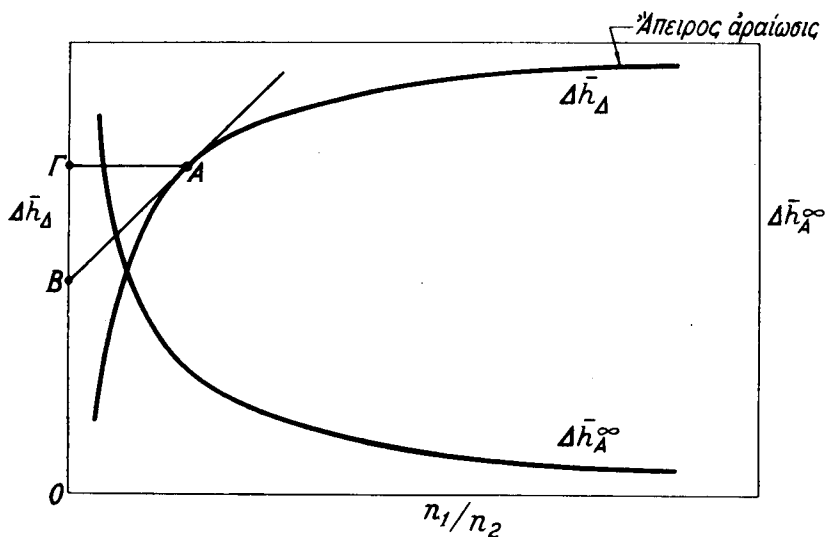
$$\Delta H_D = \frac{x_1}{x_2} \Delta h_1 + \Delta h_2 = \frac{x_1 \Delta h_1 + x_2 \Delta h_2}{x_2} = \frac{\Delta H_m}{x_2} \quad (10.2.15)$$

λαμβάνομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (11).



Σχῆμα 10.2.1. Μέση καὶ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ θερμότητες μίξεως, ὡς συναρτήσῃ 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 , ἡ μὲν πρώτη ἐκ τῆς κλίσεως τῆς ἐφαπτομένης εἰς σημεῖον τῆς καμπύλης, ἡ 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 $\Delta\bar{h}_\Delta^\infty$, 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 ἐξίσωσως αὐτῆς ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν. Τοῦτο δύναται νὰ δειχθῆ ἔὰν γράψωμεν

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

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

λαμβανομένης 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 $OB = OG - GB$. Ἄλλὰ $OG = \Delta \bar{H}_\Delta$ 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

καί C_2 . Εἰς 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 δύνатаι νὰ θεωρηθῇ ὅτι προκύπτει ὡς γραμμικὸς συνδυασμὸς δύο ἐξισώσεων διαλύσεως, τῶν :

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

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

Πράγματι, δι' ἀφαιρέσεως κατὰ μέλη τῶν (20) καὶ (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 $[\Delta H_A]_{x_2'}$ καὶ $[\Delta H_A]_{x_2''}$ εἶναι ἀντιστοίχως αἱ θερμότητες διαλύσεως εἰς τὰς συγκεντρώσεις x_2'' καὶ 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' καὶ μεταβάλλοντες τὰς x_2'' διὰ βαθμιαίας προσθήκης τοῦ συστατικοῦ C_1 καὶ 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 καὶ εἰς τὴν περίπτωσηί τῶν μιγμάτων ἀερίων, ἡ γνῶσις τῆς καταστατικῆς ἐξίσωσως 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 τὴν συνήθη καταστατικὴν ἐξίσωσιν τοῦ μίγματος.

Ἐκ τοῦ πειράματος ἀποδεικνύεται καὶ ἐκ τῆς στατιστικῆς θεωρίας ἐρμηνεύεται ὅτι, ὡς καὶ προκειμένου περὶ καθαρῶν αερίων, ἡ προσφορωτέρα μορφή τῆς ἐξισώσεως (1) εἶναι ἡ ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἀπόδοσις τοῦ γινομένου Pv ὑπὸ μορφήν δυναμοσειρᾶς ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ἢ τὸ ἀντίστροφον τοῦ 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 τοῦ πειράματος καὶ τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς προκύπτει ὅτι αὕτη, διὰ τὸν δεύτερον, τρίτον, \dots , νουστὸν συντελεστήν Virial, δύναται νὰ ἐκφρασθῇ 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 τοῦ καθαρῶν αερίου συστατικοῦ 1, ($x_1 = 1, x_2 = 0$), B_{22} τοῦ συστατικοῦ 2 καὶ B_{12} συντελεστής χαρακτηριστικὸς τοῦ 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), ἢ 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 ἤσκει, 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 συναρτήσιν τῶν P_i , T καὶ $v_i^0(P_i, T)$. Ἐπιπλέον ἡ πειραματικὴ μέτρησις τῆς P_i , ὡς αὕτη ὁρίσθη, ἀπαιτεῖ τὴν ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας, μέσῳ ἡμιπερατοῦ διαχωρίσματος, μεταξὺ τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ i καὶ τοῦ αὐτοῦ συστατικοῦ εἰς τὸ μίγμα, πράγμα τὸ ὁποῖον πειραματικῶς εἶναι δυσχερές, ἀν ὄχι ἀδύνατον. Τὰ πειραματικῶς μετρήσιμα μεγέθη

είναι η όλικη πίεσις P του μίγματος, ή θερμοκρασία, τὰ γραμμομοριακά κλάσματα x_i , και ὁ 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 γραμμομοριακὰ κλάσματα ὄλων τῶν συστατικῶν παραμένουν σταθερά. Τοῦτο σημαίνει, εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν, ὅτι ἡ παραγωγήσις 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 ἡ 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 ἔξισσεων :

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

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

Πράγματι, εἰσάγοντες τὴν (24) εἰς τὴν (23) καὶ διαιροῦντες διὰ τῆς προκυπτούσης ἔξισσεως 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 ἔξισσεως (12) καὶ (15) δύνανται νὰ ληφθοῦν διὰ $P \rightarrow 0$.

Ἐκ τῶν ἔξισσεων (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-

μεν δὲ τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν (2) μέχρι καὶ τοῦ δευτέρου ὄρου, δηλαδὴ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$Pv = RT + B(x_1, T)P \quad (10.3.32)$$

Πρὸς τούτοις ἀντὶ τῆς (31) θὰ χρησιμοποιήσωμεν τὰς (7.9.23-24), αἱ ὁποῖαι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν γράφονται :

$$v_1 = v - x_2 \frac{\partial v}{\partial x_2}, \quad v_2 = v + x_1 \frac{\partial v}{\partial x_1} \quad (10.3.33)$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (32) τὴν (5) καὶ λύοντες ὡς πρὸς v ἔχομεν :

$$v = \frac{RT}{P} + (B_{11}x_1^2 + 2B_{12}x_1x_2 + B_{22}x_2^2) \quad (10.3.34)$$

Παραγωγίζοντες τὴν τελευταίαν ὡς πρὸς x_2 ὑπὸ P, T σταθερὰ καὶ εἰσάγοντες τὴν προκύπτουσαν ἐξίσωσιν, ὁμοῦ μετὰ τῆς (34), εἰς ἐκάστην τῶν ἐξισώσεων (33), λαμβάνομεν τὰς ἐξισώσεις :

$$v_1 = \frac{RT}{P} + B_{11} + bx_2^2 \quad (10.3.35)$$

$$v_2 = \frac{RT}{P} + B_{22} + bx_1^2 \quad (10.3.36)$$

$$\text{ὅπου:} \quad b = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (10.3.37)$$

*Υπὸ τὴν προϋπόθεσιν ἰσχύος τῆς ἐξισώσεως (6), δηλαδὴ διὰ $b=0$, αἱ (35) καὶ (36) γράφονται :

$$v_1 = \frac{RT}{P} + B_{11} \quad (10.3.38)$$

$$v_2 = \frac{RT}{P} + B_{22} \quad (10.3.39)$$

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι ἐὰν ἐχρησιμοποιεῖτο ἡ (31) ἀντὶ τῶν (33), δηλαδὴ ἐὰν τὸ ἀέριον μίγμα ἀποτελεῖτο ἐκ περισσοτέρων συστατικῶν, ἐφ' ὅσον ἐχρησιμοποιεῖτο ὡς καταστατικὴ ἐξίσωσις ἡ (32) καὶ ὑπετίθετο ὅτι $b=0$, θὰ προέκυπτεν :

$$v_i = \frac{RT}{P} + B_{ii} \quad (10.3.40)$$

αποτέλεσμα δηλαδή ὅμοιον πρὸς τὸ ἐκφραζόμενον διὰ τῶν ἐξισώσεων (38) καὶ (39) διὰ τὴν περίπτωσηιν δύο μόνον συστατικῶν.

Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (40) εἰς τὴν (27) ἔχομεν, κατόπιν ὁλοκληρώσεως, τὴν ἐξίσωσιν :

$$f_i = P x_i \exp \left[\frac{B_{ii} P}{RT} \right] \quad (10.3.41)$$

Συγκρίνοντας τὴν ἐξίσωσιν (41) πρὸς τὴν (9.6.15) καὶ λαμβάνοντας ὑπ' ὄψιν ὅτι εἰς τὴν τελευταίαν ἡ f ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν f_i^0 , ἔχομεν :

$$f_i(T, P, x_i) = x_i f_i^0(T, P) \quad (10.3.42)$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις ἀποδεικνύει τὴν ἰσχύν τοῦ ὑπὸ τῶν Lewis καὶ Randall προταθέντος κανόνος, συμφώνως πρὸς τὸν ὁποῖον ἡ πτητικότης συστατικοῦ i εἰς μίγμα ἀερίων συγκεντρώσεως x_i ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν τοῦτο ἰσοῦται πρὸς τὴν πτητικότητα τοῦ καθαρῶς τούτου συστατικοῦ, ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν (ὡς εἰς τὸ μίγμα), πολλαπλασιασμένην ἐπὶ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα x_i .

Εἰσαγωγή τῆς ἐξισώσεως (40) εἰς τὴν (28) δίδει, ἐντὸς τῆς περιοχῆς ἰσχύος τῆς (40) (χαμηλαὶ πιέσεις, ἰσχύς ἐξισώσεως 6), διὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τὴν ἐξίσωσιν :

$$\mu_i = \mu_i^+(T) + RT \ln(P x_i) + B_{ii} P \quad (10.3.43)$$

Αἱ ἐξισώσεις (13) καὶ (28) ἰσχύουν γενικῶς ἐπὶ πραγματικῶν ἀερίων μιγμάτων ἄνευ οὐδενὸς περιορισμοῦ, ἡ ἐξίσωσις (30) ἰσχύει δι' ἰδανικὰ μίγματα ἀερίων καὶ τέλος ἡ (43) διὰ μίγματα ἀερίων εἰς χαμηλὰς πιέσεις. Εἶναι ἅπασαι θεμελιώδεις ἐξισώσεις.

Μὲ ἀφαιρητὴν ἐκάστην τῶν ἀνωτέρω ἐξισώσεων δύνανται νὰ προκύψουν αἱ ὑπόλοιποι μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες, ὡς καὶ αἱ ιδιότητες μίξεως, δι' ἐκάστην τῶν κατηγοριῶν, τὰς ὁποίας αὐταὶ ἀντιπροσωπεύουν.

Οὕτω δι' ἰδανικὰ μίγματα, διὰ μερικῆς παραγωγίσεως τῆς ἐξισώσεως (30) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ σύνθεσιν καὶ λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὴν ἐξίσωσιν (10.1.3), ἔχομεν :

$$-\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = s_i = s_i^+(T) - R \ln(P x_i) \quad (10.3.44)$$

Εἰσαγωγή τῶν ἐξισώσεων (30) καὶ (44) εἰς τὴν ἐξίσωσιν (10.1.1) δίδει διὰ τὴν μερικὴν γραμμομοριακὴν ἐνθαλπία τὴν ἐξίσωσιν :

$$h_i = h_i^+(T) \quad (10.3.45)$$

$$\delta\text{που} \quad s_i^+(T) = - \frac{d\mu_i^+(T)}{dT}$$

$$\text{και} \quad h_i^+(T) = \mu_i^+(T) - T \frac{d\mu_i^+(T)}{dT} \quad (10.3.46)$$

*Η εξίσωσις (45) δια μέρικῆς παραγωγίσεως ὡς πρὸς T δίδει :

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = c_{i, P} = \frac{dh_i^+(T)}{dT} = c_{i, P}^+ = - \frac{Td^2\mu_i^+}{dT^2} \quad (10.3.47)$$

*Επίσης ἐκ τῆς εξισώσεως (30), δια μέρικῆς παραγωγίσεως ὡς πρὸς P καὶ χρησιμοποίησεως τῆς εξισώσεως (10.1.2), προκύπτει :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = v_i = \frac{RT}{P} = v_i^0 \quad (10.3.48)$$

*Ἐκ τῶν (45), (47) καὶ (48) προκύπτει ὅτι αἱ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες ἐνθαλπίας, θερμοχωρητικότητος καὶ ὄγκου εἶναι, εἰς ἰδανικὸν ἀέριον μίγμα, ἀνεξάρτητοι τῆς συνθέσεως.

*Ἡ μερικὴ γραμμομοριακὴ ιδιότης μίξεως ἰδανικοῦ μίγματος (ἢ μεταβολὴ τῆς τιμῆς μιᾶς γραμμομοριακῆς ιδιότητος κατὰ τὴν ἰσόθερμον καὶ ἰσοβαρῆ μεταφορὰν ἑνὸς γραμμομορίου τοῦ καθαροῦ τούτου συστατικοῦ εἰς δεδομένης συνθέσεως ἰδανικὸν μίγμα ἀπείρου ποσότητος, ὥστε κατὰ τὴν μεταφορὰν νὰ παραμείνη ἡ σύνθεσις ἀμετάβλητος), δηλαδὴ ἡ διαφορὰ :

$$\Delta z_i = z_i - z_i^0 \quad (10.3.49)$$

δύναται νὰ ὑπολογισθῇ δι' ἀφαιρέσεως, ἀντιστοίχως, τῶν (9.6.10), (9.6.26), (9.6.27) καὶ (9.6.28) ἐκ τῶν (30), (44), (45) καὶ (48). Οὕτω λαμβάνομεν :

$$\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln x_i \quad (10.3.50)$$

$$\Delta s_i = s_i - s_i^0 = - R \ln x_i \quad (10.3.51)$$

$$\Delta h_i = h_i - h_i^0 = 0 \quad (10.3.52)$$

$$\Delta v_i = v_i - v_i^0 = 0 \quad (10.3.53)$$

Ἄπου ὁ δείκτης $_i^0$ ἀναφέρεται εἰς τὸ καθαρὸν συστατικὸν i .

Διὰ τὰς μέσας γραμμομοριακὰς ιδιότητας μίξεως ἰδανικοῦ αερίου μίγματος προκύπτουν, ἐκ τῆς εἰσαγωγῆς τῶν εξισώσεων (50-53) εἰς τὴν (10.2.4), αἱ ἀκόλουθοι εξισώσεις :

$$\Delta \bar{G}_m = \sum_1^c x_i RT \ln x_i \quad (10.3.54)$$

$$\Delta \bar{s}_m = - \sum_1^c x_i R \ln x_i \quad (10.3.55)$$

$$\Delta \bar{H}_m = 0 \quad (10.3.56)$$

$$\Delta \bar{v}_m = 0 \quad (10.3.57)$$

Ἐκ τῶν (56) καὶ (57) προκύπτει ὅτι ὁ σχηματισμὸς ἰδανικοῦ μίγματος ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν δὲν συνοδεύεται ἀπὸ μεταβολὴν εἰς τὸν ὄγκον καὶ τὴν ἐνθαλπίαν.

Διὰ πραγματικὰ ἀέρια μίγματα ὑπὸ πιέσεις κειμένας ἐντὸς τῆς περιοχῆς ἰσχύος τῆς ἐξισώσεως (43) λαμβάνομεν ἐξ αὐτῆς, δι' ἀναλόγου μαθηματικῆς ἐπεξεργασίας, διὰ τὰς μερικὰς γραμμομοριακὰς ιδιότητας τοῦ μίγματος τὰς ἀκολουθούσας ἐξισώσεις :

$$s_i = s_i^+(T) - R \ln(P x_i) - \frac{dB_{ii}}{dT} P \quad (10.3.58)$$

$$h_i = h_i^+(T) + \left[B_{ii} - T \frac{dB_{ii}}{dT} \right] P \quad (10.3.59)$$

$$c_{i,P} = c_{i,P}^+(T) - \frac{d^2 B_{ii}}{dT^2} TP \quad (10.3.60)$$

$$v_i = \frac{RT}{P} + B_{ii} \quad (10.3.61)$$

Αἱ μερικαὶ καὶ μέσαι γραμμομοριακαὶ ιδιότητες μίξεως δύνανται νὰ προκύψουν κατ' ἀκριβῶς ἀνάλογον τρόπον, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἰδανικοῦ μίγματος.

Οὕτω, διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (43) καὶ (58-61) μετὰ τῶν (9.6.16) καὶ (9.6.31), (9.6.33), (9.6.35-36), προκύπτουν αἱ ἐξισώσεις :

$$\Delta \mu_i = RT \ln x_i \quad (10.3.62)$$

$$\Delta s_i = - R \ln x_i \quad (10.3.63)$$

$$\Delta h_i = 0 \quad (10.3.64)$$

$$\Delta c_{i,P} = 0 \quad (10.3.65)$$

$$\Delta v_i = 0 \quad (10.3.66)$$

Προφανώς αἱ μέσαι γραμμομοριακαὶ ιδιότητες μίξεως λαμβάνουν τὰς αὐτὰς τιμὰς ὡς καὶ εἰς τὰ ἰδανικὰ μίγματα, δηλαδὴ ἀποδίδονται διὰ τῶν ἐξισώσεων (54 - 57). Τοῦτο δὲν ἐκπλήσσει, δεδομένου ὅτι διὰ τὴν παραγωγὴν τῆς ἐξισώσεως (43) ἐκ τῆς ἐξισώσεως (32), ἰσχυροῦσης διὰ χαμηλᾶς πιέσεως, ἐλήφθη ὑπ' ὄψιν ἡ ὑπόθεσις ἢ ἐκφραζομένη ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (6), κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ἀλληλεπίδρασις μεταξὺ δύο σωματιδίων A καὶ B ἰσοῦται πρὸς τὴν μέσην τιμὴν τῶν ἀλληλεπιδράσεων μεταξὺ τῶν σωματιδίων A, A ἀφ' ἑνὸς καὶ τῶν σωματιδίων B, B ἀφ' ἑτέρου.

Διὰ πραγματικὰ μίγματα γενικῶς δύνανται ἐκ τῆς ἐξισώσεως (13) νὰ παραχθοῦν κατὰ τὸν ἐκτεθέντα τρόπον αἱ ὑπόλοιποι μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες. Οὕτως ἔχομεν :

$$s_i = s_i^+(T) - R \ln f_i - RT \left[\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right]_{P, x_i} \quad (10.3.67)$$

$$h_i = h_i^+(T) - RT^2 \left[\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right]_{P, x_i} \quad (10.3.68)$$

$$v_i = RT \left[\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right]_{T, x_i} \quad (10.3.69)$$

$$c_{i, P} = c_{i, P}^+(T) - 2RT \left[\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right]_{P, x_i} - RT^2 \left[\frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial T^2} \right]_{P, x_i} \quad (10.3.70)$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (13) καὶ (67 - 69) μετὰ τῶν ἐξισώσεων (9.6.14) καὶ (9.6.22), (9.6.24 - 25) δύνανται νὰ προκύψουν αἱ ἐξισώσεις διὰ τὰς μερικὰς καὶ μέσας γραμμομοριακὰς ιδιότητες μίξεως. Συγκεκριμένως διὰ τὴν μερικὴν καὶ μέσην γραμμομοριακὴν ἐλευθέραν ἔνθαλπian μίξεως ἔχομεν :

$$\Delta G_i = \Delta \mu_i = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (10.3.71)$$

$$\Delta \bar{G}_m = \sum_1^c x_i \Delta \mu_i = \sum_1^c x_i RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (10.3.72)$$

Ἐὰν τέλος ὡς ἀφετηρία χρησιμοποιηθῇ ἡ ἐξίσωσις (28), λαμβάνομεν διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ὑπὸ σταθερὰ P καὶ x_i :

$$s_i = s_i^+(T) - R \ln x_i - R \ln P - \int_0^P \left[\left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_{P', x_i} - \frac{R}{P'} \right] dP' \quad (10.3.73)$$

Ἡ γραμμομοριακὴ ἔντροπία τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ i προκύπτει διὰ παραγωγίσεως τῆς (9.6.8) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, εἶναι δέ :

$$s_i^0 = s_i^+(T) - R \ln P - \int_0^P \left[\left(\frac{\partial v_i^0}{\partial T} \right)_{P', x_i} - \frac{R}{P'} \right] dP' \quad (10.3.74)$$

Οὕτως ἐκ τῶν (73) καὶ (74) ἔχομεν τὰς :

$$s_i - s_i^0 = -R \ln x_i + \int_0^P \left[\left(\frac{\partial v_i^0}{\partial T} \right)_{P', x_i} - \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_{P', x_i} \right] dP' \quad (10.3.75)$$

$$\Delta \bar{s}_m = -R \sum_1^c x_i \ln x_i + \sum_1^c x_i \int_0^P \left[\left(\frac{\partial v_i^0}{\partial T} \right)_{P', x_i} - \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_{P', x_i} \right] dP' \quad (10.3.76)$$

Τέλος διὰ τὰς Δh_i καὶ $\Delta \bar{h}_m$ λαμβάνομεν :

$$\Delta h_i = \int_0^P \left[\Delta v_i - T \left(\frac{\partial \Delta v_i}{\partial T} \right)_{P', x_i} \right] dP' \quad (10.3.77)$$

$$\Delta \bar{h}_m = \sum_1^c x_i \int_0^P \left[\Delta v_i - T \left(\frac{\partial \Delta v_i}{\partial T} \right)_{P', x_i} \right] dP' \quad (10.3.78)$$

Ἐκτεταμένας συζητήσεις προεκάλεσεν εἰς τὸ παρελθὸν ἡ προσπάθεια φυσικῆς ἐρμηνείας τῆς ἐξίσωσος (76) καὶ τῆς ἀναλόγου δι' ἰδανικὸν μίγμα (55). Ἡ ἐξίσωσις (76) ἀποτελεῖ τὴν ἔκφρασιν τῆς μεταβολῆς τῆς ἔντροπίας τῆς συνυφασμένης μετὰ τὴν ἀνάμειξιν π.χ. δύο ἀερίων, ὑπὸ P, T σταθερά, εὐρισκομένων ἀρχικῶς εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Ὑποθέσωμεν ὅτι τὰ δύο ἀέρια εἶναι τόσον ὅμοια, ὥστε δὲν εἶναι δυνατὴ πειραματικὴ διάκρισις μεταξὺ τῶν. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐξίσωσις (55) εὐρίσκει ἐφαρμογὴν. Ὑποθέσωμεν, ἐν συνεχείᾳ, ὅτι πρόκειται περὶ ἀναμίξεως δύο ἀκριβῶς ὁμοίων ἀερίων. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἔχομεν :

$$x_1 = 1 \quad \text{καὶ} \quad \Delta \bar{s}_m = 0$$

Πρὶν ἢ θεμελιωθῇ ἡ κβαντομηχανικὴ ἦτο δύσκολον νὰ κατανοηθῇ διατὶ ἡ ἔντροπία μίξεως ἔπρεπε νὰ παρουσιάσῃ μίαν ἀσυνεχῆ μεταβολὴν μεταξὺ τῆς περιπτώσεως, κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ δύο ἀέρια εἶναι ἀκριβῶς ὅμοια καὶ ἐπομένως $\Delta S_m = 0$, καὶ τῆς περιπτώσεως κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ δύο ἀέρια εἶναι τόσον ὅμοια, ὥστε πειραματικὴ διάκρισις μεταξὺ τούτων νὰ καθίσταται ἀδύνατος, ἐμφανίζεται ὁμως ἔντροπία μίξεως ἴση πρὸς:

$$-R [x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln (1-x_1)]$$

ὡς τοῦτο προκύπτει ἐκ τῆς (55) προκειμένου περὶ δύο συστατικῶν. Ἡ διαφορὰ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις πηγάζει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι δύο μόρια τοῦ αὐτοῦ εἴδους δὲν δύνανται νὰ διακριθοῦν. Μόρια ὁμως διαφόρου εἴδους, ἔστω καὶ λίαν ὅμοια, διαφέρουν ἀλλήλων εἰς τὸν ἀριθμὸν νετρονίων ἢ πρωτονίων καὶ ἠλεκτρονίων, εἶναι ἐπομένως κατ' ἀρχὴν διακρισίμα, ἔστω καὶ ἂν πειραματικῶς ἡ διάκρισις εἶναι ἀδύνατος. Εἶναι ἄρα κατ' ἀνάγκην ἀσυνεχῆς ἡ μετάβασις ἀπὸ τῆς περιπτώσεως δύο λίαν ὁμοίων μοριακῶν εἰδῶν εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ μόρια εἶναι ἀπολύτως ὅμοια.

§ 10.4. Διαλύματα

Εἰς τὴν παροῦσαν καὶ τὰς ἐπομένας παραγράφους τοῦ Κεφαλαίου τούτου θὰ ἐξετασθοῦν συμπεπυκνωμένα (ὑγρά ἢ στερεὰ) ὁμοιογενῆ συστήματα ἐκ δύο ἢ περισσοτέρων συστατικῶν. Ὁ ὅρος διαλύματα θὰ προτιμηθῇ διὰ τὰ συστήματα αὐτά, ἀντὶ τοῦ ὅρου μίγματα, τοῦ τελευταίου ὅρου χρησιμοποιεθέντος κυρίως διὰ συστήματα εἰς τὴν ἀέριον φάσιν.

Πρὸς τούτοις τὰ διαλύματα, κυρίως ὡς ὑγρά, θὰ ἐξετασθοῦν ἐν ἰσορροπία πρὸς ἐτέρας φάσεις, ὡς τὴν ἀέριον, τὴν στερεὰν ἢ ἄλλην ὑγράν.

Ἐπενθυμίζομεν τὸ περιεχόμενον τῆς παραγράφου (7.9), ὡς καὶ τῆς παραγράφου (1) τοῦ παρόντος Κεφαλαίου, τὸ ὁποῖον εἰς τὴν περιοχὴν τῶν διαλυμάτων, ὡς καὶ τῶν μιγμάτων, συστημάτων κατ' ἐξοχὴν ἀνοικτῶν, εὐρίσκει ἰδιαιτέραν ἐφαρμογὴν. Οὕτως ἡ γενικευμένη ἐξίσωσις Gibbs - Duhem, εἴτε ὑπὸ τὴν μορφήν τῆς ἐξίσωσεως (7.9.11) ἢ τῶν συναφῶν ἐξισώσεων (7.9.12 - 14), ἐκφράζει τὸν τρόπον συνδέσεως μεταξὺ τῶν μερικῶν γραμμομοριακῶν ιδιοτήτων ἑνὸς διαλύματος (ἢ μίγματος). Ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ ἐφαρμογὴ αὐτῆς εἰς τὴν περίπτωσιν διαλύματος ἐκ δύο συστατικῶν. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐξίσωσις (7.9.14), ἰσχύουσα ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν, γράφεται:

$$x_1 \left(\frac{\partial z_1}{\partial x_2} \right)_{P, T} + x_2 \left(\frac{\partial z_2}{\partial x_2} \right)_{P, T} = 0 \quad (10.4.1)$$

Δεδομένου ὅτι $x_1 + x_2 = 1$, ἡ (1) δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\left(\frac{\partial z_1}{\partial x_2}\right)_{P,T} \Big/ \left(\frac{\partial z_2}{\partial x_2}\right)_{P,T} = -\frac{x_2}{1-x_2} \quad (10.4.2)$$

Ούτως αϊ κλίσεις τῶν καμπυλῶν $z_1 = z_1(x_2)$ καὶ $z_2 = z_2(x_2)$ δὲν εἶναι ἀνεξάρτητοι διὰ δεδομένην σύνθεσιν τοῦ διαλύματος, ἀλλὰ συνδέονται συμφῶνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (2). Διὰ σύνθεσιν $x_1 = x_2 = 0.5$ αϊ κλίσεις εἶναι ἴσαι καὶ ἀντίθετοι. Ἡ ἐμφάνισις ἀκροτάτου (μεγίστου ἢ ἐλαχίστου) εἰς τὴν μίαν τῶν καμπυλῶν ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἐμφάνισιν ἀκροτάτου (ἐλαχίστου ἢ μεγίστου) εἰς τὴν ἑτέραν τῶν καμπυλῶν καὶ εἰς τὴν αὐτὴν σύνθεσιν τοῦ διαλύματος.

Περισσότερον ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ συμπεριφορὰ τῶν μερικῶν γραμμομοριακῶν ἰδιοτήτων εἰς περιπτώσιν ἐξόχως ἀραιοῦ διαλύματος. Οὔτως ἐκ τῆς (2) προκύπτει ὅτι διὰ $x_2 \rightarrow 0$ ὑφίστανται δύο δυνατότητες :

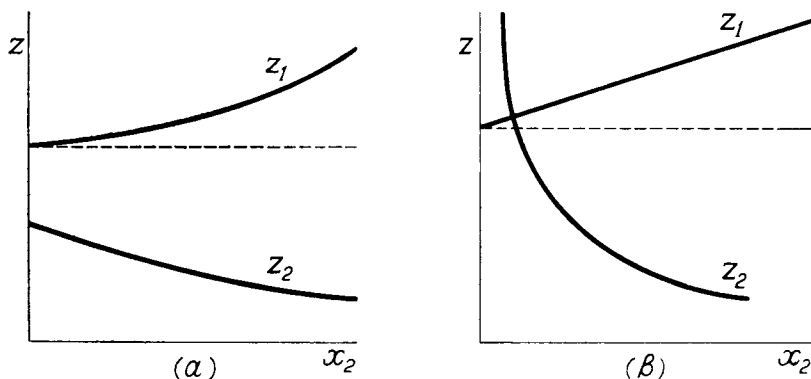
$$\text{ἢ } \frac{\partial z_1}{\partial x_2} \rightarrow 0, \quad \text{ἢ } \frac{\partial z_2}{\partial x_2} \rightarrow \infty$$

Ἀναλυτικώτερον, εἶναι δυνατὰ αϊ ἀκόλουθοι δύο περιπτώσεις :

$$\alpha) \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial z_1}{\partial x_2} = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial z_2}{\partial x_2} = \alpha \neq 0 \quad (10.4.3)$$

$$\beta) \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial z_1}{\partial x_2} = \alpha, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial z_2}{\partial x_2} = -\infty \quad (10.4.4)$$

Αἱ δύο ὡς ἄνω περιπτώσεις παρίστανται διαγραμματικῶς εἰς τὸ σχῆμα (1).



Σχῆμα 10.4.1. Συμπεριφορὰ τῶν μερικῶν γραμμομοριακῶν ἰδιοτήτων εἰς τὴν περιοχὴν ἐξόχως ἀραιοῦ διαλύματος.

Ἡ ἀντίθετος βεβαίως συμπεριφορὰ ἀπαντᾶται διὰ $x_2 \rightarrow 1$. Λεπτομερεστέρα μελέτη τῶν διαλυμάτων προϋποθέτει τὴν γνώσιν τῆς ἐξαρτήσεως τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ μ_i ἑκάστου τῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος ἀπὸ τὴν σύνθεσιν αὐτοῦ. Ἡ ἐξάρτησις αὕτη δὲν προβλέπεται ἀπὸ τὴν θερμοδυναμικὴν. Δύναται νὰ προκύψῃ πειραματικῶς ἢ ἐκ τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς. Ἐξ ἀμφοτέρων τῶν πηγῶν δικαιολογεῖται ἡ εἰσαγωγή ἐνὸς συστήματος μὲ ἐξόχως ἀπλᾶς ιδιότητος, τοῦ ἰδανικοῦ διαλύματος, τὸ ὁποῖον, ὡς θὰ ἴδωμεν, διευκολύνει τὴν μελέτην τῶν διαλυμάτων τόσο ἐν τῇ περιοχῇ ὑψηλῆς ἀραιώσεως (ἰδανικῶν ἀραιῶν), ὅσον καὶ καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τῆς συνθέσεώς των (πραγματικῶν διαλυμάτων).

Εἰς τὰς ἀκολουθοῦσας παραγράφους θὰ ἐξετασθοῦν κειχωρισμένως αἱ ὡς ἄνω κατηγορίαι διαλυμάτων.

§ 10.5. Ίδανικά διαλύματα

Ὡς ἐπανελημμένως ἐλέχθη, δὲν ὑφίσταται, ἀπὸ θερμοδυναμικῆς πλευρᾶς, διαφορὰ μεταξὺ μίγματος καὶ διαλύματος. Εἶναι ἐπομένως λογικὸν νὰ ἐπεκτείνωμεν τὴν ἔννοιαν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου μίγματος καὶ εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὑγροῦ μίγματος, δηλαδὴ τοῦ διαλύματος. Κατ' ἀναλογίαν ἡ ἐξίσωσις (10.3.30) θὰ ἠδύνατο νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὸν ὄρισμόν τοῦ ἰδανικοῦ διαλύματος. Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἔχει τὴν μορφήν:

$$\mu_i(P, T, x_i) = \mu_i^+(T) + RT \ln P + RT \ln x_i \quad (10.5.1)$$

Ὑφίσταται ἐν τούτοις μία βασικὴ διαφορὰ μεταξὺ τῆς ἀερίου φάσεως ἀφ' ἐνὸς καὶ τῆς συμπεπυκνωμένης ἀφ' ἑτέρου. Αὕτη ἀφορᾷ εἰς τὴν διάφορον ἐξάρτησιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ἐκ τῆς πίεσεως, ἀναγομένην εἰς τὴν διάφορον ἐξάρτησιν τοῦ ὄγκου ἀπὸ τὴν πίεσιν, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, εἰς τὰς δύο περιπτώσεις. Ὡς ἐλέχθη εἰς τὴν παράγραφον (3.8), ὁ ὄγκος ἐνὸς ἀερίου εἶναι κατὰ προσέγγισιν ἀνάλογος τοῦ ἀντιστρόφου τῆς πίεσεως ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, ἐνῶ εἰς τὰς συμπεπυκνωμένας φάσεις ὁ ὄγκος εἶναι κατὰ προσέγγισιν ἀνάλογος τῆς πίεσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀερίων, ἡ τοιαύτη ἐξάρτησις, ἰσχύουσα ἀπολύτως διὰ τὸ ἰδανικὸν ἀέριον, ὀδηγεῖ εἰς τὴν ἐμφάνισιν τοῦ ὡς πρὸς τὴν πίεσιν λογαριθμικοῦ ὄρου εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1). Ἐναντιθέτως, εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν συμπεπυκνωμένων φάσεων, ἡ προαναφερθεῖσα ἐξάρτησις τοῦ ὄγκου ἀπὸ τὴν πίεσιν εἰς χαμηλὰς πιέσεις ὀδηγεῖ, κατὰ τὴν ἔκφρασιν τῆς ἀντιστοίχου ἐξαρτήσεως τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ἀπὸ τὴν πίεσιν (ἐξίσωσις 9.7.11), εἰς τὴν ἐμφάνισιν γραμμικοῦ ὄρου, ὁ ὁποῖος μάλιστα δύναται νὰ παραμεληθῇ.

Δεδομένου ὅτι εἰς συμπεπυκνωμένας φάσεις ἡ ἐπίδρασις τῆς πίεσεως ἐπὶ

τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ αὐτῶν ἀφ' ἑνὸς μὲν εἶναι ἀμελητέα, τουλάχιστον διὰ μετρίας πιέσεις, ἀφ' ἑτέρου δὲ συνήθως δὲν εἶναι γνωστή, εἶναι προτιμότερον διὰ τὰς φάσεις αὐτὰς ἢ ἐξίσωσις (1) νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\mu_i(P, T, x_i) = \mu_i^0(P, T) + RT \ln x_i \quad (10.5.2)$$

Εἰς αὐτὴν ἡ συνάρτησις $\mu_i^0(P, T)$ παριστᾷ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ συστατικοῦ i διὰ $x_i \rightarrow 1$ ὑπὸ P καὶ T σταθερά. Ἐπομένως παριστᾷ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ συστατικοῦ i εἰς καθαρὰν κατάστασιν καὶ εἰς τὴν αὐτὴν φάσιν (ὑγρὰν ἢ στερεὰν) πρὸς τὴν τοῦ διαλύματος καὶ ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν. Ἡ κατάστασις αὕτη ἀποτελεῖ τὴν κατάστασιν ἀναφορᾶς διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τοῦ συστατικοῦ i . Εἰς ὀρισμένας περιπτώσεις ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς ἐπιλέγεται ἡ κατάστασις τοῦ καθαρῶν συστατικοῦ i ὑπὸ θερμοκρασίαν τὴν αὐτὴν πρὸς τὴν τοῦ διαλύματος, ἀλλὰ ὑπὸ πίεσιν ἴσην πρὸς τὴν μονάδα, συνήθως ἴσην πρὸς μίαν ἀτμόσφαιραν.

Αἱ βάσει τῶν δύο ὡς ἄνω καταστάσεων ἀναφορᾶς ὑπολογιζόμεναι τιμαὶ χημικοῦ δυναμικοῦ διαφέρουν ἐλάχιστα, τουλάχιστον εἰς τὴν περιοχὴν τῶν συνήθως ἐπὶ τοῦ διαλύματος ἀσκουμένων πιέσεων. Ἐν τούτοις ἡ κρῶτη ἐκ τῶν ὡς ἄνω ὀρισθειῶν καταστάσεων ἀναφορᾶς, ἢ ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν πρὸς τὰς τοῦ διαλύματος, θὰ υἱοθετηθῆ ἔνταυθα, ὡς ὀδηγοῦσα εἰς ἀπλουστέρας ἐκφράσεις τῶν μερικῶν καὶ μέσων γραμμομοριακῶν ἰδιοτήτων διαλύσεως.

Ἡ ἐξίσωσις (2) ἀποτελεῖ τὸν ὀρισμὸν τοῦ ἰδανικοῦ διαλύματος. Ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τὰ χημικὰ δυναμικὰ τῶν c συστατικῶν τοῦ διαλύματος δὲν εἶναι ἀμοιβαίως ἀνεξάρτητα, ἀλλὰ συνδέονται διὰ τῆς ἐξισώσεως Gibbs-Duhem, θὰ δεῖξωμεν ὅτι ἐὰν διάλυμα εἶναι ἰδανικὸν ὡς πρὸς τὰ $c - 1$ συστατικά, εἶναι ἀναγκαίως ἰδανικὸν καὶ ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν c .

Ἡ ἐξίσωσις Gibbs-Duhem (7.5.14), ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν καὶ κατόπιν διαιρέσεως διὰ τοῦ ὀλικοῦ ἀριθμοῦ γραμμομορίων, γράφεται :

$$\sum_1^c x_i d\mu_i = 0 \quad (10.5.3)$$

Διαφόρισις τῆς ἐξισώσεως (2), ὑπὸ P, T σταθερά, ὀδηγεῖ εἰς τὰς ἐξισώσεις :

$$d\mu_i = \frac{RT}{x_i} dx_i \quad (i = 1, 2, \dots, c - 1) \quad (10.5.4)$$

Εἰσαγωγὴ τῶν ἐξισώσεων (4) εἰς τὴν (3) δίδει :

$$x_c d\mu_c + \sum_1^{c-1} RT dx_i = 0 \quad (10.5.5)$$

Ἄλλα $\sum_1^c x_i = 1$ καὶ ἐπομένως :

$$dx_c + \sum_1^{c-1} dx_i = 0 \quad (10.5.6)$$

εἴτε :

$$-RTdx_c = \sum_1^{c-1} RTdx_i \quad (10.5.7)$$

Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (7) εἰς τὴν (5) λαμβάνομεν :

$$d\mu_c = RT \frac{dx_c}{x_c} \quad (10.5.8)$$

Ὁλοκλήρωσις τῆς ἐξισώσεως (8) δίδει :

$$\mu_c = \mu_c(P, T) + RT \ln x_c \quad (10.5.9)$$

ὅπου $\mu_c(P, T)$ σταθερὰ ὀλοκληρώσεως, συνάρτησις τῆς P καὶ T μόνον. Δοθέντος ὅτι ἡ ἐξίσωσις (9) ἰσχύει καὶ διὰ $x_c = 1$, ἔχομεν :

$$\mu_c(P, T) = \mu_c^0(P, T) \quad (10.5.10)$$

Εἰσαγωγή τῆς ἐξισώσεως (10) εἰς τὴν (9) δίδει διὰ τὸ συστατικὸν c τὴν σχέσιν :

$$\mu_c = \mu_c^0(P, T) + RT \ln x_c \quad (10.5.11)$$

ἢ ὅποια εἶναι ἡ αὐτὴ πρὸς τὴν (2). Ἐπομένως καὶ τὸ συστατικὸν c συμπεριφέρεται ὡς ἰδανικόν.

Αἱ ὑπόλοιποι γραμμομοριακαὶ ιδιότητες, ὡς καὶ αἱ μερικαὶ καὶ μέσαι γραμμομοριακαὶ ιδιότητες διαλύσεως, δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2) κατὰ τὸν εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων μιγμάτων ἐκτεθέντα τρόπον (§ 10.3).

Οὕτω, λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν ὅτι εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἡ κατάστασις ἀναφορᾶς εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως, ἔχομεν :

$$s_i = - \left[\frac{\partial \mu_i^0(P, T)}{\partial T} \right]_P - R \ln x_i = s_i^0(P, T) - R \ln x_i \quad (10.5.12)$$

$$h_i = \mu_i^0(T, P) + T s_i^0(T, P) = h_i^0(T, P) \quad (10.5.13)$$

$$v_i = v_i^0(P, T) \quad (10.5.14)$$

(Υπενθυμίζομεν ότι τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα εἶναι ἀνεξάρτητον τῆς πίεσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας).

Διὰ τὰς μερικὰς γραμμομοριακὰς ιδιότητες διαλύσεως, $\Delta z_i = z_i - z_i^0$, δεδομένου ὅτι εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἡ κατάστασις ἀναφορᾶς εἶναι ἡ τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν μὲ τὴν τοῦ διαλύματος, ἔχομεν ἐκ τῶν ἐξισώσεων (2) καὶ (12-14):

$$\Delta \mu_i = RT \ln x_i \quad (10.5.15)$$

$$\Delta s_i = -R \ln x_i \quad (10.5.16)$$

$$\Delta h_i = 0 \quad (10.5.17)$$

$$\Delta v_i = 0 \quad (10.5.18)$$

Τέλος διὰ τὰς μέσας γραμμομοριακὰς ιδιότητας διαλύσεως, $\Delta \bar{z}_m = \sum_1^c x_i \Delta z_i$ λαμβάνομεν ἐκ τῶν (15-18) τὰς ἐξισώσεις:

$$\Delta \bar{G}_m = RT \sum_1^c x_i \ln x_i \quad (10.5.19)$$

$$\Delta \bar{s}_m = -R \sum_1^c x_i \ln x_i \quad (10.5.20)$$

$$\Delta \bar{h}_m = 0 \quad (10.5.21)$$

$$\Delta \bar{v}_m = 0 \quad (10.5.22)$$

Προκύπτει οὕτως ὅτι ἡ μερική γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία καὶ ὁ μερικός γραμμομοριακὸς ὄγκος τῶν συστατικῶν ἰδανικοῦ διαλύματος εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς συνθέσεως αὐτοῦ (ἐξισώσεις 13-14). Ἡ μερική καὶ μέση γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία μίξεως (ἐξισώσεις 17,21), ὡς καὶ ὁ μερικός καὶ μέσος γραμμομοριακὸς ὄγκος μίξεως (ἐξισώσεις 18,22) ἰσοῦνται πρὸς τὸ μηδέν, ὡς ἀκριβῶς καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ἰδανικῶν ἀερίων μιγμάτων.

Διὰ τὸν ὄρισμὸν τοῦ ἰδανικοῦ διαλύματος εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθῇ, ἀντὶ τῆς ἐξισώσεως (2), ἡ ἀνάλογος τῆς (19):

$$\Delta G_m = RT \sum_1^c n_i \ln \left(\frac{n_i}{\sum n_i} \right) \quad (10.5.23)$$

δεδομένου ὅτι $\Delta \bar{G}_m = \frac{\Delta G_m}{\sum n_i}$.

Διὰ παραγωγίσεως τῆς (23) ὡς πρὸς n_i , ὑπὸ P, T σταθερά, προκύπτουν

όλα αι ύπόλοιποι ιδιότητες τών ιδανικών διαλυμάτων. Ίδιαιτέρως άπλοϋς είναι ο ύπολογισμός εις περιπτώσιν ιδανικού διαλύματος εκ δύο συστατικών.

Ή είσαγωγή τής έννοιας του ιδανικού διαλύματος εις την θερμοδυναμικήν μελέτην τών διαλυμάτων εν γένει δικαιολογείται διά πολλούς λόγους, εκ τών όποιων αναφέρομεν τους ακόλουθους: Ή συμπεριφορά του ούτως όρισθέντος διαλύματος είναι ή άπλουστέρα δυνατή, τόσον από φυσικής όσον και από μαθηματικής άπόψεως. Θεωρητικώς προβλέπεται ή συμπεριφορά αυτή κατά την άνάμixin λίαν όμοίων συστατικών, ώς π.χ. ισοτόπων. Πειραματικώς διαπιστοϋται ή ύπαρξις κατά προσέγγισιν ιδανικών διαλυμάτων, ώς π.χ. τών προερχομένων δι' άναμίξεως βενζολίου και βρωμοβενζολίου, διαδοχικών μελών όμολόγων σειρών, άντιπόδων κλπ. Τέλος, αι όμοιότητες πραγματικών διαλυμάτων προς τα ιδανικά είναι περισσότερο χαρακτηριστικά τών διαφορών των. Ούτως είναι χρήσιμος πάντοτε ή σύγκρισις ένός πραγματικού διαλύματος προς έν αντίστοιχον ύποθετικόν ιδανικόν τής αυτής σύνθεσεως και υπό την αυτήν πίεσιν και θερμοκρασίαν.

§ 10.6. Ίδανικά άραιά διαλύματα

Ο χαρακτηρισμός ένός διαλύματος ώς άραιού προϋποθέτει την εις το διάλυμα παρουσίαν ένός εκ τών συστατικών εν μεγάλη περισσειά. Το συστατικόν τουτο όνομάζομεν διαλύτην και χαρακτηρίζομεν συνήθως διά του δείκτου 1.

Πειραματικώς διαπιστοϋται ότι όλα τα διαλύματα, με εξαίρεσιν τα ήλεκτρολυτικά, ύπακούουν, διά $x_1 \rightarrow 1$, εις την εξίσωσιν:

$$\mu_i(P, T, x_i) = \mu_i(P, T) + RT \ln x_i \quad (i = 1, \dots, c) \quad (10.6.1)$$

Ή κατάσταση αναφοράς, $\mu_i(P, T)$, είναι διάφορος διά τόν διαλύτην άφ' ένός και τα έν διαλύσει συστατικά άφ' έτέρου. Δεδομένου ότι ή εξίσωσις (1) ισχύει διά $x_1 = 1$, δυνάμεθα διά τόν διαλύτην να γράψωμεν αυτήν υπό την μορφήν:

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) + RT \ln x_i \quad x_1 \rightarrow 1 \quad (10.6.2)$$

ή όποία είναι όμοία προς την (10.5.2) Έπομένως ώς κατάσταση αναφοράς διά τόν διαλύτην λαμβάνεται ή του καθαρού διαλύτου υπό πίεσιν και θερμοκρασίαν τας του διαλύματος.

Ή εξίσωσις όμως (1), ώς εκ του όρισμού του άραιού διαλύματος, δέν δύναται να ισχύση διά $x_i \rightarrow 1$, όπου $i = 2, \dots, c$. Έπομένως διά τα έν

διαλύσει συστατικά δὲν δύναται νὰ ἔχη φυσικὴν σημασίαν ἀνάλογον ἐκείνης, τὴν ὁποίαν ἔχει διὰ τὸν διαλύτην. Διὰ τὰ συστατικά αὐτὰ παριστᾶ μίαν ὀριακὴν ποσότητα διὰ $x_1 \rightarrow 1$. Ἐπομένως, διὰ τὰ ἐν διαλύσει συστατικά, ἡ ἐξίσωσις (1) γράφεται :

$$\mu_i = \mu_i^* (P, T) + RT \ln x_i, \quad (i = 2, \dots, c) \quad (10.6.3)$$

$$\delta\text{που:} \quad \mu_i^* (P, T) = \lim_{x_i \rightarrow 1} (\mu_i - RT \ln x_i) \quad (10.6.4)$$

Αἱ τοιαῦται καταστάσεις ἀναφορᾶς εἶναι ὑποθετικά, δεδομένου ὅτι ἀντιστοιχοῦν πρὸς καταστάσεις εἰς τὰς ὁποίας τὰ συστατικά 2, ..., c θὰ ἠδύναντο νὰ εὐρεθοῦν, ἐὰν διετήρουν τὴν ἰδανικὴν των συμπεριφορὰν μέχρι τῆς καταστάσεως τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ 1. Αἱ καταστάσεις αὗται ἀναφορᾶς χαρακτηρίζονται συνήθως ὡς *ἀπείρως ἀραιαὶ καταστάσεις*.

Τὰ διαλύματα αὐτὰ διὰ τὴν περιοχὴν $1 - \epsilon \leq x_1 \leq 1$, ὅπου ϵ μικρὸς θετικὸς ἀριθμὸς, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἐξίσωσις (3) ἀληθεύει, ὀνομάζονται *ιδανικὰ ἀραιά*. Τὸ εὖρος τῶν συγκεντρώσεων, ἢ ἄλλως τὸ μέγεθος τοῦ ἀριθμοῦ ϵ , ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (1) καὶ (3) αἱ ὑπόλοιποι γραμμομοριακαὶ ιδιότητες τῶν συστατικῶν, ὡς καὶ αἱ μερικαὶ καὶ μέσαι γραμμομοριακαὶ ιδιότητες διαλύσεως τῶν ἰδανικῶν ἀραιῶν διαλυμάτων, δύνανται νὰ προκύψουν κατὰ τὸν συνήθη τρόπον.

Αἱ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες διὰ τὸν διαλύτην ἐκφράζονται διὰ τῶν ἰδίων ἀκριβῶς ἐξισώσεων ὡς καὶ εἰς τὰ ἰδανικὰ διαλύματα, ὡς τοῦτο ἄλλωστε προκίπτει ἐκ τῆς πλήρους συμπτώσεως τῶν ἐξισώσεων (2) καὶ (10.5.2).

Αἱ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες τῶν ἐν διαλύσει συστατικῶν, προκίπτουσαι ἐκ τῆς ἐξισώσεως (3), γράφονται :

$$s_i = s_i^* (T, P) - R \ln x_i, \quad s_i^* (T, P) = - \frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \quad (10.6.5)$$

$$h_i = h_i^* (T, P), \quad h_i^* = \mu_i^* + T s_i^* \quad (10.6.6)$$

$$v_i = v_i^* (T, P) \quad (10.6.7)$$

ὅπου $s_i^* (P, T)$, $h_i^* (P, T)$ καὶ $v_i^* (P, T)$ αἱ τιμαὶ τῶν ἀντιστοίχων μεγεθῶν εἰς τὰς ἀπείρως ἀραιὰς καταστάσεις ἀναφορᾶς.

Ὡς προκίπτει ἐκ τῶν ἐξισώσεων (6) καὶ (7), ἡ μερική γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία καὶ ὁ μερικὸς γραμμομοριακὸς ὄγκος εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς συνθέσεως τοῦ διαλύματος εἰς τὴν περιοχὴν ὀρισμοῦ τοῦ ἰδανικοῦ ἀραιοῦ διαλύματος.

Αί μερικοί γραμμομοριακοί ιδιότητες διαλύσεως ($z_i - z_i^0$) διά τὰ ἐν διαλύσει συστατικά, ὡς προκύπτουν ἐκ τοῦ ὀρισμοῦ των καὶ τῶν ἐξισώσεων (3) καὶ (5-7), δίδονται διά τῶν ἐξισώσεων:

$$\Delta\mu_i = \mu_i^* - \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (10.6.8)$$

$$\Delta s_i = s_i^* - s_i^0 - R \ln x_i \quad (10.6.9)$$

$$\Delta h_i = h_i^* - h_i^0 \quad (10.6.10)$$

$$\Delta v_i = v_i^* - v_i^0 \quad (10.6.11)$$

Σημειώνομεν τὴν διαφορὰν μεταξύ τῶν ἐξισώσεων (10.5.15-18), αἱ ὁποῖαι, ὡς ἐλέχθη, ἰσχύουν διά τὸν διαλύτην, καὶ τῶν ἐξισώσεων (8-11), αἱ ὁποῖαι ἀναφέρονται εἰς τὰ ἐν διαλύσει συστατικά. Αἱ πρῶται δίδουν τὴν μεταβολὴν εἰς τὰς ἀντιστοίχους ιδιότητες κατὰ τὴν μεταφορὰν ἑνὸς γραμμομορίου καθαροῦ διαλύτου εἰς διάλυμα συγκεντρώσεως κειμένης ἐντὸς τῆς περιοχῆς ὀρισμοῦ τοῦ ἰδανικοῦ ἀραιοῦ διαλύματος, ποσότητος δὲ τοιαύτης (ἀπείρου), ὥστε ἡ προσθήκη ἑνὸς γραμμομορίου νὰ μὴ μεταβάλλῃ τὴν συγκέντρωσιν. Εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν αἱ ἐξισώσεις (8-11) δίδουν τὴν μεταβολὴν τῆς ἀντιστοίχου ιδιότητος κατὰ τὴν μεταφορὰν ἑνὸς γραμμομορίου καθαροῦ συστατικοῦ ἢ εἰς διάλυμα ἀπείρου ποσότητος καὶ συγκεντρώσεως κειμένης εἰς τὴν περιοχὴν ὀρισμοῦ τοῦ ἰδανικοῦ ἀραιοῦ διαλύματος.

Αἱ μέσαι γραμμομοριακοί ιδιότητες διαλύσεως ὑπολογίζονται δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (10.2.4), ἡ ὁποία εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν γράφεται:

$$\Delta Z_m = x_1 \Delta z_1 + \sum_2^c x_i \Delta z_i \quad (10.6.12)$$

Οὕτω λαμβάνομεν:

$$\Delta \bar{C}_m = \sum_2^c x_i (\mu_i^* - \mu_i^0) + RT \sum_1^c x_i \ln x_i \quad (10.6.13)$$

$$\Delta \bar{s}_m = \sum_2^c x_i (s_i^* - s_i^0) - R \sum_1^c x_i \ln x_i \quad (10.6.14)$$

$$\Delta \bar{h}_m = \sum_2^c x_i (h_i^* - h_i^0) \quad (10.6.15)$$

$$\Delta \bar{v}_m = \sum_2^c x_i (v_i^* - v_i^0) \quad (10.6.16)$$

Σημειώνομεν τὴν διαφορὰν μεταξὺ τῶν γραμμομοριακῶν ιδιοτήτων διαλύσεως πρὸς σχηματισμὸν ἰδανικοῦ διαλύματος (10.5.19-22) καὶ τῶν ἀντιστοιχῶν πρὸς σχηματισμὸν ἰδανικοῦ ἀραιοῦ διαλύματος. Ἐπίσης ἐκ τῶν (15) καὶ (16) προκύπτει ὅτι ἡ ἀνάμιξις δύο ἀραιῶν ἰδανικῶν διαλυμάτων, ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν, δὲν συνοδεύεται μὲ μεταβολὴν εἰς τὴν ἐνθαλπίαν καὶ τὸν ὄγκον.

§ 10.7. Πραγματικά διαλύματα. Συντελεσταὶ ἐνεργότητος

Ὡς ἤδη ἐλέχθη, ὁ ἀριθμὸς τῶν διαλυμάτων τὰ ὁποῖα, ἔστω καὶ κατὰ προσέγγισιν, συμπεριφέρονται ὡς ἰδανικά, εἶναι πολὺ μικρὸς. Ἡ συμπεριφορὰ τῶν πλείστων τῶν διαλυμάτων, τῶν ὀνομαζομένων *πραγματικῶν διαλυμάτων*, εἶναι διάφορος τῆς διὰ τὰ ἰδανικά διαλύματα περιγραφείσης. Γενικῶς ἡ ἐξάρτησις τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τῶν συστατικῶν πραγματικοῦ διαλύματος ἐκ τῆς συνθέσεως, ὑπὸ P, T σταθερά, δὲν δύναται νὰ προκύψῃ ἀποκλειστικῶς ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς. Ἐπιβάλλει βεβαίως αὕτη ὠρισμένους περιορισμούς, ἐκ τῶν ὁποίων ὁ πλέον σημαντικὸς εἶναι ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἐξίσωσως Gibbs · Duhem (10.5.3). Περαιτέρω ἅπαντα τὰ μὴ ἠλεκτρολυτικά διαλύματα συμπεριφέρονται ἀσυμπτωτικῶς (διὰ $x_1 \rightarrow 1$) ὡς ἰδανικά ἀραιὰ διαλύματα.

Ἡ μελέτη πραγματικῶν διαλυμάτων διευκολύνεται, ἐὰν χρησιμοποιηθῇ ὡς σύστημα ἀναφορᾶς, πρὸς σύγκρισιν τῶν ιδιοτήτων του: α) διάλυμα ὑποθετικὸν εὐρισκόμενον ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν καὶ ἔχον τὴν αὐτὴν πρὸς τὸ πραγματικὸν σύνθεσιν, ὑπακοῦον ὁμως, ὡς πρὸς τὴν ἐξάρτησιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ἁπάντων τῶν συστατικῶν του, εἰς τὴν ἐξίσωσιν (10.5.2), δηλαδὴ συμπεριφερόμενον ὡς ἰδανικόν, β) διάλυμα ἐπίσης ὑποθετικόν, ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν, πίεσιν καὶ σύνθεσιν, συμπεριφερόμενον ὁμως εἰς τὴν σύνθεσιν αὐτὴν ὡς ἰδανικὸν ἀραιὸν διάλυμα, δηλαδὴ ὑπακοῦον ὡς πρὸς τὰ συστατικά 2, . . . , c εἰς τὴν ἐξίσωσιν (10.6.3) καὶ βεβαίως τὴν ἐξίσωσιν (10.6.2) ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν 1, τὸν διαλύτην.

Εἰς ἑκατέραν τῶν περιπτώσεων εἶναι χρήσιμος ἡ εἰσαγωγὴ νέων συναρτήσεων, ὡς τῶν τοῦ *προσθέτου χημικοῦ δυναμικοῦ*, τοῦ *συντελεστοῦ ἐνεργότητος* καὶ τῆς *ἐνεργότητος* δι' ἕκαστον τῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος.

Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ὀρίζομεν ὡς πρόσθετον χημικὸν δυναμικόν, μ_i^R , συστατικοῦ i, τὴν διαφορὰν τῆς τιμῆς τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τοῦ συστατικοῦ i εἰς τὸ δεδομένον πραγματικὸν διάλυμα καὶ ἐκείνης εἰς τὸ ὑποθετικὸν σύστημα ἀναφορᾶς, δηλαδὴ τὸ ἀντίστοιχον ἰδανικὸν διάλυμα. Οὕτω, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἐξίσωσως (10.5.2), ἔχομεν διὰ τὸ πρόσθετον χημικὸν δυναμικὸν μ_i^R :

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

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 συνθήκαι:

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

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

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 αϋτjης 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 ἠλεκτρολυτῶν.

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 θεωρηθῆ 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 γεννηθῆ 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 ὑπάρχουσιν 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 θεωρηθῆ 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

Ἐπιπλοῦς 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:

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

Ἀλλὰ $x_1 = 1 - \sum_2^c x_i$ 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 γραφῇ 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 συντελεστῶν 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 ἐμβαδοῦ 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 $\frac{x_1}{x_2}$, χρησιμοποιουμένων, 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 ὀλοκληρώσις 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 πραγματικῶν 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 ιδιότητες, ὡς καὶ αἱ μερικαὶ καὶ μέσαι γραμμομοριακαὶ ιδιότητες 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 ιδιότητες 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 καθαρῶ 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 ιδιότητες 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 χρησιμοποιήσεως 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 ἐνθαλπία, \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:

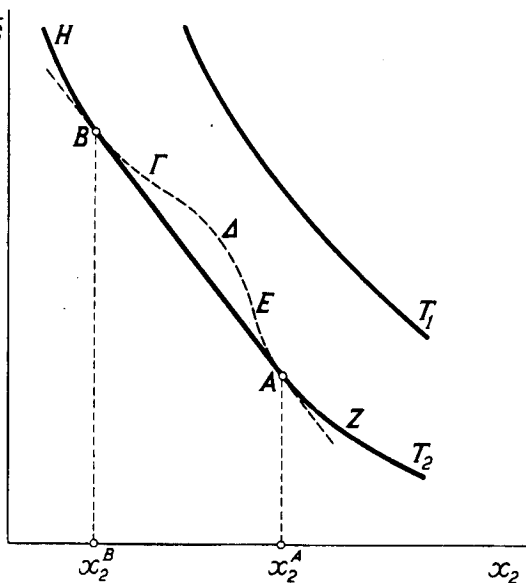
$$\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_2} = \mu_2 - \mu_1 \quad (10.12.3)$$

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 Τ καὶ Ρ 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 ἐπομένους παραγράφους, θὰ θεωρήσωμεν πραγματικὰ διαλύματα ἐκ δύο συστατικῶν. Διὰ τὴν περιγραφὴν τῶν διαλυ-

μάτων τούτων θὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν κατὰ Margules ἀνάπτυξιν τοῦ λογαρίθμου τῶν ἐνεργοτήτων τῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος εἰς σειρὰν ἀκεραίων δυνάμεων τῶν x_1 καὶ x_2 καὶ κυρίως τὴν κατὰ Guggenheim ἀνάλογον ἔκφρασιν τῆς προσθέτου γραμμομοριακῆς ἐλευθέρως ἐνθαλπίας διαλύσεως, \bar{G}_m^E .

Εἰς τὴν κατὰ Margules ἀνάπτυξιν δυνάμεθα, ἐν συμφωνίᾳ πρὸς πειραματικά δεδομένα, νὰ γράψωμεν διὰ τοὺς λογαρίθμους τῶν γ_1 καὶ γ_2 καὶ ἐπομένως διὰ τὰ πρόσθετα χημικὰ δυνσμικὰ μ_1^E καὶ μ_2^E τὰς ἐξισώσεις :

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = a_1 x_2 + b_1 x_2^2 + c_1 x_2^3 + \dots \quad (10.13.1)$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = a_2 x_1 + b_2 x_1^2 + c_2 x_1^3 + \dots \quad (10.13.2)$$

ὅπου $a_1, a_2, b_1, b_2, c_1, c_2, \dots$ συντελεσταὶ ἐξαρτώμενοι μόνον ἐκ τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως.

Οἱ συντελεσταὶ ὅμως ἐνεργότητος γ_1 καὶ γ_2 δὲν εἶναι ἀνεξάρτητοι ἀλλήλων, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (10.9.2), ἣ ὁποία εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$RT x_1 d \ln \gamma_1 + RT x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad P, T = \text{σταθ.} \quad (10.13.3)$$

Οὕτω δι' εἰσαγωγῆς τῶν ἐξισώσεων (1) καὶ (2) εἰς τὴν (3) καὶ λαμβανομένου ὑπ' ὅψιν ὅτι $dx_1 = -dx_2$, προκύπτει ἡ ἐξίσωσις :

$$\begin{aligned} a_2 + (2b_2 - a_2)x_1 + (3c_2 - 2b_2)x_1^2 - 3c_2x_1^3 + \dots \\ = (a_1 + 2b_1 + 3c_1)x_1 - (2b_1 + 6c_1)x_1^2 + 3c_1x_1^3 + \dots \end{aligned} \quad (10.13.4)$$

ἐὰν χρησιμοποιηθοῦν μόνον οἱ τρεῖς πρώτοι ὄροι τῶν (1) καὶ (2).

Δι' ἐξισώσεως τῶν συντελεστῶν τῶν δυνάμεων τῆς x_1 εἰς ἀμφοτέρωτα τὰ μέλη τῆς ἐξισώσεως (4) λαμβάνομεν :

$$\begin{aligned} a_2 &= 0 \\ 2b_2 - a_2 &= a_1 + 2b_1 + 3c_1 \\ 3c_2 - 2b_2 &= -2b_1 - 6c_1 \\ 3c_2 &= -3c_1 \end{aligned} \quad (10.13.5)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (5) προκύπτει :

$$\begin{aligned} a_2 &= a_1 = 0 \\ b_2 &= \frac{3}{2}c_1 + b_1 \\ c_2 &= -c_1 \end{aligned} \quad (10.13.6)$$

Οὕτως αἱ ἐξισώσεις (1) καὶ (2), λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν (6), γράφονται :

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = b_1 x_2^2 + c_1 x_2^3 + \dots \quad (10.13.7)$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = (b_1 + \frac{3}{2} c_1) x_1^2 - c_1 x_1^3 + \dots \quad (10.13.8)$$

Μὲ ἀφετηρίαν τὰς ἐξισώσεις (7) καὶ (8) αἱ ὑπόλοιποι θερμοδυναμικαὶ ιδιότητες δύνανται νὰ δοθοῦν ὡς συναρτήσεις τῆς συνθέσεως (§ 11). Ἰδιαιτέρως δι' εἰσαγωγῆς τῶν (7) καὶ (8) εἰς τὴν (10.12.5), ἡ \bar{C}_m^E δύναται νὰ δοθῆ ὡς συνάρτησις τῶν x_1 καὶ x_2 . Ἐν τούτοις ἡ προκύπτουσα ἐξίσωσις δὲν καθιστᾷ εὐχερῶς ἐμφανῆ τυχὸν ὑφιστάμενην συμμετρικὴν ἐξάρτησιν τῆς \bar{C}_m^E ἀπὸ τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα τῶν συστατικῶν 1 καὶ 2. Τὸ μειονέκτημα τοῦτο δὲν ὑφίσταται εἰς τὴν κατὰ Guggenheim πολυωνυμικὴν ὡς πρὸς x_1 καὶ x_2 ἔκφρασιν τῆς \bar{C}_m^E . Δεδομένου ὅτι ἡ \bar{C}_m^E μηδενίζεται διὰ $x_1 = 0$ ἢ $x_2 = 0$, πρέπει ἕκαστος ὅρος τῆς σειρᾶς νὰ περιέχη τὸν παράγοντα $x_1 x_2$. Περαιτέρω ἀναπτύσσοντες τὴν σειρὰν ὡς πρὸς $x_1 - x_2 = 1 - 2x_2$, εἰς τρόπον ὥστε ἐναλλαγὴ τῶν συστατικῶν νὰ ἔχη ὡς ἀποτέλεσμα μόνον ἐναλλαγὴν εἰς τὸ πρόσημον, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν κατὰ τὸν Guggenheim :

$$\begin{aligned} \bar{C}_m^E &= x_1 x_2 [A_0 + A_1(x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)^2 + \dots] \\ &= x_2(1 - x_2) [A_0 + A_1(1 - 2x_2) + A_2(1 - 2x_2)^2 + \dots] \quad (10.13.9) \end{aligned}$$

Οἱ συντελεσταὶ A_0, A_1, A_2, \dots εἶναι ἐξ ὀρισμοῦ ἀνεξάρτητοι τῆς συνθέσεως, συνήθως ὁμοῦς ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9) ὅλαι αἱ ὑπόλοιποι θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις δύνανται νὰ προκύψουν. Οὕτω τῇ βοήθειᾳ τῶν ἐξισώσεων (10.11.9-10) ὑπολογίζονται αἱ πρόσθετοι συναρτήσεις μ_1^E καὶ μ_2^E , ἐκ τῶν ὁποίων κατὰ τὸν συνήθη τρόπον (§ 11) ὑπολογίζονται εὐκόλως αἱ λοιπαί.

§ 10.14. Συμμετρικὰ διαλύματα

Πειραματικῶς διαπιστοῦται ἡ ὑπαρξὶς διαλυμάτων (μιγμάτων) ἐκ δύο συστατικῶν, τῶν ὁποίων ἡ \bar{C}_m^E εἶναι συμμετρικὴ ὡς πρὸς x_1 καὶ x_2 , εἰς τὰ ὁποῖα δηλαδὴ ἐναλλαγὴ τῶν x_1 καὶ x_2 εἰς τὴν (10.13.9) ἀφίνει ἀνεπηρέαστον τὴν τιμὴν τῆς \bar{C}_m^E . Θεωρητικῶς τοιαύτη συμπεριφορὰ δέον νὰ ἀναμένεται εἰς μίγματα μὲ συστατικὰ τοῦ αὐτοῦ μεγέθους καὶ σχήματος. Τὰ διαλύματα αὐτὰ ὀνομάζονται *συμμετρικὰ διαλύματα ἢ μίγματα*. Εἶναι προφανὲς ὅτι εἰς τὰ διαλύματα αὐτὰ $A_1 = 0$, ἐπίσης οἱ συντελεσταὶ περιττῶν δυ-

νάμεων τοῦ $x_1 - x_2$ μηδενίζονται. Οὕτως ἡ ἔξιωσις (10.13.9), παραμελουμένων ἀνωτέρων ὅρων, διὰ τὰ συμμετρικὰ διαλύματα γράφεται:

$$\begin{aligned}\bar{G}_m^E &= x_2(1 - x_2)[A_0 + A_2(1 - 2x_2)^2] \\ &= (A_0 + A_2)x_2(1 - x_2) - 4A_2x_2^2(1 - x_2)^2\end{aligned}\quad (10.14.1)$$

Ἐκ τῆς ἔξιωσεως (1), διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν, ἔχομεν:

$$-\bar{s}_m^E = x_2(1 - x_2)\left[\frac{\partial A_0}{\partial T} + \frac{\partial A_2}{\partial T}(1 - 2x_2)^2\right]\quad (10.14.2)$$

Δι' εἰσαγωγῆς τῶν ἔξιωσεων (1) καὶ (2) εἰς τὴν (10.11.11) λαμβάνομεν:

$$H_m^E = x_2(1 - x_2)\left[A_0 - T\frac{\partial A_0}{\partial T} + \left(A_2 - T\frac{\partial A_2}{\partial T}\right)(1 - 2x_2)^2\right]\quad (10.14.3)$$

Διὰ παραγωγίσεως τῆς ἔξιωσεως (1) ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ἔχομεν:

$$v_m^E = x_2(1 - x_2)\left[\frac{\partial A_0}{\partial P} + \frac{\partial A_2}{\partial P}(1 - 2x_2)^2\right]\quad (10.14.4)$$

Τέλος χρησιμοποιοῦντες τὰς ἔξιωσεις (10.11.9-10) λαμβάνομεν ἔκ τῆς (1):

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = x_2^2 [A_0 + A_2(x_2 - x_1)(x_2 - 5x_1)]\quad (10.14.5)$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = x_1^2 [A_0 + A_2(x_1 - x_2)(x_1 - 5x_2)]\quad (10.14.6)$$

Εἰς τὰς ἔξιωσεις (5) ἢ (6) ὁ ὅρος ὁ περιέχων τὸν A_2 μηδενίζεται διὰ $x_2 = \frac{5}{6}$

ἢ $x_2 = \frac{1}{6}$, ὡς ἐπίσης καὶ διὰ $x_2 = \frac{1}{2}$.

Αἱ συνθήκαι κρίσιμου διαλύσεως εἰς συμμετρικὰ διαλύματα προκύπτουν ἔκ τῆς ἔξιωσεως ὀρισμοῦ τῶν διαλυμάτων τούτων (ἔξιωσις 1), ἡ ὁποία, συμπεριλαμβανομένου καὶ τοῦ τετάρτου ὅρου, γράφεται:

$$\bar{G}_m^E = x_2(1 - x_2)[A_0 + A_2(1 - 2x_2)^2 + A_4(1 - 2x_2)^4]\quad (10.14.7)$$

Ἐκ ταύτης λαμβάνομεν:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \bar{G}_m^E}{\partial x_2^2} &= -2A_0 - 10A_2(1 - 2x_2)^2 - 18A_4(1 - 2x_2)^4 + 8A_2(1 - x_2)x_2 \\ &\quad + 48A_4(1 - 2x_2)^2(1 - x_2)x_2\end{aligned}\quad (10.14.8)$$

$$\frac{\partial^3 \bar{G}_m^E}{\partial x_2^3} = (1 - 2x_2) [40A_2 + 144A_4(1 - 2x_2)^2 + 8A_2 - 192A_4(1 - x_2)x_2 + 48A_4(1 - 2x_2)^2] \quad (10.14.9)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (9) καὶ (10.12.12) προκύπτει διὰ τὸ κρίσιμον σημεῖον διαλύσεως $x_2 = \frac{1}{2}$. Εἰσάγοντες τὴν τιμὴν αὐτὴν εἰς τὰς (8) καὶ (10.12.11) λαμβάνομεν :

$$-2(A_0 - A_2) = -4RT_c \quad (10.14.10)$$

$$\text{ἢ ἄλλως:} \quad T_c = \frac{A_0 - A_2}{2R} \quad (10.14.11)$$

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι λόγῳ συμμετρίας τῆς \bar{G}_m^E ὡς πρὸς x_1 καὶ x_2 τὸ κρίσιμον σημεῖον πρέπει ν' ἀντιστοιχῇ εἰς $x_2 = \frac{1}{2}$. Οὕτως ἀποδεικνύεται περαιτέρω ὅτι ἡ συνθήκη (11) εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ συντελεστοῦ A_4 ὡς καὶ τῶν ἀνωτέρων (A_6, \dots).

§ 10.15. Ἀπλᾶ διαλύματα

Ἡ ἀπλουστέρα κατηγορία συμμετρικῶν διαλυμάτων εἶναι ἐκείνη εἰς τὴν ὁποίαν οἱ συντελεσταὶ A_2, A_4, \dots εἰς τὴν ἐξίσωσιν (10.14.7) μηδενίζονται καὶ ἐπομένως ἡ ὀριζομένη ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως :

$$\bar{G}_m^E = A_0 x_2 (1 - x_2) \quad A_0 = f(P, T) \quad (10.15.1)$$

Διαλύματα ἀνήκοντα εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν ὀνομάζονται *ἀπλᾶ διαλύματα ἢ μίγματα*. Εἶναι προφανῶς ἡ ἀπλουστέρα κατηγορία διαλυμάτων, μὲ ἐξαιρέσειν τὰ ἰδανικά, διὰ τὰ ὁποῖα $A_0 = 0$. Ἀποδεικνύεται πειραματικῶς ὅτι πολλὰ μίγματα ἐκ δύο συστατικῶν συμπεριφέρονται ὡς ἀπλᾶ διαλύματα. Θεωρητικῶς προβλέπεται ὅτι μίγματα ἐκ δύο συστατικῶν, τῶν ὁποίων τὰ μόρια δέν εἶναι πολικά, εἶναι δὲ ὁμοίου ἀπλοῦ σχήματος καὶ ὁμοίου μεγέθους, πρέπει μὲ ἱκανοποιητικὴν προσέγγισιν νὰ ὑπακούουν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1).

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (1), κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸν περιγραφέντα εἰς τὰ συμμετρικὰ διαλύματα, προκύπτουν αἱ ἐξισώσεις :

$$-\bar{s}_m^E = x_2(1 - x_2) \frac{\partial A_0}{\partial T} \quad (10.15.2)$$

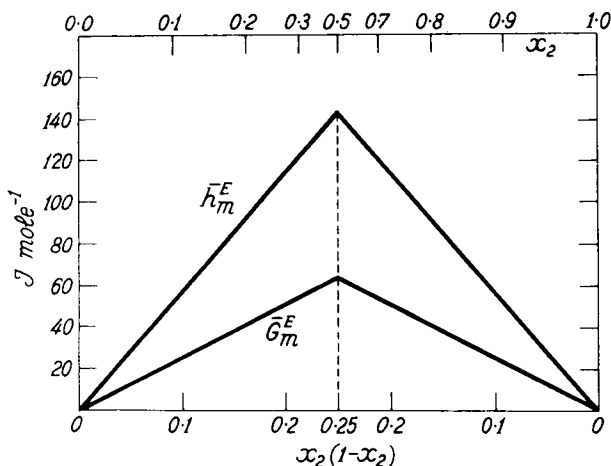
$$\bar{h}_m^E = x_2(1 - x_2) \left(A_0 - T \frac{\partial A_0}{\partial T} \right) \quad (10.15.3)$$

$$\bar{v}_m^E = x_2(1 - x_2) \frac{\partial A_0}{\partial P} \quad (10.15.4)$$

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = A_0 x_2^2 \quad (10.15.5)$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = A_0(1 - x_2)^2 \quad (10.15.6)$$

Μίγματα τετραχλωράνθρακος - κυκλοεξανίου, τετραχλωράνθρακος - βενζολίου, βενζολίου - κυκλοεξανίου κλπ., συμπεριφέρονται ἐντὸς τῆς ἀκριβείας τῶν πειραματικῶν μετρήσεων ὡς ἀπλά μίγματα. Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίστανται γραφικῶς ἡ πρόσθετος μέση γραμμομοριακὴ ἐλευθέρη ἐνθαλπία μίξεως, \bar{G}_m^E , ὡς καὶ ἡ πρόσθετος μέση γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία μίξεως (ἴση πρὸς τὴν $\Delta\bar{h}_m$) ἔναντι τοῦ $x_2(1 - x_2)$ διὰ τὸ ἀπλοῦν μίγμα τετραχλωράνθραξ (1) - κυκλοεξάνιον (2) εἰς 40°C.



Σχῆμα 10.15.1. Πρόσθετος μέση γραμμομοριακὴ ἐλευθέρη ἐνθαλπία μίξεως \bar{G}_m^E καὶ μέση γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία μίξεως \bar{h}_m^E τοῦ συστήματος τετραχλωράνθραξ - κυκλοεξάνιον εἰς 40°C.

Ἡ ἐξάρτησις τοῦ A_0 ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν διὰ τὸ ὡς ἄνω σύστημα, ὡς πειραματικῶς εὐρέθη, παρέχεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$A_0(\text{Jmole}^{-1}) = 1176 + 1.96T \ln T - 14.18T \quad (10.15.7)$$

Διά διαδοχικής παραγωγίσεως ως προς x_2 τῆς (1) λαμβάνομεν :

$$\frac{\partial \bar{G}_m^E}{\partial x_2} = A_0(1 - 2x_2) \quad (10.15.8)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{G}_m^E}{\partial x_2^2} = -2A_0 \quad (10.15.9)$$

$$\frac{\partial^3 \bar{G}_m^E}{\partial x_2^3} = 0 \quad (10.15.10)$$

Αἱ συνθήκαι διὰ τὴν κρίσιμον μίξιν λαμβάνονται δι' εἰσαγωγῆς τῆς ἐξισώσεως (9) εἰς τὴν (10.12.11) καὶ τῆς ἐξισώσεως (10) εἰς τὴν (10.12.12). Οὕτω προκύπτουν αἱ ἐξισώσεις :

$$-2A_0 = -\frac{RT}{x_2(1-x_2)} \quad (10.15.11)$$

$$0 = \frac{RT(2x_2 - 1)}{x_2^2(1-x_2)^2} \quad (10.15.12)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (12) λαμβάνομεν $x_2 = \frac{1}{2}$ (ἐν συμφωνίᾳ ἄλλωστε πρὸς τὴν διὰ λόγους συμμετρίας ἀπαιτήσιν) καὶ δι' εἰσαγωγῆς τῆς ὡς ἄνω τιμῆς εἰς τὴν ἐξίσωσιν (11) :

$$2RT_c = A_0 \quad (10.15.13)$$

Διὰ τιμὰς $\frac{A_0}{RT} < 2$ ἔχομεν πλήρη μίξιν τῶν συστατικῶν, διὰ δὲ τιμὰς

$\frac{A_0}{RT} > 2$ μερικὴν μίξιν.

Αἱ ὡς ἄνω περιπτώσεις (πλήρης, κρίσιμος καὶ μερικὴ μίξις) θὰ διερευνηθοῦν κατωτέρω ἐπὶ τῇ βάσει διαγραμμάτων ἐνεργότητος ἔναντι τῆς συνθέσεως.

Ἐπενθυμίζομεν ὅτι εἰς περίπτωσιν μὴ πλήρους μίξεως ἔχομεν ἐν ἰσορροπίᾳ δύο φάσεις α, β, καὶ ἐπομένως ἰσχύει :

$$\mu_1^a = \mu_1^b, \quad \mu_2^a = \mu_2^b \quad (10.15.14)$$

Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (10.7.3) εἰς τὰς ἐξισώσεις (14) λαμβάνομεν διὰ τὴν ἰσορροπίαν μεταξὺ δύο φάσεων, ἀντὶ τῶν (14), τὰς :

$$\mu_1^0(P, T) + RT \ln(1 - x_2^a) + RT \ln \gamma_1^a = \mu_1^0(P, T) + RT \ln(1 - x_2^b) + RT \ln \gamma_1^b \quad (10.15.15)$$

$$\mu_2^0(P, T) + RT \ln x_2^a + RT \ln \gamma_2^a = \mu_2^0(P, T) + RT \ln x_2^b + RT \ln \gamma_2^b \quad (10.15.16)$$

Δι' ἀπαλοιφῆς τῶν μ^0 καὶ χρησιμοποίησεως τῶν ἐξισώσεων (5), (6), διὰ τὴν περίπτωσιν ἀπλῶν διαλυμάτων, αἱ ἐξισώσεις (15), (16) γράφονται :

$$RT \ln(1 - x_2^a) + A_0(x_2^a)^2 = RT \ln(1 - x_2^b) + A_0(x_2^b)^2 \quad (10.15.17)$$

$$RT \ln x_2^a + A_0(1 - x_2^a)^2 = RT \ln x_2^b + A_0(1 - x_2^b)^2 \quad (10.15.18)$$

Ἐκ τῆς συμμετρίας τῶν ἐξισώσεων (17) καὶ (18) προκύπτει ὅτι :

$$x_2^a + x_2^b = 1 \quad (10.15.19)$$

Λόγῳ τῆς ἐξισώσεως (19) αἱ ἐξισώσεις (17) καὶ (18), αἱ ὁποῖαι καθορίζουν τὴν καμπύλην συνυπάρξεως μεταξὺ τῶν δύο ἐν ἰσορροπία φάσεων, συμπύπτουν εἰς μίαν.

Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (17), διὰ χρησιμοποίησεως τῆς ἐξισώσεως (19), γράφεται :

$$RT \ln(1 - x_2^a) + A_0(x_2^a)^2 = RT \ln x_2^a + A_0(1 - x_2^a)^2 \quad (10.15.20)$$

Ἐκ ταύτης παραλείποντες τὸν δείκτην a λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν :

$$\frac{1 - x_2}{x_2} = \exp \left[\left(1 - 2x_2\right) \frac{A_0}{RT} \right] \quad (10.15.21)$$

Ἡ ἐξίσωσις (21) ἐκφράζει τὴν ἐξάρτησιν τῆς συνθέσεως μιᾶς τῶν ἐν ἰσορροπία φάσεων ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Αὕτη δύναται νὰ μετασχηματισθῇ ὡς ἀκολούθως :

$$\left(\frac{1 - x_2}{x_2} \right)^{1/2} = \exp \left(\frac{1 - 2x_2}{2RT} A_0 \right) \quad (10.15.22)$$

Γνωρίζομεν ὅτι :

$$\operatorname{tanh} y = \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \quad (10.15.23)$$

Θέτοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (23) : $y = \frac{(1 - 2x_2)}{2RT} A_0$ καὶ εἰσάγοντες ἐν συνεχείᾳ εἰς αὐτὴν τὴν ἐξίσωσιν (22) λαμβάνομεν :

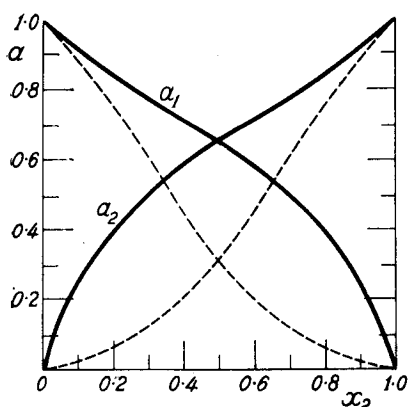
$$(1 - 2x_2) = \tanh \left[\frac{(1 - 2x_2)A_0}{2RT} \right] \quad (10.15.24)$$

Ἡ ἐξίσωσις (24) λύεται συνήθως γραφικῶς διὰ κατασκευῆς τῶν καμπυλῶν $z = 1 - 2x_2$ (διχοτόμος) καὶ $z = \tanh \left[\frac{(1 - 2x_2)A_0}{2RT} \right]$ εἰς ἄξονας z , $(1 - 2x_2)$, τῇ βοήθειά πινάκων ὑπερβολικῶν συναρτήσεων. Ἐκ τοῦ σημείου τομῆς τῶν ὡς ἄνω δύο καμπυλῶν προσδιορίζεται τὸ $1 - 2x_2$.

Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίστανται αἱ ἐνεργότητες τῶν συστατικῶν ἀπλοῦ μίγματος ὡς συναρτήσεις τῆς συνθέσεως x_2 εἰς δύο περιπτώσεις. Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις ἰσχύει $\frac{A_0}{RT} < 2$, ἔχομεν ἐπομένως πλήρη μίξιν. Εἰς

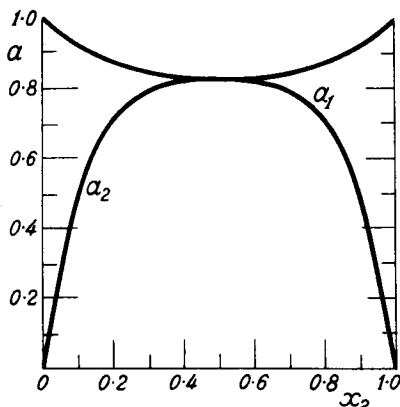
τὴν πρώτην περίπτωσιν (συνεχῆς γραμμὴ) $\frac{A_0}{RT} = 1$, εἶναι ἄρα ἡ τιμὴ τοῦ προσθέτου χημικοῦ δυναμικοῦ θετικὴ, ἡ δὲ ἐνεργότης μεγαλυτέρα τοῦ ἀντιστοίχου γραμμομοριακοῦ κλάσματος. Ἡ περίπτωσις αὕτη εἶναι γνωστὴ ὡς *θετικὴ ἀπόκλισις ἐκ τῆς ιδανικότητος*. Ἡ δευτέρα περίπτωσις (ἔστιγμένη γραμμὴ) παριστᾷ καμπύλας διὰ $\frac{A_0}{RT} = -2$, ἐπομένως ἀντιστοιχεῖ εἰς *ἀρνητικὴν ἀπόκλισιν ἐκ τῆς ιδανικότητος* (ἡ ιδανικὴ συμπεριφορὰ ἀντιστοιχεῖ προφανῶς εἰς $A_0 = 0$).

Τὸ σχῆμα (2) ἐμφανίζει τὰς ἀντιστοίχους ἐξαρτήσεις διὰ $\frac{A_0}{RT} = 2$



— $\frac{A_0}{RT} = 1$, --- $\frac{A_0}{RT} = -2$

Σχῆμα 10.15.1. Αἱ ἐνεργότητες ὡς συναρτήσεις τῆς συνθέσεως εἰς ἀπλοῦν μίγμα.



$\frac{A_0}{RT} = 2$

Σχῆμα 10.15.2. Αἱ ἐνεργότητες ὡς συναρτήσεις τῆς συνθέσεως εἰς ἀπλοῦν μίγμα.

και κατά συνέπειαν αναφέρεται εις την κρίσιμον κατάστασιν. Τέλος τὸ σχῆμα (β) ἀναφέρεται εις τὴν περίπτωσιν μὴ πλή-

ρους μίξεως $\frac{A_0}{RT} > 2$ και συγκεκριμέ-

ως διὰ $\frac{A_0}{RT} = 3$. Τὰ ἐστιγμένα τμή-

ματα παριστοῦν μετασταθεῖς και ἀσταθεῖς

περιοχές. Αἱ ἀσταθεῖς περιοχαὶ χαρακτη-

ρίζονται ἀπὸ μείωσιν τῆς ἐνεργότητος τοῦ

συστατικοῦ μὲ τὴν προσθήκην τοῦ ἐν λό-

γῳ συστατικοῦ εἰς τὸ διάλυμα. Τοῦτο

ἀντιστοιχεῖ εἰς μείωσιν τοῦ χημικοῦ δυ-

ναμικοῦ ἐκείνου τοῦ συστατικοῦ, τοῦ

ὁποίου ἡ συγκέντρωσις αὐξάνεται. Ἰσχύει

ἄρα διὰ τὴν περιοχὴν αὐτὴν: $\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} < 0$,

σχέσις ἡ ὁποία ἀποτελεῖ συνθήκην ἀστα-

θεῖας (ἔξισωσις 7.6.31). Ἡ συνεχὴς γραμ-

μὴ παριστᾷ τὰς εὐσταθεῖς καταστάσεις

τοῦ συστήματος.

Εἶναι γνωστὰ ἀπλᾶ διαλύματα, εἰς

τὰ ὁποῖα διαπιστοῦται πειραματικῶς ἡ

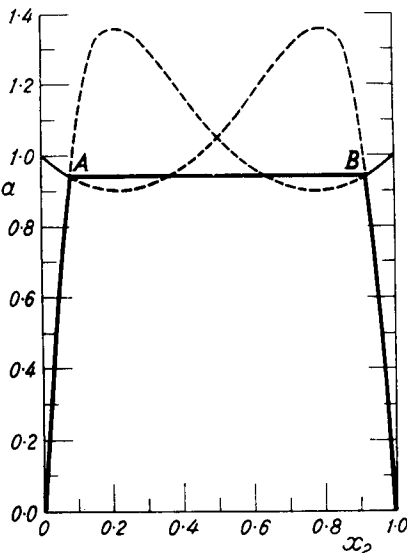
ὑπαρξίς δύο κρίσιμων θερμοκρασιῶν. Με-

ταξὺ τῶν θερμοκρασιῶν τούτων ἔχομεν

μερικὴν μίξιν, ἐκτὸς δὲ τῆς περιοχῆς αὐτῆς πλήρη τοιαύτην (περίπτωσις συ-

στήματος νικοτίνης - ὕδατος). Ἐπίσης διαπιστοῦται και ἡ ἀντίστροφος περί-

πτωσις, δηλαδὴ τῆς πλήρους μίξεως μεταξὺ τῶν δύο κρίσιμων θερμοκρασιῶν



$$\frac{A_0}{RT} = 3$$

Σχῆμα 10.15.3. Αἱ ἐνεργότητες ὡς συναρτήσεις τῆς συνθέσεως εἰς ἀπλοῦν μίγμα.

μερικὴν μίξιν, ἐκτὸς δὲ τῆς περιοχῆς αὐτῆς πλήρη τοιαύτην (περίπτωσις συστήματος νικοτίνης - ὕδατος). Ἐπίσης διαπιστοῦται και ἡ ἀντίστροφος περίπτωσις, δηλαδὴ τῆς πλήρους μίξεως μεταξὺ τῶν δύο κρίσιμων θερμοκρασιῶν και τῆς μερικῆς ἐκτὸς τῆς περιοχῆς αὐτῆς.

Εἰς τὰ ἀπλᾶ μίγματα μία τοιαύτη συμπεριφορὰ δικαιολογεῖται, ἐὰν ὁ συντελεστὴς A_0 εἶναι δευτεροβάθμιος συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας, αἱ δὲ ὑπηρερχόμενα εἰς αὐτὴν τρεῖς σταθεραὶ ἔχουν κατάλληλον μέγεθος και σημεῖον. Συγκεκριμένως ἐὰν ὁ A_0 ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας κατὰ τὴν ἔξισωσιν:

$$\frac{A_0}{R} = 2T + \frac{[t^2 - (T - T_0)^2]}{\theta} \quad (10.15.25)$$

ὅπου θ , T_0 και t θετικαὶ σταθεραὶ και $t < T_0$, ἔχομεν προφανῶς $\frac{A_0}{R} = 2T$,

ἐφ' ὅσον $T = T_0 \pm t$. Ἐπίσης ἰσχύει:

$$\frac{A_0}{R} > 2T \text{ (μερική μίξις), } \text{ἐὰν } T_0 - t < T < T_0 + t$$

$$\text{καὶ } \frac{A_0}{R} < 2T \text{ (πλήρης μίξις), } \text{ἐὰν } T > T_0 + t \text{ ἢ } T < T_0 - t$$

*Ἡ ἀντίστροφος συμπεριφορὰ ἐμφανίζεται, δηλαδὴ πλήρης μίξις μεταξὺ τῶν δύο κρίσιμων θερμοκρασιῶν, ἐὰν $\theta < 0$.

Ὁ συντελεστὴς A_0 , ὡς ἐλέχθη, ἐξαρτᾶται γενικῶς ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν πίεσιν. Εἰδικώτερον ἢ ἐξάρτησις τοῦ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δίδεται διὰ σχέσεως τῆς μορφῆς (ἐξίσωσις 7):

$$A_0 = a + bT + cT \ln T \quad (10.15.26)$$

Εἰς περίπτωσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ συντελεστὴς A_0 εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως, αἱ ἐξισώσεις (2), (3) καὶ (4) γράφονται:

$$\bar{s}_m^E = 0 \quad (10.15.27)$$

$$\Delta \bar{h}_m = \bar{h}_m^E = A_0 x_2 (1 - x_2) \quad (10.15.28)$$

$$\Delta \bar{v}_m = \bar{v}_m^E = 0 \quad (10.15.29)$$

*Ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν ἐξισώσεων (1) καὶ (28) προκύπτει ὅτι:

$$\bar{G}_m^E = \bar{H}_m^E \quad (10.15.30)$$

Διαλύματα ὑπακούοντα μὲν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1), μὲ σταθερὰν ὁμῶς A_0 ἀνεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως, ὠνομάσθησαν ὑπὸ τοῦ Hildebrand *ὀμαλὰ διαλύματα* (H. Hildebrand and Scott, Solubility of Nonelectrolytes, Reinhold, 1950). Χαρακτηριστικὸν τῶν ὀμαλῶν διαλυμάτων εἶναι ἡ ἰδανικὴ συμπεριφορὰ ὡς πρὸς τὴν ἐντροπίαν μίξεως, ἂν καὶ ἡ μίξις συνοδεύεται μὲ μεταβολὴν εἰς τὴν ἐνθαλίαν, ὡς προκύπτει ἐκ τῶν ἐξισώσεων (2 - 3).

§ 10.16. Μὴ συμμετρικὰ διαλύματα

Τὰ συμμετρικὰ διαλύματα προκύπτουν, ὡς ἐλέχθη, ἐκ τῆς γενικῆς ἐξισώσεως (10.13.9), ἐὰν οἱ συντελεσταὶ $A_1, A_3 \dots$ μηδενισθοῦν. Ὁ μεγαλύτερος ἀριθμὸς συστημάτων ἀνήκει εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν μὴ συμμετρικῶν. Ἡ ἀπλουστερά δυνατὴ περίπτωσις μὴ συμμετρικοῦ διαλύματος προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (10.13.9), ἐὰν εἰς αὐτὴν τεθῇ $A_0 + A_1 = 0$ καὶ $A_2 = A_3 = \dots = 0$. Οὕτως ἔχομεν:

$$\bar{G}_m^E = Ax_2^2(1 - x_2) \quad (10.16.1)$$

ἔαν $A=2A_0$. Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίστανται γραφικῶς αἱ ἐνεργότητες ἔναντι τῆς συνθέσεως x_2 μίγματος μὴ συμμετρικοῦ.

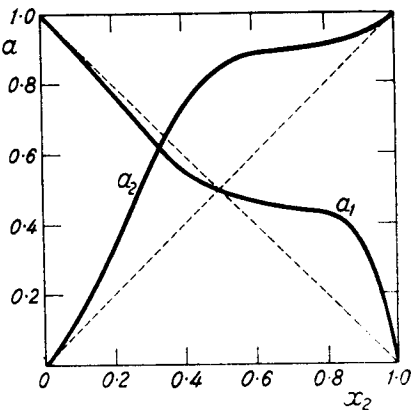
Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (1) προκύπτουν μέσφ τῶν (10.11.9 - 10) αἱ ἐξισώσεις :

$$RT \ln \frac{\alpha_1}{1-x_2} = Ax_2^2(2x_2-1) \quad (10.16.2)$$

$$RT \ln \frac{\alpha_2}{x_2} = 2Ax_2(1-x_2)^2 \quad (10.16.3)$$

Χαρακτηριστικὸν τῶν μὴ συμμετρικῶν διαλυμάτων εἶναι τὸ ὅτι ἐνῶ ὁ παράγωγος $\ln \frac{\alpha_2}{x_2} = \ln \gamma_2$ ἔχει, δι' ὅλας τὰς τι-

μάς x_2 , τὸ αὐτὸ σημεῖον μὲ τὸν συντελεστὴν A , ὁ παράγωγος $\ln \frac{\alpha_1}{1-x_2}$ ἀλλάσσει πρόσημον διὰ $x_2 > \frac{1}{2}$. Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίσταται περίπτωσις διὰ $A = \frac{1}{2} RT$.



Σχῆμα 10.16.1. Αἱ ἐνεργότητες ὡς συναρτήσεις τῆς συνθέσεως μίγματος μὴ συμμετρικοῦ.

§ 10.17. Ἀθερμικά διαλύματα

Ὡς ἀνεφέρθη εἰς τὴν παράγραφον (10.5), ὁ σχηματισμὸς ὡς ἔγγιστα ἰδανικοῦ διαλύματος προϋποθέτει ἀνάμειξιν λίαν ὁμοίων συστατικῶν. Ἀναγκαία συνθήκη πρὸς χαρακτηρισμὸν ἑνὸς διαλύματος ὡς ἰδανικοῦ εἶναι ἡ ἐκφραζομένη διὰ τῆς ἐξισώσεως (10.5.21), ἥτοι :

$$\Delta H_m = 0 \quad (10.17.1)$$

Ἡ συνθήκη αὕτη δὲν εἶναι βεβαίως ἐπαρκὴς διὰ τὸν πλήρη χαρακτηρισμὸν ἑνὸς διαλύματος ὡς ἰδανικοῦ. Ἀποτελεῖ συνέπειαν τῆς ἐξισώσεως ὄρισμοῦ τοῦ ἰδανικοῦ διαλύματος, δηλαδὴ τῆς ἐξισώσεως (10.5.1). Διαλύματα ὑπακούοντα μὲν εἰς τὴν συνθήκην (1), ὄχι ὁμως ἀναγκαίως ἰδανικά, ὀνομάζονται *ἀθερμικά διαλύματα*. Ἐκ τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς προκύπτει ὅτι διαλύματα ἐκ συστατικῶν ἐπαρκῶς ὁμοίων, ὥστε κατὰ τὴν ἀνάμειξιν τῶν νὰ μὴ παρατηρῆται μεταβολὴ εἰς τὴν ἐνθαλπία, ἀποκλίνουν τῆς ἰδανικῆς συμπεριφορᾶς, ἐφ' ὅσον διαφέρουν σημαντικῶς εἰς τὸ μέγεθος καὶ πιθαν-

νῶς τὸ σχῆμα. Μία ἰδιαιτέρως ἀπλῆ περίπτωση εἶναι ἡ ἀνάμειξις δύο συστατικῶν, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ἐν ἀποτελεῖ πολυμερὲς τοῦ ἐτέρου, ὡς π.χ. τὸ σύστημα βενζόλιον - διφαινύλιον ἢ τολουόλιον - πολυστυρόλιον. Ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι ἡ ἀπόκλισις ἐκ τῆς ἰδανικότητος ὀφείλεται εἰς τὴν διαφορὰν μεγέθους τῶν μορίων τῶν δύο συστατικῶν τοῦ διαλύματος, ἢ νέα παράμετρος, ἢ ὁποία πρέπει νὰ ὑπαιστέλη εἰς τὴν θεωρίαν τῶν διαλυμάτων τούτων, εἶναι ὁ λόγος r τῶν μοριακῶν ὄγκων καὶ κατ' ἐπέκτασιν τῶν γραμμομοριακῶν ὄγκων τῶν δύο συστατικῶν εἰς καθαρὰν κατάστασιν :

$$r = \frac{v_2^0}{v_1^0} \quad (10.17.2)$$

Ἐκ τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς προκύπτει, ὑπὸ ὠρισμένους περιορισμοὺς καὶ προσεγγίσεις, ὅτι διὰ τὰ ἀθερμικὰ διαλύματα ἢ μέση γραμμομοριακὴ ἐλευθέρη ἐνθαλπία διαλύσεως δύναται, ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν, νὰ ἀποδοθῆ ὡς συνάρτησις τῆς συγκεντρώσεως x_2 καὶ τῆς παραμέτρου r διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$\Delta \bar{G}_m = RT(1 - x_2) \ln \frac{1 - x_2}{1 - x_2 + rx_2} + RTx_2 \ln \frac{rx_2}{1 - x_2 + rx_2} \quad (10.17.3)$$

Ὅρίζομεν, κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα, τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα ὄγκου, φ , τοῦ συστατικοῦ 2 διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$\varphi = \frac{n_2 v_2^0}{n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0} = \frac{x_2 v_2^0}{(1 - x_2) v_1^0 + x_2 v_2^0} = \frac{rx_2}{1 + (r - 1)x_2} \quad (10.17.4)$$

Διὰ τὸ συστατικὸν 1 προκύπτει :

$$1 - \varphi = \frac{1 - x_2}{1 + (r - 1)x_2} \quad (10.17.5)$$

Χρησιμοποιοῦντες τὴν (4) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν τὴν (3) ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\Delta \bar{G}_m = RT(1 - x_2) \ln (1 - \varphi) + RTx_2 \ln \varphi \quad (10.17.6)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (3) προκύπτουν κατὰ τὸν συνήθη τρόπον αἱ ὑπόλοιποι ἰδιότητες τῶν ἀθερμικῶν διαλυμάτων. Οὕτως ἔχομεν :

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = RT \left[\ln \frac{1}{1 + (r - 1)x_2} + 1 - \frac{1}{1 + (r - 1)x_2} \right] \quad (10.17.7)$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = RT \left[\ln \frac{r}{1 + (r - 1)x_2} + 1 - \frac{r}{1 + (r - 1)x_2} \right] \quad (10.17.8)$$

$$\begin{aligned}\bar{C}_m^E &= RT(1 - x_2) \ln \frac{1 - \varphi}{1 - x_2} + RTx_2 \ln \frac{\varphi}{x_2} \\ &= RT[x_2 \ln r - \ln(1 + (r - 1)x_2)]\end{aligned}\quad (10.17.9)$$

$$\bar{s}_m^E = -R[x_2 \ln r - \ln(1 + (r - 1)x_2)] \quad (10.17.10)$$

$$\bar{h}_m^E = \Delta \bar{h}_m = 0 \quad (10.17.11)$$

$$\bar{v}_m^E = \Delta \bar{v}_m = 0 \quad (10.17.12)$$

Κατά ταύτα ή εξίσωσις (11), είτε ή πρὸς αὐτὴν ταυτόσημος εξίσωσις (1), ή ὁποία ἀπετέλεσε τὴν ἀναγκαίαν συνθήκην διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν ἑνὸς διαλύματος ὡς ἀθερμικοῦ, προκύπτει ὡς συνέπεια τῆς εξισώσεως (3) καὶ ἐπομένως καὶ τῆς (6), ἐκάστη τῶν ὁποίων ἀποτελεῖ τὴν ἀναγκαίαν καὶ ἰκανὴν συνθήκην πρὸς χαρακτηρισμὸν ἑνὸς διαλύματος ὡς ἀθερμικοῦ.

Ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τῆς εξισώσεως (10.7.4) μετὰ τῶν εξισώσεων (7) καὶ (8) προκύπτουν ἀντιστοίχως διὰ τὰς ἐνεργότητας α_1 καὶ α_2 αἱ ἐξισώσεις:

$$\begin{aligned}\ln \alpha_1 &= \ln \frac{(1 - x_2)}{1 + (r - 1)x_2} + \frac{(r - 1)x_2}{1 + (r - 1)x_2} \\ &= \ln(1 - \varphi) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \varphi\end{aligned}\quad (10.17.13)$$

$$\begin{aligned}\ln \alpha_2 &= \ln \frac{rx_2}{1 + (r - 1)x_2} - \frac{(r - 1)(1 - x_2)}{1 + (r - 1)x_2} \\ &= \ln \varphi - (r - 1)(1 - \varphi)\end{aligned}\quad (10.17.14)$$

Δέον νὰ σημειωθῆ ὅτι διὰ $r = 1$ αἱ ὡς ἄνω εξισώσεις μεταπίπτουν εἰς τὰς εξισώσεις ἰδανικῶν διαλυμάτων. Ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ περίπτωση, κατὰ τὴν ὁποίαν ή r εἶναι ἐπαρκῶς μεγάλη, ὥστε ή ποσότης $\frac{1}{r}$ νὰ δύναται νὰ παραμεληθῆ ἔναντι τῆς μονάδος. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ή εξίσωσις (13) γράφεται:

$$\ln \alpha_1 = \ln(1 - \varphi) + \varphi \quad r \rightarrow \infty \quad (10.17.15)$$

δηλαδὴ ή ἐνεργότης τοῦ συστατικοῦ 1 ἐξαρτᾶται ἀποκλειστικῶς ἀπὸ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα ὄγκου τοῦ ἐν διαλύσει συστατικοῦ 2. Περιπτώσεις

τοιαῦται εἶναι διαλύματα ἑλαστικοῦ εἰς μὴ πολικοὺς διαλύτας, ὡς τὸ βενζόλιον καὶ τὸ τολουόλιον. Πρέπει ὁμως νὰ σημειωθῇ ὅτι ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ($r \rightarrow \infty$), ἡ μέτρηση τῆς ἐνεργότητος a_1 (καὶ ἐπομένως, ὡς θὰ ἴδωμεν, τῆς ταπεινώσεως τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ διαλύτου) δὲν δύναται νὰ δώσῃ πληροφορίας ὡς πρὸς τὸ μέγεθος τῶν μορίων τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας, ἐκτὸς βεβαίως τῆς ἐνδείξεως ὅτι τὸ μέγεθος αὐτῶν εἶναι πολὺ μεγαλύτερον τοῦ μεγέθους τῶν μορίων τοῦ διαλύτου.

§ 10.18. Ἴσορροπία μεταξὺ ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως

α) Ἴσόθερμος ἰσορροπία. Νόμοι Raoult καὶ Henry. Εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον θὰ ἐξετασθῶν διφασικά συστήματα ἐκ c συστατικῶν, εἰς τὰ ὁποῖα αἱ ἐξωτερικαὶ συνθήκαι εἶναι τοιαῦται, ὥστε νὰ συνυπάρχουν ἐν ἰσορροπίᾳ ἡ ὑγρὰ μετὰ τῆς ἀερίου φάσεως. Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν αὐτὴν τὸ σύστημα ἔχει c βαθμοὺς ἐλευθερίας (ἐξίσωσις 7.8.1), αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ ἐπιλεγοῦν μεταξὺ τῶν P , T καὶ μεταβλητῶν συνθέσεως ἢ τῶν P , T καὶ τῶν χημικῶν δυναμικῶν. Ἐφ' ὅσον θὰ χρησιμοποιοῦνται ὡς μεταβληταὶ συνθέσεως τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα, ταῦτα θὰ συμβολίζονται διὰ τοῦ x εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν καὶ διὰ τοῦ y εἰς τὴν ἀέριον φάσιν. Διὰ τὰς ὑπολοίπους ιδιότητας θὰ χρησιμοποιῆται ὡς δείκτης ἄνω δεξιὰ τὸ L διὰ τὴν ὑγρὰν φάσιν καὶ τὸ G διὰ τὴν ἀέριον. Θὰ ἐξετάσωμεν ἀρχικῶς τὴν περίπτωση, κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ θερμοκρασία παραμένει σταθερά.

Δοθέντος ὅτι αἱ δύο φάσεις θεωροῦνται ἐν ἰσορροπίᾳ, ἰσχύει δι' ἕκαστον τῶν συστατικῶν ἡ ἐξίσωσις (7.6.11), ἦτοι :

$$\mu_i^G = \mu_i^L \quad (10.18.1)$$

Εἰσαγωγή εἰς τὴν ἐξίσωσιν αὐτὴν τῶν ἐξισώσεων (10.3.13) καὶ (10.7.3) δίδει :

$$\mu_i^+ (T) + RT \ln f_i = \mu_i^0 (T, P) + RT \ln (\gamma_i x_i) \quad (10.18.2)$$

ὅπου γ_i καὶ x_i ἀντιστοίχως ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος καὶ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ συστατικοῦ i εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν καὶ f_i ἡ πτητικότης τοῦ αὐτοῦ συστατικοῦ εἰς τὴν ἀέριον φάσιν. Ἡ ἐξίσωσις (2) γράφεται καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$f_i = \gamma_i x_i \exp \left(\frac{\mu_i^0 - \mu_i^+}{RT} \right) \quad (10.18.3)$$

Ἐπειδὴ ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς εἰς τὴν ἐξίσωσιν (10.7.3) ἐλήφθη ἡ τοῦ

καθαροῦ συστατικοῦ καὶ συνεπῶς ἰσχύει ἡ συνθήκη $\gamma_i = 1$ διὰ $x_i \rightarrow 1$ δι' ἅπαντα τὰ συστατικὰ τοῦ διαλύματος (υγρᾶς φάσεως), προκύπτει ἐκ τῆς ἐξίσωσως (3) ὅτι :

$$\exp \left[\frac{\mu_i^0 - \mu_i^+}{RT} \right] = f_i^0 \quad (10.18.4)$$

ὅπου f_i^0 ἡ πτητικότης τῶν κεκορεσμένων ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ i εἰς τὴν θερμοκρασίαν T . Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (3), λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (4), γράφεται :

$$\gamma_i x_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (10.18.5)$$

Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἐξίσωσως ὀρισμοῦ τῆς ἐνεργότητος (ἐξίσωσις 10.7.4) ἡ ἐξίσωσις (5) εἶναι ἰσοδύναμος πρὸς τὴν :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (10.18.6)$$

Αἱ ἐξίσωσις (5) καὶ (6) παρέχουν τὴν δυνατότητα ὑπολογισμοῦ τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος καὶ τῶν ἐνεργοτήτων ἐκ μετρήσεων τῆς πτητικότητος τῆς ἀερίου φάσεως.

Ἐὰν ἡ ἀέριος φάσις θεωρηθῇ ὡς ἰδανικὴ (ὡς τοῦτο κατὰ προσέγγισιν ἰσχύει εἰς χαμηλὰς πιέσεις), εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1) θὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ ἐξίσωσις (10.3.30), ἀντὶ τῆς (10.3.13), καὶ ἐπομένως εἰς τὰς ὡς ἄνω ἐξίσωσις ἡ πτητικότης θὰ ἀντικατασταθῇ διὰ τῆς μερικῆς πιέσεως P_i . Οὕτω δι' ἰδανικὴν ἀέριον φάσιν ἔχομεν :

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{P_i}{P_i^0} = \frac{P_{y_i}}{P_i^0} \quad (10.18.7)$$

δεδομένου ὅτι $P_i = P_{y_i}$ (νόμος Dalton).

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐνεργότητος ἀνάγεται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς συνθέσεως τῆς ἀερίου φάσεως.

Ἐὰν τέλος καὶ ἡ υγρὰ φάσις θεωρηθῇ ὡς ἰδανικὴ καὶ κατὰ συνέπειαν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1), ὁμοῦ μετὰ τῆς ἐξίσωσως (10.3.30), εἰσαχθῇ ἡ (10.5.2), ἀντὶ τῆς (10.7.3), ἢ ἄλλως ἐὰν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (7) θέσωμεν $\gamma_i = 1$, ἔχομεν :

$$P_i = P_i^0 x_i \quad (i = 1, \dots, c) \quad (10.18.8)$$

Ἡ ἐξίσωσις (8) ἐκφράζει τὸν νόμον τοῦ *Raoult*. Ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν ἐκά-

στου τῶν συστατικῶν εἰς ἰδανικὸν διάλυμα ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν εἶναι ἀνάλογος τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος τοῦ συστατικοῦ εἰς τὸ διάλυμα. Διὰ τὴν ὀλικὴν πίεσιν τῆς ἀερίου φάσεως λαμβάνομεν ἐκ τῶν ἐξισώσεων (10.3.23) καὶ (8):

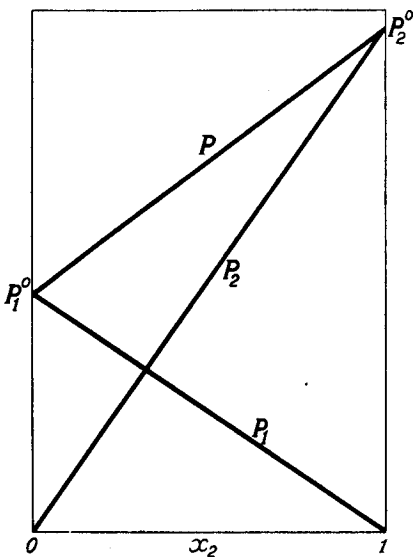
$$P = \sum_1^c P_i = \sum_1^c P_i^0 x_i \quad (10.18.9)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἰδανικοῦ διαλύματος ἐκ δύο συστατικῶν ἡ ἐξίσωσις (9) γράφεται:

$$P = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 = P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0) x_2 \quad (10.18.10)$$

Οὕτω προκύπτει ὅτι ἡ ὀλικὴ πίεσις εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος x_2 .

Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίστανται αἱ μερικαὶ πιέσεις καὶ ἡ ὀλικὴ πίεσις ἰδανικοῦ διαλύματος, ὡς συναρτήσεις τοῦ x_2 .



Συνδυασμὸς τῶν νόμων Raoult καὶ Dalton δίδει διὰ τὸ συστατικὸν 2:

$$\frac{x_2}{y_2} = \frac{P}{P_2^0} \quad (10.18.11)$$

*Αντικατάστασις εἰς τὴν ἐξίσωσιν (10) τοῦ x_2 διὰ τοῦ y_2 (τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος τοῦ συστατικοῦ 2 εἰς τὴν ἀερίον φάσιν), μέσῳ τῆς ἐξισώσεως (11), δίδει τὴν ἐξίσωσιν:

$$P = \frac{P_1^0}{1 - \left(1 - \frac{P_1^0}{P_2^0}\right) y_2} \quad (10.18.12)$$

*Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις παρέχει τὴν ἐξάρτησιν τῆς ὀλικῆς πιέσεως, ὑπεράνω ἰδανικοῦ διαλύματος, ἐκ τῆς συνθέσεως τῆς ἀερίου φάσεως. Ἡ ἐξάρτησις αὕτη, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν ἐκ τῆς συνθέσεως

τῆς ὑγρᾶς φάσεως ἀντίστοιχον (ἐξίσωσις 10), δὲν εἶναι γραμμικὴ.

Τέλος ἀντικατάστασις τῆς ὀλικῆς πιέσεως P εἰς τὴν ἐξίσωσιν (11), μέσῳ τῆς ἐξισώσεως (10), δίδει:

$$y_2 = \frac{P_2^0 x_2}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0) x_2} \quad (10.18.13)$$

Ἐὰν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1) χρησιμοποιηθῇ διὰ τὰ συστατικά 2, ..., c ἡ ἐξίσωσις (10.7.10), ἀντὶ τῆς (10.7.3), ἔχομεν:

$$\mu_i^+(T) + RT \ln f_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(\gamma_i^* x_i) \quad (i = 2, \dots, c) \quad (10.18.14)$$

$$\text{εἴτε:} \quad f_i = \gamma_i^* x_i \exp \left[\frac{\mu_i^* - \mu_i^+}{RT} \right] \quad (10.18.15)$$

Θέτοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (15):

$$\exp \frac{(\mu_i^* - \mu_i^+)}{RT} = k_i(P, T) \quad (10.18.16)$$

λαμβάνομεν:

$$f_i = k_i \gamma_i^* x_i = k_i a_i^* \quad (10.18.17)$$

Ἐὰν ἡ ἀέριος φάσις θεωρηθῇ ὡς ἰδανικὴ, δηλαδὴ ἐὰν $f_i = P_i = P y_i$, ἡ ἐξίσωσις (17) γράφεται:

$$P_i = P y_i = k_i \gamma_i^* x_i = k_i a_i^* \quad (10.18.18)$$

Ἐὰν, πρὸς τούτους, καὶ τὸ διάλυμα θεωρηθῇ ὡς ἰδανικὸν ἀραιὸν καὶ συνεπῶς τεθῇ $\gamma_i^* = 1$, ἡ ἐξίσωσις (18) γράφεται:

$$P_i = P y_i = k_i x_i \quad (i = 2, \dots, c) \quad (10.18.19)$$

Ἡ ἐξίσωσις (19) ἀποτελεῖ τὴν ἔκφρασιν τοῦ νόμου τοῦ Henry.

Διὰ τὸν διαλύτην ἐξακολουθοῦν καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν νὰ ἰσχύουν αἱ ἐξισώσεις (5-7). Εἰδικώτερον διὰ διάλυμα ἐκ δύο συστατικῶν:

$$\alpha_1 = \gamma_1 x_1 = \frac{P_1}{P_1^0} = \frac{P(1 - y_2)}{P_1^0} \quad (10.18.20)$$

$$\alpha_2 = \gamma_2 x_2 = \frac{P_2}{P_2^0} = \frac{P y_2}{P_2^0} \quad (10.18.21)$$

$$P_1 = P_1^0 (1 - x_2) \quad (10.18.22)$$

$$P_2 = P_2^0 x_2 \quad (10.18.23)$$

$$a_2^* = \gamma_2^* x_2 = \frac{P_2}{k_2} = \frac{P_2^0}{k_2} \quad (\text{ἀέριος φάσις ιδανική}) \quad (10.18.24)$$

Κατὰ τρόπον ἀκριβῶς ὅμοιον πρὸς τὸν περιγραφέντα εἰς τὴν παράγραφον (6) δύναται νὰ δειχθῇ ὅτι, διὰ τὴν περιοχὴν εἰς τὴν ὁποίαν ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις (10.6.3) διὰ τὰ συστατικά 2, ..., c, ἰσχύει διὰ τὸν διαλύτην ἡ ἐξίσωσις (10.6.2), ἢ ἄλλως διὰ τὴν περιοχὴν, εἰς τὴν ὁποίαν διὰ τὰ ἐν διαλύσει συστατικά ἰσχύει ὁ νόμος τοῦ Henry, ἰσχύει διὰ τὸν διαλύτην ὁ νόμος τοῦ Raoult.

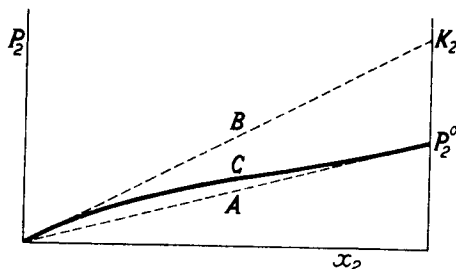
Οὕτως ἔχομεν :

$$P_1 = P_1^0(1 - x_2) \quad \left. \vphantom{P_1} \right\} \quad (\text{ἀέριος φάσις ἰδα-} \quad (10.18.25)$$

$$P_2 = k_2 x_2 \quad \left. \vphantom{P_2} \right\} \quad (\text{νική, } x_1 \rightarrow 1) \quad (10.18.26)$$

Ἡ ἐξίσωσις (25) δύναται νὰ γραφῇ καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} \quad (x_1 \rightarrow 1) \quad (10.18.27)$$



Σχῆμα 10.18.2. Οἱ νόμοι Raoult καὶ Henry ὡς ὀριακοὶ νόμοι.

ὡς ἀνεξάρτητος μεταβλητὴ δύναται νὰ ληφθῇ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα ἑνὸς τῶν συστατικῶν εἰς τὴν ὑγρὰν ἢ τὴν ἀέριον φάσιν. Κατὰ συνέπειαν θὰ διερευνηθῇ ἡ ἐξάρτησις τῆς θερμοκρασίας ἰσορροπίας, δηλαδὴ τῆς θερμοκρασίας ζέσεως τοῦ διαλύματος, ἀπὸ τὴν σύνθεσιν αὐτοῦ. Θὰ θεωρήσωμεν πρὸς τούτοις τὴν ἀέριον φάσιν ὡς ἰδανικὴν.

Εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις (1). Οὕτω, διὰ τὸ συστατικὸν 2, ἔχομεν :

$$\mu_2^G = \mu_2^L \quad (10.18.28)$$

Ἐντεῦθεν, χρησιμοποιοῦντες τὴν ἐξίσωσιν (10.3.30), τροποποιουμένην κατάλληλως, καὶ τὴν (10.7.3), λαμβάνομεν :

$$\mu_2^{0G}(P, T) + RT \ln p_2 = \mu_2^{0L}(P, T) + RT \ln(\gamma_2 x_2) \quad (10.18.29)$$

Εἰς τὸ σχῆμα (2) παρίστανται αἱ γραμμαὶ Raoult (A) καὶ Henry (B), ὡς ὀριακοὶ νόμοι πραγματικῶν διαλυμάτων (C).

β) Ἴσοβαρῆς ἰσορροπία. Ἀνύψωσις σημείου ζέσεως. Εἰς τὴν περίπτωσην αὐτὴν ἡ ὀλικὴ πίεσις ὑπερῶν τοῦ διαλύματος θὰ θεωρηθῇ σταθερά. Ἐπομένως ἐὰν τὸ σύστημα ἀποτελεῖται ἐκ δύο συστατικῶν,

Διαιροῦντες τὴν τελευταίαν ἐξίσωσιν διὰ RT καὶ λαμβάνοντας τὸ διαφορικὸν αὐτῆς ἔχομεν :

$$d \ln \frac{y_2}{\gamma_2 x_2} = d \left[\frac{\mu_2^{0G} - \mu_2^{0L}}{RT} \right] \quad (10.18.30)$$

Ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἡ ἐξίσωσις (30) δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$d \ln \frac{y_2}{\gamma_2 x_2} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_2^{0L} - \mu_2^{0G}}{RT} \right) \right]_P dT = \frac{\Delta h_{2c}^0}{RT^2} dT \quad (10.18.31)$$

λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἐξισώσεως (9.5.9). Ἡ $\Delta h_{2c}^0 = h_2^{0G} - h_2^{0L}$ εἶναι ἡ θερμότης ἐξατμίσεως τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ 2. Ὀλοκληρώνοντας τὴν ἐξίσωσιν (31) μεταξὺ T_2^0 , τῆς θερμοκρασίας ζέσεως τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ 2 διὰ δεδομένην σταθερὰν πίεσιν (συνήθως μιᾶς ἀτμοσφαιρας), καὶ T_2 , λαμβάνοντας πρὸς τούτοις ὑπ' ὄψιν ὅτι εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_2^0 εἶναι $y_2 = x_2 = \gamma_2 = 1$, ἔχομεν :

$$\ln \frac{y_2}{\gamma_2 x_2} = \int_{T_2^0}^T \frac{\Delta h_{2c}^0}{RT^2} dT \quad (10.18.32)$$

Κατ' ἀκριβῶς ἀνάλογον τρόπον προκύπτει διὰ τὸ συστατικὸν 1 ἡ ἐξίσωσις :

$$\ln \frac{1 - y_2}{\gamma_1 (1 - x_2)} = \int_{T_1^0}^T \frac{\Delta h_{1c}^0}{RT^2} dT \quad (10.18.33)$$

Ὀλοκληρώνοντας τὰς ἐξισώσεις (32) καὶ (33) μετὰ τὴν παραδοχὴν ὅτι ἡ θερμότης ἐξατμίσεως εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας καὶ συμβολίζοντας τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ὀλοκληρώσεως διὰ λ_2 καὶ $-\lambda_1$ ἀντιστοίχως, δηλαδὴ γράφοντες :

$$\lambda_2 = \frac{\Delta h_{2c}^0}{R} \left(\frac{1}{T_2^0} - \frac{1}{T} \right), \quad \lambda_1 = \frac{\Delta h_{1c}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right) \quad (10.18.34)$$

λαμβάνομεν ἐκ τῶν ἐξισώσεων (32) καὶ (33) τὰς ἐξισώσεις :

$$y_2 = \frac{e^{\lambda_1} \gamma_2 - \gamma_1 y_2}{e^{\lambda_1} \gamma_2 - e^{-\lambda_2} \gamma_1} \quad (10.18.35)$$

$$x_2 = \frac{e^{\lambda_1} - \gamma_1}{e^{\lambda_1 + \lambda_2} \gamma_2 - \gamma_1} \quad (10.18.36)$$

Ἐάν, πρὸς τούτοις, καὶ τὸ διάλυμα θεωρηθῇ ὡς ἰδανικόν, αἱ ἐξισώσεις (35) καὶ (36) ἀνάγονται εἰς τὰς :

$$y_2 = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1} - e^{-\lambda_2}} \quad (10.18.37)$$

$$x_2 = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1 + \lambda_2} - 1} \quad (10.18.38)$$

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι διὰ τὴν κατασκευὴν τῶν ἀντιστοιχῶν διαγραμμάτων $y_2 = f(T)$ καὶ $x_2 = \varphi(T)$, πρέπει νὰ γνωρίζωμεν τὴν ἐξάρτησιν τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος ἀπὸ τὴν σύνθεσιν καὶ τὴν θερμοκρασίαν. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀπλῶν διαλυμάτων ἡ ἐξάρτησις τούτων ἀπὸ τὴν σύνθεσιν δίδεται ἀπὸ τὰς ἐξισώσεις (10.15.5-6).

Θεωρήσωμεν τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν διαλύματος, εἰς τὸ ὁποῖον τὰ ἐν διαλύσει συστατικὰ (ἐν ἡ περισσότερα) ἔχουν ἀμελητέαν τάσιν ἀτμῶν. Δεδομένου ὅτι $y_2 \simeq 0$ (ἢ $\sum_2^c y_i = 0$), ἡ ἐξίσωσις (33) γράφεται :

$$\ln(\gamma_1 x_1) = - \int_{T_1^0}^T \frac{\Delta h_{1c}^0 dT}{RT^2} = \frac{\Delta h_{1c}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right) \quad (10.18.39)$$

ἐάν θεωρηθῇ ἡ θερμότης ἐξατμίσεως ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας ἢ ληφθῇ ἡ μέση τιμὴ τῆς μεταξὺ τῶν θερμοκρασιῶν T_1^0 καὶ T .

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (10.8.3) καὶ (10.8.12) ἔχομεν :

$$\ln(\gamma_1 x_1) = - \phi \sum_2^c \frac{M_1}{1000} m_i \quad (10.18.40)$$

ἔπου ϕ ὁ πρακτικὸς ὠσμωτικὸς συντελεστὴς τοῦ διαλύτου. Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (39) γράφεται :

$$\phi \sum_2^c \frac{M_1}{1000} m_i = \frac{\Delta h_{1c}^0}{R} \frac{T - T_1^0}{TT_1^0} \quad (10.18.41)$$

Δοθέντος ὅτι ἡ Δh_{1c}^0 εἶναι πάντοτε θετικὴ, ἔπεται ὅτι $T > T_1^0$.

Ἐπομένως τὸ σημεῖον ζέσεως διαλύματος ἐκ μὴ πιητικῶν ἐν διαλύσει οὐσιῶν εἶναι ὑψηλότερον ἐκείνου τοῦ καθαροῦ διαλύτου.

Δι' ἐπαρκῶς ἀραιὰ διαλύματα, διὰ τὰ ὅποια ἰσχύει $T - T_1^0 \ll T_1^0$, δύνανται ἡ ἐξίσωσις (41) ν' ἀντικατασταθῇ ὑπὸ τῆς:

$$\phi \sum_2^c m_i = \frac{M_1}{1000} \frac{\Delta h_{1c}^0 (T - T_1^0)}{R(T_1^0)^2} \quad (10.18.42)$$

εἴτε:

$$T - T_1^0 = \phi \frac{M_1}{1000} \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta h_{1c}^0} \sum_2^c m_i \quad (10.18.43)$$

Εἰς περίπτωσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ διάλυμα ἀποτελεῖται ἐκ δύο συστατικῶν, ἡ ἐξίσωσις (43) γράφεται:

$$T - T_1^0 = \phi \frac{M_1}{1000} \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta h_{1c}^0} m_2 \quad (10.18.44)$$

Ὁ παράγων:

$$\frac{M_1}{1000} \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta h_{1c}^0} = k_z \quad (10.18.45)$$

ὀνομάζεται *ζεοσκοπικὴ σταθερὰ* τοῦ διαλύτου.

Αἱ ἐξισώσεις (41-44) παρέχουν τὴν δυνατότητα προσδιορισμοῦ τοῦ ὤσμωτικοῦ συντελεστοῦ ϕ ἐκ μετρήσεων τῆς ἀνυψώσεως τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ διαλύματος.

Αἱ αὐταὶ μετρήσεις χρησιμοποιοῦνται συνήθως διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς γραμμομοριακῆς μάζης M_2 τοῦ ἐν διαλύσει συστατικοῦ. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν καὶ δι' ἐπαρκῶς ἀραιὸν διάλυμα δεχόμεθα ὅτι $\phi \simeq 1$, δηλαδὴ θεωροῦμεν τὸ διάλυμα ὡς ἰδανικὸν ἀραιόν. Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (44) γράφεται:

$$T - T_1^0 = k_z m_2 \quad (10.18.46)$$

Ἄλλὰ:

$$m_2 = \frac{1000 n_2}{w_1} = \frac{w_2 1000}{w_1 M_2} \quad (10.18.47)$$

Ἄρα:

$$M_2 = \frac{1000 k_z w_2}{w_1 (T - T_1^0)} \quad (10.18.48)$$

§ 10.19. Ἐξίσωσις Duhem - Margules. Ἐλεγχος πειραματικῶν δεδομένων μετρήσεων τάσεως ἀτμῶν

Εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον θὰ θεωρήσωμεν ἐπίσης σύστημα ἑτερογενῆς ἐκ c συστατικῶν ὑπὸ συνθήκας συνυπάρξεως ἐν ἰσορροπία τῆς ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως καὶ θὰ ἐξετάσωμεν τοὺς περιορισμούς, τοὺς ὁποίους ἐπιβάλλει ἐπὶ τῶν μερικῶν πιέσεων (γενικώτερον πιητικότητων) ἡ ἐφαρμογὴ εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν τῆς ἐξισώσεως Gibbs - Duhem.

Τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ συστατικοῦ i εἰς τὴν ἀερίον φάσιν δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (10.3.13), ἦτοι:

$$\mu_i^G = \mu_i^+(T) + RT \ln f_i \quad (10.19.1)$$

Τὸ ὅλικὸν διαφορικὸν τοῦ μ_i^G δύναται ἐπομένως νὰ γραφῆ:

$$d\mu_i^G = RT d \ln f_i + [R \ln f_i - s_i^+(T)] dT \quad (10.19.2)$$

δοθέντος ὅτι: $d\mu^+(T) = \frac{d\mu^+(T)}{dT} dT = -s^+(T) dT$ (ἐξίσωσις 9.5.8).

Ἡ ὑπαρξίς ἰσορροπίας προϋποθέτει:

$$\mu_i^G = \mu_i^L \quad (10.19.3)$$

Ἀλλὰ $\mu_i^L = h_i^L - Ts_i^L$ καὶ $\mu_i^+(T) = h_i^+(T) - Ts_i^+(T)$, (ἐξίσωσις 9.5.5) καὶ συνεπῶς ἡ ἐξίσωσις (3) γράφεται:

$$h_i^L - Ts_i^L = RT \ln f_i - Ts_i^+(T) + h_i^+(T) \quad (10.19.4)$$

Εἰσαγωγὴ τῆς ἐξισώσεως (4) εἰς τὴν (2) δίδει τὴν σχέσιν:

$$d\mu_i^G = RT d \ln f_i + \left[\frac{h_i^L - h_i^+}{T} - s_i^L \right] dT \quad (10.19.5)$$

Ἡ ἐξίσωσις Gibbs - Duhem (7.5.14), διηρημένη διὰ τοῦ ὁλικοῦ ἀριθμοῦ γραμμομορίων, διὰ τὴν ὑγρὰν φάσιν γράφεται:

$$\sum_1^c x_i d\mu_i^L + \bar{s} dT - \bar{v} dP = 0 \quad (10.19.6)$$

ὅπου \bar{s} καὶ \bar{v} ἡ μέση γραμμομοριακὴ ἔντροπία καὶ ὁ μέσος γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ διαλύματος.

Ἀλλὰ $\bar{s} = \sum_1^c x_i s_i$ καὶ $\bar{v} = \sum_1^c x_i v_i$ καὶ ἡ ἐξίσωσις (6) δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\sum_1^c x_i (d\mu_i^L + s_i^L dT - v_i^L dP) = 0 \quad (10.19.7)$$

Δι' ἀπειροστὰς μεταβάσεις, μὲ προϋπόθεσιν τὴν συνύπαρξιν ἐν ἰσορροπία τῶν δύο φάσεων, ἰσχύει $d\mu_i^G = d\mu_i^L$ καὶ ἐπομένως ἀντικατάστασις ἐκ τῆς ἐξίσωσεως (5) τοῦ $d\mu_i^L$ εἰς τὴν ἐξίσωσιν (7) δίδει :

$$\sum_1^c x_i d \ln f_i - \frac{\sum_1^c x_i (h_i^+ - h_i^L)}{RT^2} dT - \frac{v^L}{RT} dP = 0 \quad (10.19.8)$$

ὅπου $h_i^+(T) - h_i^L$ παριστᾷ τὴν μερικὴν γραμμομοριακὴν ἐνθαλπίαν ἐξατμίσεως τοῦ συστατικοῦ i , δηλαδὴ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐνθαλπίας τοῦ συστατικοῦ i κατὰ τὴν μετάβασιν ἐνὸς γραμμομορίου αὐτοῦ ἐξ ἀπείρου ποσότητος διαλύματος ὑπὸ θερμοκρασίαν T καὶ πίεσιν P εἰς τὴν ἀέριον φάσιν ὑπὸ μηδενικῆν πίεσιν, καὶ v^L τὸν μέσον γραμμομοριακὸν ὄγκον τοῦ διαλύματος.

Ἡ ἐξίσωσις (10.19.8) ὀνομάζεται *ἐξίσωσις Duhem - Margules*. Διαφέρει τῆς ἐξίσωσεως Gibbs - Duhem κατὰ τὸ ὅτι ἐμπεριέχει τὴν συνθήκην ἕτερογενεῶς ἰσορροπίας.

Ἡ ἐξίσωσις Duhem - Margules χρησιμοποιεῖται συνήθως ἢ ὑπὸ ἰσόθερμον ἢ ὑπὸ ἰσοβαρῆ μορφήν. Ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἡ ἐξίσωσις (8) ἀνάγεται εἰς τὴν :

$$\sum_1^c x_i d \ln f_i - \frac{v^L}{RT} dP = 0 \quad (10.19.9)$$

Ἡ τελευταία αὐτὴ ἐξίσωσις ἐφ' ὅσον $\frac{Pv}{RT} \ll 1$, (συνθήκη συνήθως πληρουμένη), δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\sum_1^c x_i d \ln f_i = 0 \quad (10.19.10)$$

ὑπὸ τὴν ὁποίαν εἶναι καὶ περισσότερον γνωστή. Εἶναι ὁμως σαφὲς ὅτι δὲν εἶναι δυνατόν τὰ dP καὶ dT νὰ ἐξισωθοῦν ἀμφοτέρω πρὸς τὸ μηδέν, ἐὰν ἐπιθυμοῦμεν νὰ διατηρήσωμεν τὰς $c - 1$ μεταβλητὰς συνθέσεως ὡς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς, διότι σύστημα διφασικὸν ἐκ c συστατικῶν ἔχει c βαθμοὺς ἐλευθερίας καὶ κατὰ συνέπειαν ἐφ' ὅσον ἐπιβάλλωμεν τὴν συνθήκην $dP = 0$ καὶ $dT = 0$, οἱ βαθμοὶ ἐλευθερίας μειοῦνται εἰς $c - 2$. Οὕτως εἰς περίπτωσιν δύο συστατικῶν, διὰ $dP = 0$ καὶ $dT = 0$, τὸ σύστημα οὐδένα βαθμὸν ἐλευθερίας διαθέτει, δὲν εἶναι ἄρα δυνατὴ ἡ μεταβολὴ τῆς συνθέσεώς του

ἐὰν ἐπιθυμοῦμεν τὸ σύστημα νὰ διατηρηθῆ ὡς ἑτερογενές, δηλαδὴ νὰ μὴ ἔξαφανισθῆ ἢ μία τῶν φάσεων.

Ἐπομένως ἢ κατὰ προσέγγισιν ἑξίσωσις (10) πρέπει νὰ θεωρηθῆ ὡς ἰσόθερμος, ὄχι ὅμως καὶ ἰσοβαρής.

Ἡ ἑξίσωσις (10) καθιστᾷ δυνατόν τὸν ὑπολογισμόν τῆς πτητικότητος ἐνὸς ἐκ τῶν συστατικῶν, ἐφ' ὅσον ἡ πτητικότης τῶν ὑπολοίπων εἶναι γνωστή. Διὰ δύο συστατικὰ ἡ ἑξίσωσις (10) γράφεται :

$$(1 - x_2) d \ln f_1 + x_2 d \ln f_2 = 0 \quad (10.19.11)$$

$$\eta : \quad (1 - x_2) \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_2} \right)_T + x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_T = 0 \quad (10.19.12)$$

Ἐὰν ἡ ἀέριος φάσις θεωρηθῆ ὡς ἰδανικὴ, αἱ ἑξισώσεις (11) καὶ (12) ἀνάγονται εἰς τὰς :

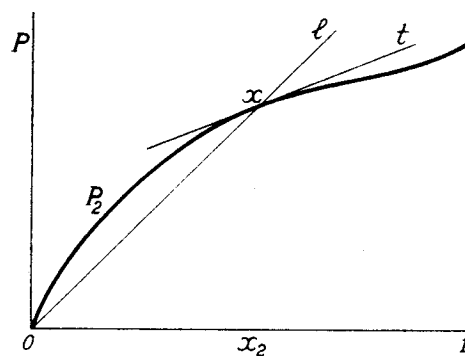
$$(1 - x_2) d \ln P_1 + x_2 d \ln P_2 = 0 \quad (10.19.13)$$

$$(1 - x_2) \left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial x_2} \right)_T + x_2 \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} \right)_T = 0 \quad (10.19.14)$$

Πρέπει νὰ σημειωθῆ ὅτι αἱ ἑξισώσεις (13) καὶ (14) ἰσχύουν δι' ἰδανικὰ καὶ μὴ διαλύματα, ἐφ' ὅσον ἡ ἀέριος φάσις συμπεριφέρεται ὡς ἰδανικὴ.

Ἡ ἑξίσωσις (14) γραφομένη ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\frac{\partial P_1 / \partial x_1}{P_1 / x_1} = \frac{\partial P_2 / \partial x_2}{P_2 / x_2} \quad (10.19.15)$$



Σχῆμα 10.19.1. Μέθοδος ἐλέγχου ἀκριβείας πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων διὰ τῆς ἑξίσωσεως (15).

δύναται ν' ἀποτελέσῃ ἀπλὴν μέθοδον ἐλέγχου τῆς ἀκριβείας πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων.

Ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ σχήματος (1), $\frac{\partial P_2}{\partial x_2}$ εἶναι ἡ κλίσις τῆς ἐφαπτομένης t εἰς σημεῖον x τῆς καμπύλης P_2, x_2 καὶ P_2/x_2 εἶναι ἡ κλίσις τῆς εὐθείας τῆς συνδεούσης τὸ σημεῖον x μετὰ τὴν ἀφετηρίαν τῶν ἀξόνων. Τὸ αὐτὸ δύναται νὰ λεχθῆ καὶ διὰ τὴν καμπύλην P_1, x_1 .

Οὕτω, μεταξὺ ἄλλων, ἐκ τῆς ἑξίσωσεως (15) προκύπτουν τὰ ἀκόλουθα κριτήρια :

α) Ὁ λόγος τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης μερικῆς πίεσεως, εἷς τι σημεῖον αὐτῆς, πρὸς τὴν κλίσιν τῆς εὐθείας τῆς συνδεούσης τὸ σημεῖον τοῦτο πρὸς τὸ σημεῖον τομῆς τῶν ἀξόνων, εἶναι ὁ αὐτὸς δι' ἀμφοτέρων τὰς καμπύλας μερικῶν πίεσεων.

$$\beta) \text{ Ἐὰν } \frac{\partial P_1}{\partial x_1} = \frac{P_1}{x_1}, \text{ τότε καὶ } \frac{\partial P_2}{\partial x_2} = \frac{P_2}{x_2}$$

Δηλαδὴ ἐὰν ἡ ἐφαπτομένη εἰς τὴν μίαν τῶν καμπυλῶν μερικῆς πίεσεως διέρχεται διὰ τῆς ἀφετηρίας τῶν ἀξόνων, τότε εἰς τὴν αὐτὴν σύνθεσιν ἡ ἐφαπτομένη τῆς ἄλλης καμπύλης πρέπει νὰ διέρχεται διὰ τῆς ἐτέρας ἀφετηρίας.

Μία ἄλλη, ἱκανοποιητικωτέρα ἴσως, μέθοδος ἐλέγχου πειραματικῶν δεδομένων τάσεως ἀτμῶν, ὀφειλομένη εἰς τοὺς Redlich καὶ Kister, προκύπτει ὡς ἀκολούθως: ἡ ἔξιωσις (10.11.5) ἀναφερομένη εἰς διάλυμα ἐκ δύο συστατικῶν γράφεται, ἂν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ ἔξιωσις (10.18.7), ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\frac{\bar{G}_m^E}{RT} = (1 - x_2) \ln \left[\frac{P_1}{P_1^0(1 - x_2)} \right] + x_2 \ln \left(\frac{P_2}{P_2^0 x_2} \right) \quad (10.19.16)$$

Παραγωγίζοντες τὴν ἔξιωσιν (16) ὡς πρὸς x_2 λαμβάνομεν:

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \bar{G}_m^E}{\partial x_2} = (1 - x_2) \frac{\partial \ln P_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} + \ln \frac{P_1^0 P_2 (1 - x_2)}{P_2^0 P_1 x_2} \quad (10.19.17)$$

Ἄλλ' οἱ δύο πρῶτοι ὄροι τοῦ δευτέρου μέλους τῆς ἔξιώσεως (17) μηδενίζονται, λόγῳ τῆς ἔξιώσεως Duhem - Margules (14), καὶ συνεπῶς δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \bar{G}_m^E}{\partial x_2} = \ln \frac{P_1^0}{P_2^0} + \ln \frac{P_2(1 - x_2)}{P_1 x_2} \quad (10.19.18)$$

Ὁλοκληρώνοντες τὴν ἔξιωσιν (18) μεταξὺ $x_2 = 0$ καὶ x_2 καὶ λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ \bar{G}_m^E μηδενίζεται διὰ $x_2 = 0$, ἔχομεν:

$$\frac{\bar{G}_m^E(x_2)}{RT} = x_2 \ln \frac{P_1^0}{P_2^0} + \int_0^{x_2} \ln \frac{(1 - x_2)P_2}{x_2 P_1} dx_2 \quad (10.19.19)$$

Διὰ $x_2 = 1$, δεδομένου ὅτι καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ \bar{G}_m^E μηδενίζεται, ἡ ἔξιωσις (19) γράφεται:

$$\int_0^1 \ln \frac{(1-x_2)P_2}{x_2P_1} dx_2 = \ln \frac{P_2^0}{P_1^0} \quad (10.19.20)$$

Αί ως άνω εξισώσεις ισχύουν, ἐφ' ὅσον ἡ ἀέριος φάσις θεωρηθῆ ὡς ἰδανική. Ἐν ἐναντία περιπτώσει πρέπει ν' ἀντικατασταθοῦν αἱ μερικαὶ πιέσεις διὰ τῶν πτητικότητων.

Ἐπὺ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ ἀέριος φάσις εἶναι ἰδανική, ἔχομεν ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Dalton (ἐξίσωσις 10.3.25):

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{1-y_2}{y_2} \quad (10.19.21)$$

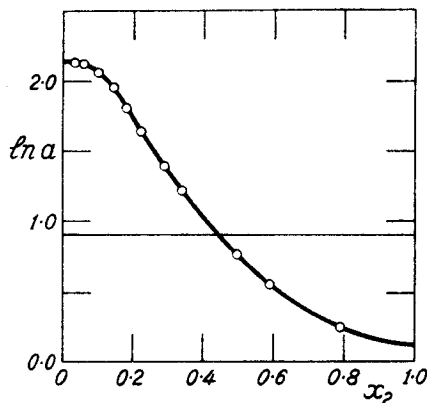
ὅπου y_2 τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ συστατικοῦ 2 εἰς τὴν ἀέριον φάσιν. Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἐξισώσεως (21), ἡ (20) γράφεται:

$$\int_0^1 \ln \alpha dx_2 = \ln \frac{P_2^0}{P_1^0} \quad (10.19.22)$$

ὅπου:

$$\alpha = \frac{(1-x_2)y_2}{x_2(1-y_2)} \quad (10.19.23)$$

καὶ P_2^0, P_1^0 αἱ τάσεις ἀτμῶν τῶν καθαρῶν συστατικῶν εἰς θερμοκρασίαν T .



Σχῆμα 10.19.2. Γραφικὸς ἔλεγχος τοῦ παράγοντος α εἰς τὴν περίπτωσιν μιγμάτων ὕδατος καὶ ἀλκοόλης εἰς 25°C.

Ἡ ἐξίσωσις (22) συνιστᾷ μέθοδον ἐλέγχου τῶν μετρήσεων τοῦ συναρτήσεως τῆς συγκεντρώσεως x_2 .

Εἰς τὸ σχῆμα (2) ὁ λογάριθμος τοῦ α παρίσταται γραφικῶς ἐναντι τοῦ x_2 διὰ μίγματα ὕδατος καὶ ἀλκοόλης εἰς 25°C. Ἐπίσης παρίσταται ἡ εὐθεῖα $\ln \alpha = \ln \frac{P_2^0}{P_1^0}$. Εἶναι προφανές, ὅτι ἡ εὐθεῖα μετ

ταγμένην $\ln \alpha = \ln \frac{P_2^0}{P_1^0}$ πρέπει νὰ

χωρίζῃ εἰς δύο ἴσα τμήματα τὸ ἔμβαδὸν τὸ ὀριζόμενον ὑπ' αὐτῆς καὶ τῆς καμπύλης, δοθέντος ὅτι τὸ ἔμβαδὸν τοῦ ὀρθογωνίου τοῦ ὀριζόμενου ὑπὸ τῆς εὐθείας καὶ τοῦ ἄξονος τῶν

x , δηλαδή τὸ γινόμενον $\ln \frac{P_2^0}{P_1^0} \times 1$ πρέπει, συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν

(22), νὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ ὀλοκλήρωμα $\int_0^1 \ln a \, dx_2$, ἤτοι πρὸς τὸ ἔμβαδὸν τὸ

ὀριζόμενον ὑπὸ τῆς καμπύλης καὶ τοῦ ἄξονος τῶν x .

§ 10.20. Ἀζεοτροπικαὶ καταστάσεις

Εἰς ἐκάστην ἀνοικτὴν φάσιν ἐκ c συστατικῶν αἱ $c + 2$ μεταβληταὶ P , T , μ_1, \dots, μ_c συνδέονται διὰ τῆς ἐξισώσεως Gibbs-Duhem, ἡ ὁποία ὑπὸ τὴν μορφήν (7.8.5) εἶναι :

$$\bar{s}dT - \bar{v}dP + \sum_1^c x_i d\mu_i = 0 \quad (10.20.1)$$

Θεωρήσωμεν τὴν ὑγρὰν φάσιν L καὶ τὴν ἀέριον G συστήματος ἐκ δύο συστατικῶν ἐν ἰσορροπία. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐξίσωσις (1), δι' ἐκάστην τῶν φάσεων, γράφεται :

$$\bar{s}^L dT - \bar{v}^L dP + (1 - x_2)d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (10.20.2)$$

$$\bar{s}^G dT - \bar{v}^G dP + (1 - y_2)d\mu_1 + y_2 d\mu_2 = 0 \quad (10.20.3)$$

Εἰς τὰς ἀνωτέρω ἐξισώσεις τὰ x_2 καὶ y_2 παριστοῦν τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα τοῦ συστατικοῦ 2 εἰς τὴν ὑγρὰν καὶ ἀέριον φάσιν ἀντιστοίχως. Εἶναι ἐπίσης προφανές ὅτι, λόγω τῆς παραδοχῆς περὶ ὑπάρξεως ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν δύο φάσεων, ἔχομεν: $dT^L = dT^G = dT$, $dP^L = dP^G = dP$, $d\mu_1^L = d\mu_1^G = d\mu_1$ καὶ $d\mu_2^L = d\mu_2^G = d\mu_2$.

Δι' ἀφαιρέσεως τῆς (2) ἐκ τῆς (3) λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν :

$$(\bar{s}^G - \bar{s}^L)dT - (\bar{v}^G - \bar{v}^L)dP + (x_2 - y_2)(d\mu_1 - d\mu_2) = 0 \quad (10.20.4)$$

Ἡ ἐξίσωσις (4) ὀδηγεῖ εἰς ἐνδιαφέροντα ἀποτελέσματα, διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ σύνθεσις τῶν δύο ἐν ἰσορροπία φάσεων εἶναι ἡ αὐτή, ὅτε δηλαδή ἰσχύει :

$$x_2 = y_2 \quad (10.20.5)$$

Τοιαῦτα συστήματα καλοῦνται *ἄζεοτροπικὰ συστήματα* ἢ *μίγματα* ἐκ τοῦ χαρακτηριστικοῦ ὅτι ἡ σύνθεσις των παραμένει ἀμετάβλητος κατὰ τὸν βρασμόν.

Θεωρήσωμεν πρῶτον ἰσοθέρμους μεταβολάς, διὰ τὰς ὁποίας ἡ ἐξίσωσις (4) γράφεται :

$$(\nabla^G - \nabla^L)dP = (x_2 - y_2)(d\mu_1 - d\mu_2) \quad (10.20.6)$$

Θεωρούντες ως ανεξάρτητον μεταβλητήν τὴν x_2 , γράφομεν τὴν ἐξίσωσιν (6) ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$(\nabla^G - \nabla^L) \frac{dP}{dx_2} = (x_2 - y_2) \left(\frac{d\mu_1}{dx_2} - \frac{d\mu_2}{dx_2} \right) \quad (10.20.7)$$

Διὰ τὰ ἀζεοτροπικὰ μίγματα ἢ ἐξίσωσις (7), λόγῳ τῆς (5), γράφεται:

$$\frac{dP}{dx_2} = 0 \quad T = \text{σταθ} \quad (10.20.8)$$

δοθέντος ὅτι $\nabla^G \neq \nabla^L$. Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι $\frac{d\mu_1}{dx_2} - \frac{d\mu_2}{dx_2} \neq 0$. Τοῦτο προκύπτει ἐκ τῆς συνθήκης εὐσταθείας (7.6.32), ἢ ὁποία εἶναι ἰσοδύναμος πρὸς τὴν $\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} > 0$ ἢ τὴν $\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} < 0$.

Συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (8) ἢ καμπύλη ὀλικῆς πίεσεως-συνθέσεως συστήματος ὑγρᾶς ἀερίου φάσεως ἐκ δύο συστατικῶν ἐμφανίζει μέγιστον ἢ ἐλάχιστον εἰς τὴν σύνθεσιν τὴν ἀνταποκρινομένην εἰς τὸ ἀζεοτροπικὸν μίγμα.

Κατ' ἀναλογίαν ὑπὸ συνθήκας σταθερᾶς πίεσεως λαμβάνομεν, ἀντὶ τῆς ἐξισώσεως (7), τὴν:

$$-(\bar{s}^G - \bar{s}^L) \frac{dT}{dx_2} = (x_2 - y_2) \left(\frac{d\mu_1}{dx_2} - \frac{d\mu_2}{dx_2} \right) \quad (10.20.9)$$

ἢ ὁποία διὰ τὸ ἀζεοτροπικὸν μίγμα ($x_2 = y_2$) γράφεται:

$$\frac{dT}{dx_2} = 0 \quad P = \text{σταθ}. \quad (10.20.10)$$

δεδομένου ὅτι $\bar{s}^G \neq \bar{s}^L$.

Συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (10), διὰ δεδομένην πίεσιν τὸ σημεῖον ζέσεως συστήματος ἐκ δύο συστατικῶν εἶναι μέγιστον ἢ ἐλάχιστον εἰς τὴν σύνθεσιν τοῦ ἀζεοτροπικοῦ μίγματος. Ὡς τελευταίαν περίπτωσιν ἂς θεωρήσωμεν συγχρόνους μεταβολὰς τῆς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως, εἰς τρόπον ὥστε τὸ μίγμα νὰ παραμείνῃ ἀζεοτροπικόν. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἢ ἐξίσωσις (4) γράφεται:

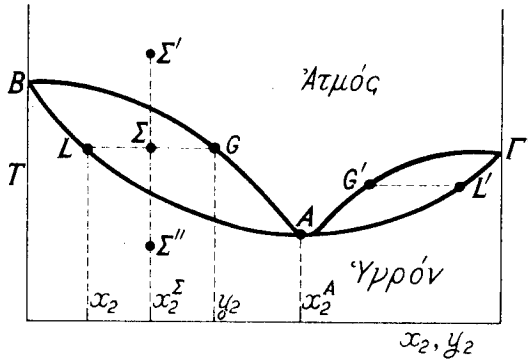
$$(\bar{s}^G - \bar{s}^L) dT - (\nabla^G - \nabla^L) dP = 0 \quad (10.20.11)$$

ἢ ὑπὸ τὴν ἰσοδύναμον μορφήν:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{s}^G - \bar{s}^L}{\bar{v}^G - \bar{v}^L} \quad (10.20.12)$$

ὁμοίαν πρὸς τὴν ἐξίσωσιν Clapeyron (9.9.5). Ἡ τελευταία αὕτη δίδει τὴν κλίσιν τῆς καμπύλης συνυπάρξεως συστήματος ἐκ δύο φάσεων καὶ ἑνὸς συστατικοῦ, ἐνῶ ἡ ἐξίσωσις (12) τὴν κλίσιν συνυπάρξεως ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως ἀξεοτροπικοῦ συστήματος, δηλαδὴ μὲ τὴν πρόσθετον συνθήκη τῆς ἐξισώσεως (5).

Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίσταται ἡ καμπύλη ζέσεως, $BLAL'\Gamma$, ($T = f(x_2)$) καὶ ἡ καμπύλη συμπυκνώσεως, $BGAG'\Gamma$ ($T = \varphi(y_2)$) συστήματος σχηματίζοντος ἀξεοτροπικὸν μίγμα. Ἡ ἄνω τῆς καμπύλης συμπυκνώσεως περιοχὴ (ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν)



Σχῆμα 10.20.1. Ἴσορροπία ἀτμῶν - ὑγροῦ, συστήματος ἐκ δύο συστατικῶν, σχηματίζοντος ἀξεοτροπικὸν μίγμα ($P = \text{σταθ.}$).

παριστᾷ τὴν ἀερίον φάσιν, ἡ δὲ κάτω τῆς καμπύλης ζέσεως τὴν ὑγρὰν φάσιν. Ἡ μεταξὺ τῶν καμπυλῶν περιοχὴ ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν συνύπαρξιν τῶν δύο φάσεων. Τὸ σημεῖον ἐπαφῆς A , ἐλάχιστον εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν, ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν ἀξεοτροπικὴν κατάστασιν ($x_2 = y_2$). Σημεῖα ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ τμήματος ἰσοθέρμου τῆς διφασικῆς περιοχῆς, π.χ. τοῦ τμήματος LG , χαρακτηρίζουν καταστάσεις τῆς αὐτῆς συνθέσεως ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως, διαφοροποιουμένας ὅμως ὡς πρὸς τὸν λόγον τῶν ἀριθμῶν γραμμομορίων τῶν ἐν ἰσορροπία φάσεων. Οὕτω τὸ σημεῖον Σ ἐπὶ τῆς ἰσοθέρμου LG παριστᾷ κατάστασιν ὀλικῆς συνθέσεως x_2^Σ , συνθέσεων δὲ x_2 καὶ y_2 τῆς ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως ἀντιστοίχως. Καταστάσεις κείμεναι ἐπὶ τῆς αὐτῆς καθέτου εἰς τὸν ἄξονα συνθέσεων χαρακτηρίζονται ἀπὸ τὴν αὐτὴν σύνθεσιν. Οὕτως, ἡ σύνθεσις τῆς ἀερίου καταστάσεως Σ' , ἡ ὀλικὴ τῆς διφασικῆς Σ καὶ τῆς ὑγρᾶς Σ'' εἶναι ἡ αὐτὴ, ἡ x_2^Σ . Ἐστωσαν n^Σ ὁ ὀλικὸς ἀριθμὸς γραμμομορίων τοῦ συστήματος εἰς τὴν κατάστασιν Σ , $n^L = n_1^L + n_2^L$ καὶ $n^G = n_1^G + n_2^G$ ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων τῶν δύο φάσεων (ὑγρᾶς καὶ ἀερίου) τῶν συνυπαρχουσῶν εἰς τὴν κατάστασιν ταύτην. Ἐξ ὀρισμοῦ ἔχομεν :

$$x_2^\Sigma = \frac{n_2^L + n_2^G}{n_2^L + n_2^G + n_1^L + n_1^G}, \quad x_2 = \frac{n_2^L}{n_2^L + n_1^L}, \quad y_2 = \frac{n_2^G}{n_2^G + n_1^G}$$

καὶ ἐπομένως :

$$(n^L + n^G) x_2^\Sigma = n^L x_2 + n^G y_2 (= n_2^L + n_2^G)$$

Ἡ τελευταία σχέσις μετασχηματιζομένη γράφεται ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\frac{n^L}{n^G} = \frac{y_2 - x_2^\Sigma}{x_2^\Sigma - x_2} \quad (10.20.13)$$

Ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ σχήματος (1), ἔχομεν $y_2 - x_2^\Sigma = (\Sigma G)$ καὶ $x_2^\Sigma - x_2 = (L \Sigma)$ καὶ συνεπῶς ἡ ἔξισσις (13) γράφεται :

$$\frac{n^L}{n^G} = \frac{(\Sigma G)}{(L \Sigma)} \quad (10.20.14)$$

Οὕτως ὁ λόγος τοῦ ἀριθμοῦ γραμμομορίων τῶν περιεχομένων εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, πρὸς τὸν ἀντίστοιχον ἀριθμὸν τῆς ἀερίου φάσεως, εἶναι ἴσος πρὸς τὸν ἀντίστροφον λόγον τῶν τμημάτων $L \Sigma$ καὶ ΣG . Ἐπομένως ἐὰν τὸ σημεῖον Σ κεῖται ἐγγὺς τῆς καμπύλης ζέσεως, τὸ σύστημα κεῖται σχεδὸν εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν. Τὸ ἀντίστροφον ἰσχύει, ὅταν τὸ Σ κεῖται πλησίον τῆς καμπύλης συμπυκνώσεως.

Ὡς ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ σχήματος (1) καθίσταται προφανές, συστήματα ἐμφανίζοντα ἄξεοτροπικὰς καταστάσεις (ἀκρότατα εἰς τὰ ἀντίστοιχα διαγράμματα) δὲν δύνανται νὰ διαχωρισθοῦν πλήρως εἰς τὰ συστατικά των, εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Βεβαίως μερικὸς διαχωρισμὸς εἶναι δυνατός. Οὕτω σύστημα συνθέσεως κειμένης ἀριστερὰ τῆς ἄξεοτροπικῆς συνθέσεως x_2^A δύναται νὰ διαχωρισθῇ διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως εἰς μίγμα συνθέσεως x_2^A καὶ εἰς τὸ καθαρὸν συστατικὸν 1 εἰς ποσότητα τόσην, ὅση πλεονάζει τῆς ἄξεοτροπικῆς. Ἐὰν ἡ σύνθεσις τοῦ συστήματος κεῖται δεξιὰ τῆς ἄξεοτροπικῆς, ἡ κλασματικὴ ἀπόσταξις θὰ ὀδηγήσῃ εἰς μίγμα ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν ἄξεοτροπικὴν κατάστασιν καὶ εἰς τὸ πλεονάζον συστατικὸν 2. Εἰς περιπτώσιν μεγίστου ἢ κλασματικῆς ἀπόσταξις θὰ ὀδηγήσῃ εἰς ἀνάλογον διαχωρισμὸν, ἢ σειρὰ ὅμως ἀποστάξεως θὰ εἶναι ἀντίστροφος (θὰ ἀποσταχθῇ πρῶτον τὸ πλεονάζον καθαρὸν συστατικόν, ὡς ἔχον μικρότερον σημεῖον ζέσεως).

Θεωροῦντες τὴν ἀέριον φάσιν ὡς ἰδανικὴν καὶ ἐφαρμόζοντες τὰς ἔξισσεις (10.18.32 - 33), λαμβάνοντες δὲ ὑπ' ὄψιν ὅτι εἰς τὴν ἄξεοτροπικὴν κατάστασιν ἰσχύει $x_2 = y_2$ καὶ $x_1 = y_1$, ἔχομεν :

$$\ln \gamma_2 = - \int_{T_2^0}^{T^A} \frac{\Delta h_{2e}^0}{RT^2} dT, \quad \ln \gamma_1 = - \int_{T_1^0}^{T^A} \frac{\Delta h_{1e}^0}{RT^2} dT \quad (10.20.15)$$

ὅπου T^A ἡ θερμοκρασία ζέσεως τοῦ ἀξεοτροπικοῦ μίγματος.

Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι αἱ θερμοότητες ἐξατμίσεως Δh_{2e}^0 καὶ Δh_{1e}^0 εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς θερμοκρασίας διὰ τὰς περιοχὰς $T_2^0 - T^A$ καὶ $T_1^0 - T^A$ ἀντιστοίχως, λαμβάνομεν δι' ὀλοκληρώσεως τὰς ἐξισώσεις :

$$\ln \gamma_2 = \frac{\Delta h_{2e}^0}{R} \left(\frac{1}{T^A} - \frac{1}{T_2^0} \right), \quad \ln \gamma_1 = \frac{\Delta h_{1e}^0}{R} \left(\frac{1}{T^A} - \frac{1}{T_1^0} \right) \quad (10.20.16)$$

Διὰ τῶν τελευταίων ἐξισώσεων οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος γ_1 καὶ γ_2 τῶν συστατικῶν εἰς τὴν υγρὰν φάσιν τῆς ἀξεοτροπικῆς καταστάσεως εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθοῦν, ἐφ' ὅσον εἶναι γνωσταὶ αἱ ἀντίστοιχοι θερμοότητες ἐξατμίσεως τῶν καθαρῶν συστατικῶν.

Ἐὰν ἀντὶ τῆς πίεσεως τηρηθῇ σταθερὰ ἡ θερμοκρασία, ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως (10.18.7) διὰ τὰ συστατικὰ 1 καὶ 2 εἰς τὴν ἀξεοτροπικὴν κατάστασιν δίδει τὰς ἐξισώσεις :

$$\gamma_1 = \frac{P}{P_1^0}, \quad \gamma_2 = \frac{P}{P_2^0} \quad (10.20.17)$$

ὅπου P ἡ ὀλικὴ πίεσις ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν ἀξεοτροπικὴν κατάστασιν καὶ P_1^0 , P_2^0 αἱ τάσεις ἀτμῶν τῶν καθαρῶν συστατικῶν 1 καὶ 2 εἰς τὴν ἐπιλεγείσαν σταθερὰν θερμοκρασίαν.

Ὑπενθυμίζεται ὅτι ἡ ἐξίσωσις (10.18.7) ἰσχύει, ἐὰν ἡ ἀέριος φάσις θεωρηθῇ ὡς ἰδανικὴ.

Δι' ἀπλᾶ διαλύματα, διὰ τὰ ὁποῖα ἰσχύουν αἱ ἐξισώσεις (10.15.5 - 6), αἱ (17) γράφονται :

$$\ln \frac{P}{P_1^0} = \frac{A_0}{RT} x_2^2, \quad \ln \frac{P}{P_2^0} = \frac{A_0}{RT} (1 - x_2)^2 \quad (10.20.18)$$

Οὕτως ἐὰν ἡ A_0 εἶναι γνωστὴ, δυνατόμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν πίεσιν καὶ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀξεοτροπικῆς καταστάσεως εἰς τὴν θεωρουμένην θερμοκρασίαν.

§ 10.21. Ίσορροπία μεταξύ υγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως

Ἡ θερμοδυναμικὴ ἐπεξεργασία συστημάτων τῆς κατηγορίας αὐτῆς εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν δοθείσαν εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας μεταξύ υγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως (§ 18). Εἰς τὴν παρούσαν παράγραφον θὰ περιορισθῶμεν εἰς τὴν ἐξέτασιν συστημάτων, τῶν ὁποίων τὰ συστατικὰ μίγνυνται πλή-

ρος εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, δὲν σχηματίζουσι ὅμως μικτοὺς κρυστάλλους εἰς τὴν στερεὰν κατάστασιν. Οὕτω κατὰ τὴν ψύξιν τοῦ διαλύματος ἀποβάλλονται βαθμιαίως καθαροὶ κρύσταλλοι ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος. Θὰ ἐξετάσωμεν πρῶτον τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας ὑγροῦ διαλύματος μετὰ τῆς στερεᾶς φάσεως τοῦ ἐν περισσεῖα συστατικοῦ τοῦ διαλύματος, δηλαδὴ τοῦ διαλύτου, ἀκολούθως δὲ τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας διαλύματος μετὰ τῆς στερεᾶς φάσεως ἑνὸς ἐκ τῶν ἐν διαλύσει συστατικῶν τούτου. Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ὀμιλοῦμεν, συνήθως, περὶ ταπεινώσεως τοῦ σημείου πήξεως, εἰς δὲ τὴν δευτέραν περὶ τῆς διαλυτότητος στερεῶν οὐσιῶν.

Ταπεινώσις σημείου πήξεως. Ἡ συνθήκη ἰσορροπίας ὑγροῦ διαλύματος καὶ τοῦ καθαροῦ στερεοῦ διαλύτου 1 εἶναι:

$$\mu_1^S(T, P) = \mu_1(T, P, x_1) \quad (10.21.1)$$

ὅπου $\mu_1^S(T, P)$ εἶναι τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ στερεοῦ διαλύτου εἰς θερμοκρασίαν T καὶ πίεσιν P καὶ $\mu_1(T, P, x_1)$ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ αὐτοῦ συστατικοῦ εἰς τὸ διάλυμα. Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (10.7.15) εἰς τὴν (1) ἔχομεν:

$$\mu_1^S(T, P) = \mu_1^{OL}(T, P) + RT \ln(\gamma_1 x_1) \quad (10.21.2)$$

ὅπου μ_1^{OL} εἶναι τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ συστατικοῦ 1 εἰς καθαρὰν ὑγρὰν κατάστασιν. Ἐὰν T_1^0 εἶναι τὸ σημεῖον τήξεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου ὑπὸ πίεσιν P , ἔχομεν διὰ τὴν ἰσορροπία μεταξὺ ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου τὴν συνθήκην:

$$\mu_1^S(T_1^0, P) = \mu_1^{OL}(T_1^0, P) \quad (10.21.3)$$

Διαιροῦντες τὴν ἐξίσωσιν (2) διὰ T , τὴν δὲ ἐξίσωσιν (3) διὰ T_1^0 καὶ ἀφαιροῦντες κατὰ μέλη τὰς προκυπτούσας ἐξισώσεις λαμβάνομεν:

$$\frac{\mu_1^S(T, P)}{T} - \frac{\mu_1^S(T_1^0, P)}{T_1^0} = \frac{\mu_1^{OL}(T, P)}{T} - \frac{\mu_1^{OL}(T_1^0, P)}{T_1^0} + R \ln(\gamma_1 x_1) \quad (10.21.4)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9.5.9) δι' ὀλοκληρώσεως μεταξὺ τῶν θερμοκρασιῶν T_1^0 καὶ T , ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν P , λαμβάνομεν:

$$\frac{\mu_1(T, P)}{T} - \frac{\mu_1(T_1^0, P)}{T_1^0} = - \int_{T_1^0}^T \frac{h_1}{(T')^2} dT' \quad (10.21.5)$$

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 σχέσηις 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 σχέσηις 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 εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς διάλυμα, εἰς τὸ ὁποῖον τὸ συστατικὸν τοῦτο εἶναι τὸ ἐν διαλύσει συστατικόν. Ἡ ὑπαρξίς 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 κατάσταση (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 ἰσορροπία τὴν περιγραφομένην ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (16). Ἐξ 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, ἐὰν 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 ἐχρησιμοποιήθη 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), δηλαδὴ 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

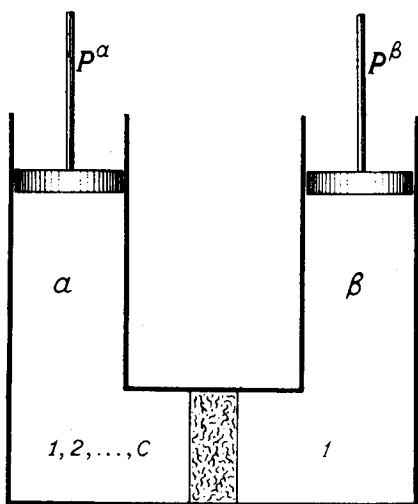
Εἰς τὴν παράγραφον (7.6) ἐξητάσθη ἡ περίπτωσις ἰσορροπίας συστήματος συνθέντου ἐκ c συστατικῶν περιέχοντος ἐσωτερικὰ διαχωρίσματα διαθερμικὰ καὶ ἀκίνητα, ἡμιπερατὰ δὲ εἰς s ἐκ τῶν c συστατικῶν ($s < c$). Ἡ ὑπαρξὶς ἰσορροπίας ἐπιβάλλει τὰς συνθήκας (7.6.28) καὶ (7.6.29), δηλαδὴ :

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

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

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 $\gamma_i x_i = \alpha_i = f(x_i)$ εἶναι μία συνάρτησις αὐστηρῶς αὐξουσα μεταξὺ 0 καὶ 1. Τοῦτο προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ συνθήκη εὐσταθείας (7.6.32) ἐπιβάλλει :

$$\left[\frac{\partial \ln(\gamma_1 x_1)}{\partial x_1} \right]_{P, T} = \left(\frac{\partial \ln \alpha_1}{\partial x_1} \right)_{P, T} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{P, T} > 0 \quad (10.23.7)$$

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 *ὠσμωτικὴ πίεσις*, ἢ δὲ οὕτως ἀποκαθισταμένη μερική ἰσορροπία, *ὠσμωτικὴ 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), δηλαδὴ :

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

*Ὡς ἐκ τούτου εἰς διάλυμα μακρομορίων μετρήσεις ὠσμωτικῆς πίεσεως δὲν

δύνανται νὰ δώσουν ἀξιοπίστους πληροφορίες 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 : $x_2 \ll \frac{1}{r^2}$.