

ΜΕΡΙΚΟΣ ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟΣ ΟΓΚΟΣ

Οι εκτατικές θερμοδυναμικές ιδιότητες ομογενών μειγμάτων, μπορούν να εκφρασθούν ως συναρτήσεις των P , T και των γραμμομορίων των διαφόρων συστατικών. Αν και υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών, είναι πολύ χρήσιμη η έκφραση της συμμετοχής του κάθε συστατικού στη διαμόρφωση της τελικής τιμής της εκτατικής ιδιότητας, όταν η πίεση και η θερμοκρασία διατηρούνται σταθερές.

Εάν X είναι μια εκτατική ιδιότητα, ανοικτής φάσεως, ισχύει γενικά:

$$X = f(P, T, n_1 \dots n_c)$$

και για απειροστή μεταβολή, προκύπτει:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_1^c \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} dn_i \quad (1)$$

Η ποσότης X_i ονομάζεται μερική γραμμομοριακή ιδιότης του συστατικού i , παριστάνεται από την εξίσωση,

$$X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} \quad (2)$$

και φανερώνει την ανά γραμμομόριο συμμετοχή του συστατικού i στην ιδιότητα X του συστήματος. Είναι εντατική ιδιότης. Είναι δυνατόν να ορίσομε μερικές γραμμομοριακές ιδιότητες για κάθε εκτατική καταστατική συνάρτηση όπως:

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

$$A_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i}, \quad U_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i}, \quad V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i} \quad (3)$$

Το κεφάλαιο αυτό αναφέρεται στον μερικό γραμμομοριακό όγκο. Όλοι όμως οι συλλογισμοί μπορούν να εφαρμοστούν και για τις άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες.

'Όταν για την παρασκευή ενός μείγματος αναμειχθούν διάφορα συστατικά, ο ολικός όγκος του είναι συνήθως διαφορετικός από το άθροισμα των επί μέρους όγκων των συστατικών. Αυτή η σμίκρυνση ή διόγκωση του διαλύματος οφείλεται στις διαφορετικής ισχύος, διαμοριακές έλξεις που υπάρχουν μεταξύ ομοίων και ανομοίων μορίων, είναι δε ιδιαιτέρως εμφανής όταν τα συστατικά του μείγματος είναι υγρά. Η έννοια του όρου "μερικός γραμμομοριακός όγκος" δίνει την έκταση της μεταβολής αυτής του όγκου, γίνεται δε κατανοητή με το εξής παράδειγμα: Εάν σε ένα πολύ μεγάλο όγκο νερού προστεθεί ακόμη 1 mol νερού, ο όγκος αυξάνεται κατά 18 ml. Η ποσότης αυτή αποτελεί τον μοριακό όγκο του νερού. Εάν σε ένα μεγάλο όγκο αιθανόλης προστεθεί 1 mol νερού, τότε ο όγκος θα αυξηθεί κατά 14 ml μόνο. Τούτο συμβαίνει διότι ο όγκος που καταλαμβάνει 1 mol εξαρτάται από τα μόρια που το περιβάλλουν. Στο παράδειγμα αυτό, υπάρχει πολλή αλκοόλη και ελάχιστο νερό, οπότε κάθε μόριο νερού περιβάλλεται από καθαρή αιθανόλη. Ο όγκος των 14 ml είναι ο όγκος που καταλαμβάνει 1 mol νερού όταν κάθε μόριο νερού περιβάλλεται από ένα ακαθόριστο, μεγάλο αριθμό μορίων αιθανόλης. Ο όγκος αυτός είναι ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του νερού στην αιθανόλη.

Ως μερικός γραμμομοριακός όγκος συστατικού ί σε ένα μείγμα, μπορεί να ορισθεί η μεταβολή του όγκου του συστήματος που προκύπτει, αν προστεθεί (υπό P, T σταθερά), 1mol του συστατικού ί σε τόσο μεγάλη ποσότητα του συστήματος, ώστε να μην υπάρξει αξιόλογη μεταβολή στη συγκέντρωση. Η τιμή του μερικού γραμμομοριακού όγκου V_i , μπορεί να αλλάζει, με την συγκέντρωση του συστατικού ί στο μείγμα, ισχύει επομένως ότι:

$$V = f(P, T, n_1, n_2) \quad (4)$$

Σε ορισμένη πίεση και θερμοκρασία ο όγκος ενός ομογενούς μείγματος δύο συστατικών θα εξαρτάται από τον αριθμό των γραμμομορίων n_1, n_2 των συστατικών

$$V = f(n_1, n_2) \quad (4\alpha)$$

Εάν σχηματισθεί ένα απλό μείγμα (στην ίδια πίεση και θερμοκρασία), που αποτελείται όμως από kn_1 και kn_2 γραμμομόρια, ο όγκος του διαλύματος θα εκφράζεται

$$kV = f(kn_1, kn_2) \quad (5)$$

όπου k , μια σταθερά. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο όγκος V του διαλύματος είναι ομογενής συνάρτηση πρώτου βαθμού, ως προς τον αριθμό των γραμμομορίων. Σύμφωνα τότε με το θεώρημα του Euler, θα ισχύει:

$$V = n_1 \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right) + n_2 \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right) \quad (6)$$

ή

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (7)$$

όπου V_1 και V_2 είναι οι γραμμομοριακοί όγκοι των συστατικών 1 και 2.

$$V_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} \quad \text{και} \quad V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} \quad (8)$$

Η εξίσωση (7) αναφέρεται στην ανά γραμμομόριο συμμετοχή των συστατικών 1 και 2 στην τιμή του όγκου V .

Οι ποσότητες V_1 και V_2 είναι εντατικές ιδιότητες και εξαρτώνται από την πίεση και τη θερμοκρασία. Ορίζεται ο μέσος γραμμομοριακός όγκος V_m από την εξίσωση:

$$V_m = \frac{n_1}{n_1 + n_2} V_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} V_2 = X_1 V_1 + X_2 V_2$$

Σύμφωνα με την εξισώση (7) για διάλυμα ι συστατικών, η τιμή της θερμοδυναμικής ιδιότητας V θα εκφράζεται ως εξής:

$$V = \sum n_i V_i \quad (9)$$

και αντίστοιχα για τα άλλα θερμοδυναμικά μεγέθη:

$$\begin{aligned} H &= \sum n_i H_i, \quad U = \sum n_i U_i, \quad S = \sum n_i S_i, \quad A = \sum n_i A_i \\ G &= \sum n_i G_i = \sum n_i \mu_i \end{aligned} \quad (10)$$

Διαφορίζοντας την εξισώση (4a) (υπό P, T σταθερά) προκύπτει

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} dn_2 \quad (11)$$

και

$$dV = V_1 dn_1 + V_2 dn_2 \quad (12)$$

Με ολοκλήρωση της σχέσεως αυτής, η φυσική σημασία της οποίας έχει την έννοια της αύξησης του όγκου του διαλύματος χωρίς τη μεταβολή της συνθέσεως, προκύπτει η εξισώση (7):

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2$$

Διαφορίζοντας προκύπτει:

$$dV = n_1 dV_1 + n_2 dV_2 + V_1 dn_1 + V_2 dn_2 \quad (13)$$

(Η έννοια της διαφορίσεως είναι, ότι αλλάζοντας ελάχιστα τις συγκεντρώσεις, αλλάζει ο όγκος, διότι μεταβάλλεται και ο αριθμός των γραμμομορίων και οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι V_1, V_2 ως συναρτήσεις των n_1 και n_2).

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (12) και (13) προκύπτει μια μορφή της εξισώσεως Gibbs-Duhem:

$$n_1 dV_1 + n_2 dV_2 = 0 \quad (14)$$

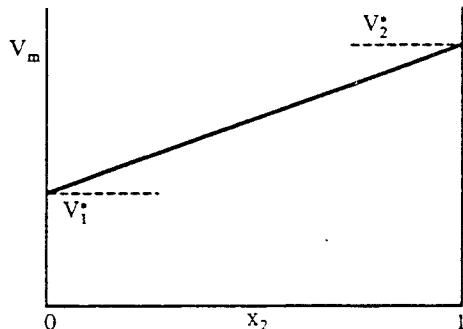
και διαιρώντας με $(n_1 + n_2)$, προκύπτει η εξισωση,

$$x_1 dV_1 + x_2 dV_2 = 0 \quad (15)$$

η οποία δείχνει ότι οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι ενός διαλύματος δεν μεταβάλλονται ανεξάρτητα.

Σε ένα ιδανικό μείγμα η τιμή του γραμμομοριακού όγκου του συστατικού i , είναι η ίδια με αυτή του μοριακού όγκου, V_i^* , του καθαρού συστατικού i στην ίδια πίεση και θερμοκρασία. Τότε ο όγκος ενός τολ του διαλύματος μεταβάλλεται γραμμικά ως προς την συγκέντρωση (σχήμα 1) και ακολουθεί την εξισωση

$$V_m = x_1 V_1^* + x_2 V_2^* \quad (16)$$

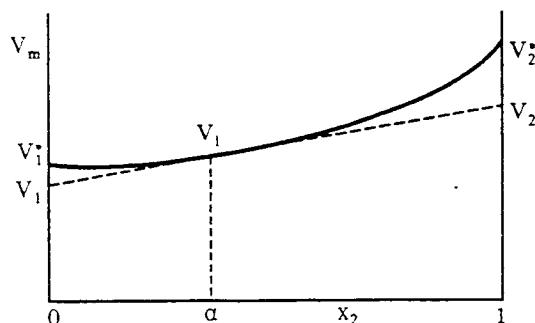


Σχήμα 1. Γραμμική εξάρτηση του γραμμομοριακού όγκου ιδανικού διαλύματος από την συγκέντρωση.

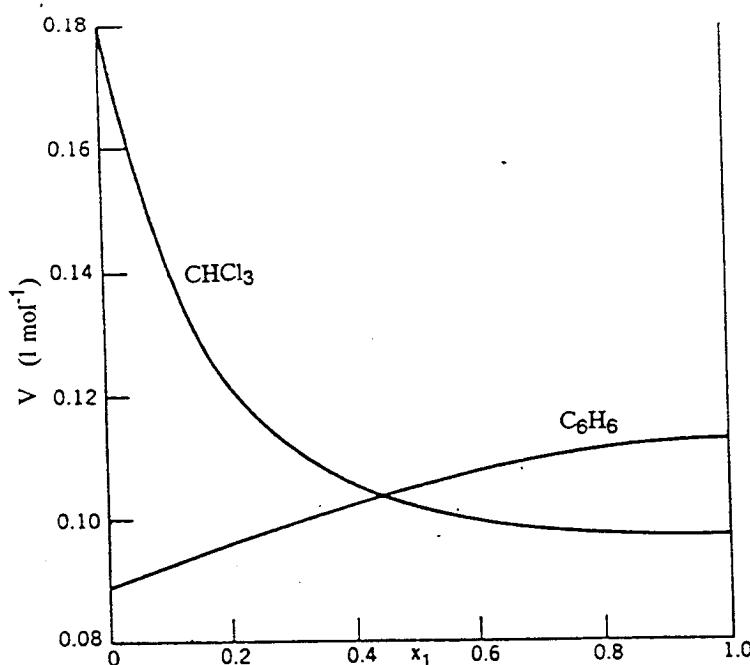
Για τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, ο μέσος γραμμομοριακός όγκος V_m μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά με την συγκέντρωση. Έτσι στο σύστημα χλωροφόρμιο-ακετόνη η μεταβολή του όγκου κατά την

ανάμειξη, είναι ελάχιστη. Ο γραμμομοριακός όγκος της ακετόνης είναι $72,740 \text{ ml mol}^{-1}$ (25°C) και ο μερικός γραμμομοριακός όγκος αυξάνει ελάχιστα με την προσθήκη του χλωροφορίου, σε $73,993 \text{ ml mol}^{-1}$.

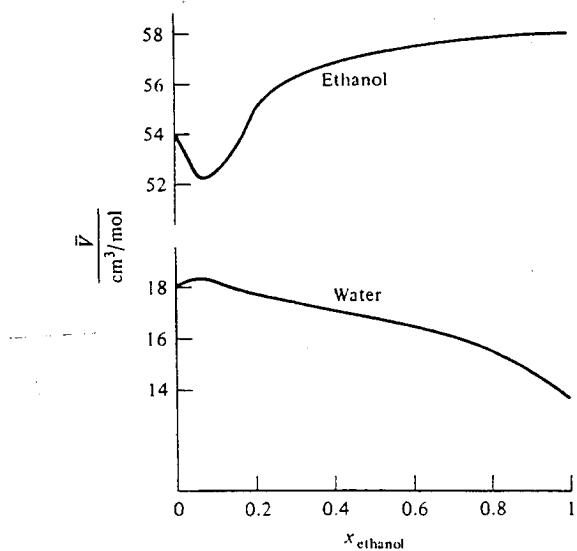
Τα υδατικά διαλύματα έχουν συνήθως ανώμαλη συμπεριφορά. Υπάρχει μια μεταβολή όγκου περίπου της τάξεως 3%, σ' ένα διάλυμα νερού-αιθανόλης, ενώ μια έντονη συρρίκνωση του όγκου μπορεί να παρατηρηθεί όταν διαλυθεί ηλεκτρολύτης σε νερό. Τούτο οφείλεται στην έλξη που εξασκούν τα ιόντα στα μόρια του νερού, η οποία είναι τόσο έντονη, ώστε να εξισορροπείται η αύξηση του όγκου που θα προέκυπτε από την προσθήκη των ιόντων αυτών. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε περιπτώσεις ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων παρατηρούνται και αρνητικές τιμές. Έτσι ο γραμμομοριακός όγκος του στερεού Na_2CO_3 είναι 42 ml mol^{-1} , ενώ σε υδατικό διάλυμα είναι $6,7 \text{ ml mol}^{-1}$. Από τα παραδειγματα γίνεται εμφανής η εξάρτηση που υπάρχει μεταξύ του όγκου της ουσίας και των τυχόν αλληλεπιδράσεων των μορίων, ουσίας-διαλύτη, η οποία και παριστάνεται στο σχήμα 2, όπου φαίνεται η διαφορά μεταξύ γραμμομοριακού όγκου (V_1) σε συγκέντρωση $x_2 = \alpha$ και μοριακού όγκου (V_1^*) της κάθε ουσίας.



Σχήμα 2. Γραμμομοριακός όγκος διαλύματος δύο συστατικών, ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα. Οι τεταγμένες της εστιγμένης γραμμής δίνουν τους μερικούς γραμμομοριακούς όγκους σε συγκέντρωση $x_2 = \alpha$. Οι γραμμομοριακοί όγκοι των καθαρών συστατικών 1 και 2, δίνονται ως V_1 και V_2 .



Σχήμα 3. Μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι σε διάλυμα χλωροφορμίου (1) – βενζολίου (2) σε 25 °C.



Σχήμα 4. Μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι σε διάλυμα νερού (1) – αιθανόλης (2) σε 20 °C.

Στα σχήματα 3, και 4 δίνονται οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι διαλυμάτων υγρών ουσιών.

Μέθοδοι προσδιορισμού μερικού γραμμομοριακού όγκου

Αναφέρονται μερικές μέθοδοι προσδιορισμού των μερικών γραμμομοριακών ποσοτήτων, από πειραματικά δεδομένα.

1. Μέθοδος των τεταγμένων

Ορίζεται ο μέσος μοριακός όγκος V_m διαλύματος των συστατικών 1 και 2,

$$V_m = \frac{V}{n_1 + n_2} \quad (17)$$

Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος, V_1 του συστατικού 1, θα είναι (εξισώσεις 8, 17)

$$V_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{n_2} = (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{n_2} + V_m \quad (18)$$

και μετατρέποντας την παράγωγο ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας 2,

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \frac{d V_m}{d x_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} \quad (19)$$

όμως, $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$

άρα

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} = - \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (20)$$

και η εξίσωση (19) γίνεται

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{n_2} = - \frac{dV_m}{dx_2} \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (21)$$

οπότε η εξίσωση (18) καταλήγει:

$$V_1 = V_m - \frac{n_2}{n_1 + n_2} \frac{dV_m}{dx_2} \quad (22)$$

ή

$$V_m = V_1 + x_2 \frac{dV_m}{dx_2} \quad (23)$$

Η εξίσωση (23) έχει μια απλή γεωμετρική ερμηνεία. Εάν παρασταθεί γραφικά ο V_m ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα, τότε dV_m/dx_2 είναι η κλίση της εφαπτομένης στη σύνθεση x_2 , η δε τεταγμένη στην τιμή $x_2 = 0$ δίνει το V_1 .

Εφόσον η εξίσωση είναι συμμετρική, η τεταγμένη στην τιμή $x_2 = 1$ δίνει τον V_2 . Η γραφική παράσταση $V_m = f(x_2)$ δίνεται στο σχήμα 2. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τον υπολογισμό του V_2 , μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η εξίσωση (15), εάν είναι γνωστή η τιμή της V_1 ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως.

2. Φαινόμενος γραμμομοριακός όγκος

Ο φαινόμενος γραμμομοριακός όγκος v_i ενός συστατικού i του διαλύματος, είναι ο όγκος V του διαλύματος, εάν αφαιρεθεί από αυτόν, ο όγκος του ιδίου διαλύματος, στο οποίο δεν υπάρχει το συστατικό i , και η διαφορά διαιρεθεί με τον αριθμό των γραμμομορίων του συστατικού i .

Σε ένα διάλυμα με $n_1, n_2, n_3 \dots n_j \dots n_i$, γραμμομόρια, ο όγκος είναι V . Εάν από αυτόν αφαιρεθούν n_i γραμμομόρια, ο όγκος του διαλύματος γίνεται V' . Ο φαινόμενος μοριακός όγκος v_i του συστατικού i θα είναι:

$$\bar{v}_i = \frac{V - V'}{n_i} \quad (24)$$

Για την περίπτωση διαλύματος δύο συστατικών 1, 2, ο φαινόμενος μοριακός όγκος του συστατικού 2, θα είναι

$$\tilde{v}_2 = \frac{V - n_1 V_1^*}{n_2} \quad (25)$$

και

$$n_2 \tilde{v}_2 = V - n_1 V_1^* \quad (26)$$

Διαφορίζοντας ως προς n_2 με n_1 σταθερά (οπότε το γινόμενο $n_1 V_1^*$ είναι σταθερό), θα προκύψει η εξίσωση:

$$\tilde{v}_2 + n_2 \left(\frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1} \quad (27)$$

$$V_2 = \tilde{v}_2 + \left(\frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial \ln n_2} \right)_{n_1} \quad (28)$$

Εάν n_2 είναι ο αριθμός των γραμμομορίων σε καθορισμένο ποσό διαλύτη (1kg), τότε $n_2 = m_2$, οπότε η εξίσωση (26) γράφεται:

$$m_2 \tilde{v}_2 = V - n_1 V_1^* = V - \frac{1000}{M_1} \cdot V_1^* \quad (29)$$

και οι εξισώσεις (27, 28) γίνονται

$$V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \tilde{v}_2 + m_2 \left(\frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial m_2} \right)_{n_1} = \tilde{v}_2 + \frac{m^{1/2} \partial \tilde{v}_2}{2 \partial m^{1/2}} \quad (30)$$

$$V_2 = \tilde{v}_2 + \left(\frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial \ln m_2} \right)_{n_1} \quad (31)$$

Ο υπολογισμός του φαινομένου μοριακού όγκου είναι δυνατός από την εξίσωση (29), γνωστού όντος του όγκου V του διαλύματος καθώς και του όγκου V_1^* του καθαρού συστατικού. Από τις εξισώσεις (30) ή (31)

(για σταθερές τιμές του n_1) υπολογίζεται ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του συστατικού 2. Ο υπολογισμός του μερικού γραμμομοριακού όγκου του συστατικού 1 γίνεται ως εξής: Από τις εξισώσεις (7), (25) και (31) προκύπτει η εξίσωση:

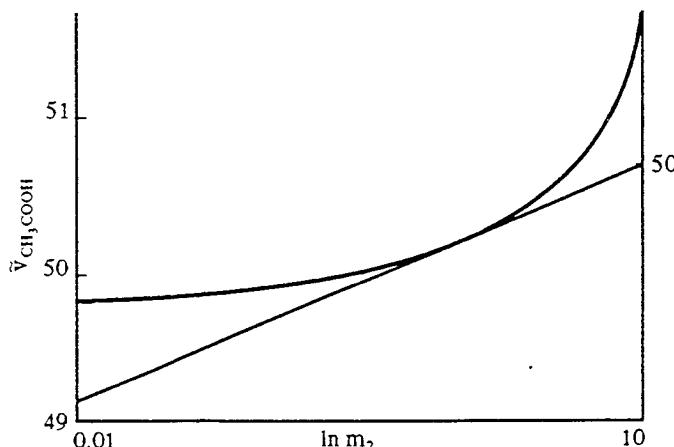
$$n_1 V_1 = V - n_2 V_2 = n_1 V_1^* + n_2 \bar{v}_2 - n_2 V_2 \quad (33)$$

$$V_1 = V_1^* + \frac{n_2}{n_1} \bar{v}_2 - \frac{n_2}{n_1} V_2 = V_1^* + \frac{n_2}{n_1} (\bar{v}_2 - V_2) \quad (33)$$

$$V_1 = V_1^* + \frac{n_2}{n_1} \left(-m_2 \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial m_2} \right)_{n_1} \quad (34)$$

και τελικά

$$V_1 = V_1^* - \frac{n_2}{n_1} m_2 \left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial m_2} \right)_{n_1} = V_1^* - \frac{m_2^2}{m_1} \left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial m_2} \right)_{n_1} \quad (35)$$



Σχήμα 5. Φαινόμενος γραμμομοριακός όγκος του οξεικού οξέως (2) ως προς $\ln m_2$. Προσδιορισμός της κλίσεως για ορισμένη συγκέντρωση.

3. Υπολογισμός μερικού γραμμομοριακού όγκου από τον πρόσθετο όγκο του διαλύματος
Ο πρόσθετος όγκος V^E σε ένα διάλυμα ορίζεται, ως η διαφορά του όγκου του διαλύματος (ΔV_M^r), που εμφανίζεται κατά την ανάμειξη των συστατικών υπό πραγματικές συνθήκες και του αντίστοιχου όγκου (ΔV_M^{id}), υπό ιδανικές συνθήκες σύμφωνα με την παρακάτω σχέση,

$$V^E = \Delta V_M^r - \Delta V_M^{id} \quad (36)$$

Ομως κατά την ανάμειξη ουσιών υπό ιδανικές συνθήκες η μεταβολή του όγκου είναι μηδέν. Η εξίσωση λοιπόν καταλήγει στην

$$V^E = \Delta V_M^r \quad (36a)$$

αλλά ο ΔV_M^r αντιστοιχεί στον ολικό όγκο (V) του μείγματος μείον τον όγκο κάθε συστατικού προ της αναμείξεως σύμφωνα με την εξίσωση,

$$\Delta V_M^r = V - (n_1 V^*_{1} + n_2 V^*_{2}) \quad (37)$$

Συνδιάζοντας τις εξισώσεις (36α) και (37) προκύπτει ότι

$$V^E = V - (n_1 V^*_{1} + n_2 V^*_{2})$$

και παραγωγίζοντας την σχέση αυτή ως προς τα γραμμομόρια του ενός συστατικού θα ισχύει

$$\left(\frac{\partial V^E}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \left(\frac{\partial (V - n_1 V^*_{1} - n_2 V^*_{2})}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{n_2} - V^*_{1} = V_1 - V^*_{1} \quad (37\alpha)$$

Η γραφική παράσταση του V^E ως προς τα γραμμομόρια n_1 δίνει καμπύλη, η κλίση της οποίας ισούται με τη διαφορά του μερικού γραμμομοριακού όγκου του συστατικού 1 μείον τον γραμμομοριακό όγκο του καθαρού συστατικού 1.

4. Υπολογισμός μερικού γραμμομοριακού όγκου από τον φαινόμενο όγκο του διαλόματος

Ο φαινόμενος γραμμομοριακός όγκος (\tilde{v}_2), του συστατικού (2), ορίζεται σύμφωνα με την εξ. 25, ως

$$\tilde{v}_2 = \frac{V - n_1 V^*_{1}}{n_2}$$

όπου V^* είναι ο γραμμομοριακός όγκος του καθαρού διαλύτη). Οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι προσδιορίζονται ως εξής :

Μετασχηματίζοντας την προηγουμένη εξίσωση έχομε,

$$V = n_2 \tilde{v}_2 + n_1 V^*_{1}$$

$$V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} = \tilde{v}_2 + n_2 \left(\frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1}$$

Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη δίνεται με συνδυασμό των εξισώσεων 7, 25 και 26,

$$V_2 = \frac{V - n_1 V^*_{1}}{n_2} = \frac{1}{n_1} \left\{ n_1 V^*_{1} - n_2^2 \left(\frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} \right\} \quad (35)$$

Ο φαινόμενος γραμμομοριακός όγκος της ουσίας μπορεί να υπολογισθεί από την πυκνότητα του διαλύματος,

Βιβλιογραφία

1. *Χημική Θερμοδυναμική*, Θ.Γιαννακόπουλου (1974)
2. *Textbook of Physical Chemistry*, S Gladstone (McMillan and Co. 1960)
3. *Physical Chemistry*, N. J. Moore (Longman, 1981)
4. *Chemical Thermodynamics* I. M. Klotz (Benjamin Inc. !964).