

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΕΞ ΩΣΜΩΤΙΚΩΝ ΦΕΔΟΜΕΝΩΝ

**1. Γενικά.** Ως διαλύματα χαρακτηρίζομεν τὰ ὁμοιογενῆ συστήματα τὰ αποτελούμενα ἐκ δύο ἢ περισσοτέρων συστατικῶν. Τὰ διαλύματα δύνανται νὰ εἶναι ἀέρια, ὑγρά ἢ στερεά ἀνεξαρτήτως τῆς φυσικῆς καταστάσεως τῶν συστατικῶν τούτων εἰς καθαρὰν κατάστασιν.

Πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς συστηματικῆς παρακολουθήσεως τῶν πραγματικῶν διαλυμάτων καὶ πρὸς ἀνεύρεσιν τῶν βασικῶν μεταβλητῶν αἱ ὁποῖαι καθορίζουν τὰς κοινὰς ιδιότητες μεταξύ τούτων ἀναγόμεθα εἰς μίαν ὑποθετικὴν κατάστασιν διαλύσεως μετ' ἰδιότητος οὐδέποτε ἀνευρισκομένης εἰς πραγματικὰ διαλύματα. Ἐν τούτοις τὰς ιδιότητας ταύτας προσεγγίζουν τὰ πραγματικὰ διαλύματα, ἐφ' ὅσον αἱ μεταμοριακαὶ ιδιότητες τῶν συστατικῶν τοῦ συστήματος εἶναι σχεδὸν ὅμοιαι μεταξύ των. Τὰ διαλύματα γενικῶς ἐρευνῶνται ἀπλούστερον δι' εἰσαγωγῆς τῆς ἐννοίας "τάσις διαφυγῆς". Ἡ τελευταία αὕτη καθορίζει τὴν ἱκανότητα ἐνὸς μοριακοῦ εἴδους πρὸς ὄδουςιν ἐκ καταστάσεως μεγαλυτέρας ἐλευθέρας ἐνεργείας πρὸς κατάστασιν μικροτέρας ἐλευθέρας ἐνεργείας. π.χ. ὕδωρ καὶ πάγος εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας ἔχουν τὴν αὐτὴν τάσιν διαφυγῆς. Εἰς χαμηλοτέραν ὁμῶς θερμοκρασίᾳ τῆς ἀνταποκρινομένης εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας, ὑπὸ δεδομένην ἐξωτερικὴν πίεσιν, ἡ τάσις διαφυγῆς τῶν μορίων τοῦ ὕδατος εἰς τὴν ὑγράν φάσιν εἶναι μεγαλυτέρα τῆς τῶν μορίων τούτου εἰς τὴν στερεάν φάσιν μετ' ἀπὸ-τέλεσμα τὴν ἐξαφάνισιν τῆς τελευταίας. Μέτρον βεβαίως τῆς τάσεως διαφυγῆς εἶναι ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια. Ἐν τούτοις λόγω τῶν εὐρυτάτων ὁρίων μεταξύ τῶν ὁποίων ἴδιᾳ εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, δύναται νὰ διακυμανθῆ αὕτη, ἐθεωρήθη σκόπιμος ἡ εἰσαγωγή τῆς ἐννοίας "πτητικότητος" (fugacity) συμβολιζομένης διὰ τοῦ  $f$ . Προκειμένου διὰ ἰδανικὰ ἀέρια, μέτρον τῆς τάσεως διαφυγῆς θὰ ἠδύνατο νὰ ληθῆ ἡ πίεσις σχετιζομένη πρὸς τὴν ἐλευθέραν ἐνέργειαν, ὑπὸ σταθεράν θερμοκρασίαν, διὰ τῆς σχέσεως  $F = F^0 + RT \ln P$  (1). Πράγματι ἡ τιμὴ τῆς συναρτήσεως  $f$  ταυτίζεται πρὸς τὴν πίεσιν εἰς ἰδανικὰ ἀέρια. Διὰ πραγματικὰ ὁμῶς ἀέρια ἡ ἀπλῆ σχ. (1) δὲν ἰσχύει. Πρὸς διατήρησιν τῆς ἀπλότητος τῆς σχέσεως (1) καὶ διὰ πραγματικὰ ἀέρια εἰσάγεται ἡ  $f$  ἀντὶ τῆς  $p$  καὶ οὕτω ἡ (1) λαμβάνει τὴν μορφήν  $F = F^0 + RT \ln f$  (2). Πρὸς τοῦτο ἡ τιμὴ τῆς  $f$  καθορίζεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$RT \ln f = RT \ln p - \int_0^p \left( \frac{RT}{p} - V_{\text{πρ.}} \right) dp = RT \ln p - \int_0^p \bar{v} dp \quad (3)$$

Ἡ συνάρτησις  $f$  δι' ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς οὐσίας ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν μὲ τὴν ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς ταύτας ἀέριον φάσιν

Μὲ βάσιν τὴν συναρτησιν  $f$ , ὡς ἰδανικὰ διαλύματα, ἀέρια, ὑγρά ἢ στερεά, θεωροῦνται ἐκεῖνα τῶν ὁποίων τὰ συστατικά ὑπακούουν εἰς οἵανδήποτε θερμοκρασίαν καὶ εἰς ὅλην τὴν περιοχὴν συγκεντρώσεων εἰς τὴν σχέσιν  $f = k\gamma$  (4). Εἰς ταύτην  $\gamma$  εἶναι τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ θεωρουμένου συστατικοῦ καὶ  $k$  σταθερὰ ἀναλόγως. Ἡ  $k$  διὰ δεδομένην θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν καὶ ταυτίζεται πρὸς τὴν  $f_0$  τοῦ καθαρῶν συστατικοῦ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας δηλ.  $f = f_0 \gamma$  (5).

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι διὰ τὰ ἰδανικὰ ἀέρια διαλύματα ἐκ δύο ἢ περισσοτέρων συστατικῶν, δέν εἶναι ἀπαραίτητον νὰ εἶναι καὶ τὰ συστατικά αὐτὰ καθ' ἑαυτὰ ἰδανικά. Εἶναι ἀπλῶς ἀναγκαῖον ἕκαστον τῶν συστατικῶν τοῦ ἀερίου διαλύματος νὰ ὑπακούῃ εἰς τὴν ἐξίσωσιν (5). Βεβαίως εἰς περιπτώσιν καθ' ἣν τὰ συστατικά εἶναι ἢ δύναται νὰ θεωρηθοῦν ὅτι εἶναι ἰδανικά ἀέρι, ἡ ἐξίσωσις (5) ἀπλοποιεῖται εἰς τὴν  $p = p_0 \gamma$  (6).

Ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ τῶν ἰδανικῶν διαλυμάτων ὡς συστημάτων, τῶν ὁποίων τὰ συστατικά ὑπακούουν τὴν ἐξ. (5), προκύπτουν αἱ ἀκόλουθοι συνέπειαι. Ἡ μερική μοριακὴ ἐλευθέρα ἐνέργεια  $\bar{F}$  (ἢ τὸ χημικὸν δυναμικὸν  $\mu$ ) ἕκαστου τῶν συστατικῶν ἰσοῦται πρὸς τὴν μοριακὴν ἐνέργειαν τοῦ συστατικοῦ τούτου εἰς καθαρὰν κατάστασιν (ἀέριον, ὑγρὸν ἢ στερεάν) εἰς τὴν δεδομένην πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν, ἐπὶ πλέον τὸν ὄρον  $RT \ln \gamma$ , δηλαδὴ  $\bar{F} = \bar{F}_0 +$

$+RT \ln \gamma$  ἢ  $\mu = \mu^0 + RT \ln \gamma$  (7) ( $p, T$  σταθ.). Διὰ διαφορίσεως τῆς τελευταίας ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν προκύπτει ὅτι

$$\left( \frac{\partial \bar{F}}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \bar{F}_0}{\partial p} \right)_T \quad \text{καὶ} \quad \bar{v} = \bar{v}^0 \quad (8).$$

Ἐπομένως διὰ δεδομένην θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν ὁ μερικός μοριακὸς ὄγκος διάσπου τῶν συστατικῶν εἰς οἵανδήποτε γραμμομοριακὸν κλάσμα ἰσοῦται πρὸς τὸν μοριακὸν ὄγκον τοῦ συστατικοῦ εἰς καθαρὰν κατάστασιν ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν. Ἐπομένως ἡ ἀνάμιξις συστατικῶν πρὸς σχηματισμὸν ἰδανικοῦ διαλύματος δέν συνοδεύεται ἀπὸ μεταβολὴν τοῦ ὄγκου. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (7) διὰ διαφορίσεως ὡς πρὸς

τὴν θερμοκρασίαν ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν προκύπτει ὅτι  $\bar{H} = \bar{H}^0$  (9) καὶ ἐξ αὐτῆς ὅτι  $\bar{C}_p = \bar{C}_p^0$  (10). Ἐπομένως δι' ἰδανικὸν διάλυμα εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν, τόσον ἡ μερική μοριακή ἔνθαλψις ὅσον καὶ ἡ μερική μοριακή θερμοχωρητικότης, ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἐκάστου τῶν συστατικῶν ἴσονται ἀντιστοίχως πρὸς τὴν μοριακὴν ἔνθαλψιν καὶ τὴν μοριακὴν θερμοχωρητικότητα τοῦ συστατικοῦ εἰς καθαρὰν κατάστασιν (ἀερίου, ὑγροῦ ἢ στερεοῦ) ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν. Ἡ θερμότης ἐπομένως μίξεως τῶν συστατικῶν πρὸς ἰδανικὸν διάλυμα εἶναι μηδέν. Τέλος συνέπεια τῆς (9) εἶναι ἡ σχέσις  $\bar{S} = \bar{S}^0 - R \ln \gamma$  (11). Ἐκ τῶν πολλῶν δυνατοτήτων ἰσορροπίας φάσεων ἰδανικῶν διαλυμάτων ἀναφέρομεν τὰς ἀκολουθοῦσας.

Ἄς θεωρήσωμεν τὴν ἰσορροπίαν τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ A εἰς τὴν στερεὰν κατάστασιν ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς ἰδανικὸν ὑγρὸν διάλυμα τούτου μετὰ συστατικοῦ B.

A (στ) = A (εἰς ἰδ. ὑγρὸν διάλυμα μετὰ τοῦ B).

Ἐν ἰσορροπίᾳ ἔχομεν  $\bar{F}_A = F_A(\sigma)$  καὶ  $d\bar{F}_A = dF_A(\sigma)$  (12).

ἀλλὰ  $F_A(\sigma) = f(P, T)$  καὶ  $\bar{F}_A = f(P, T, \gamma_A)$  ἐπομένως

$$V_A(\sigma) dP - S_A(\sigma) dT = \bar{V}_A dP - \bar{S}_A dT + RT d \ln \gamma_A \quad (13)$$

$$\text{Διὰ } T = \text{σταθ.} \text{ ἔχομεν : } \frac{d \ln \gamma_A}{dP} = - \frac{V_A - \bar{V}_A(\sigma)}{RT} \quad (14)$$

καὶ ἐπειδὴ δι' ἰδανικά διαλύματα  $\bar{V}_A = \bar{V}_A^0$  (ὄγκος καθαροῦ συστατικοῦ A εἰς τὴν ὑγρὴν κατάστασιν) ἔχομεν

$$\frac{d \ln \gamma_A}{dP} = - \frac{\bar{V}_A^0 - V_A(\sigma)}{RT} \quad (15)$$

( $\bar{V}_A^0 - V_A(\sigma)$ ) εἶναι ἡ μεταβολὴ τοῦ ὄγκου τοῦ συστατικοῦ A κατὰ τὴν τῆξιν). Ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἡ (15) δίδει ὅτι:

$$\frac{d \ln \gamma_A}{dT} = \frac{\bar{S}_A - S_A(\sigma)}{RT} \quad (16) \text{ καὶ ἐπειδὴ ἐν ἰσορροπίᾳ } \bar{F}_A = F_A(\sigma).$$

Όρα και  $\bar{H}_A - T\bar{S}_A = H_A(\sigma) - T\bar{S}_A(\sigma)$ , έχουμε ότι 
$$\frac{d \ln \gamma_A}{dT} = \frac{\bar{H}_A - H_A(\sigma)}{RT^2} \quad (17)$$

Αλλά δι' ιδανικά διαλύματα  $\bar{H}_A = \bar{H}_A^0$  και επομένως:

$$\frac{d \ln \gamma_A}{dT} = \frac{\bar{H}_A^0 - H_A(\sigma)}{RT^2} \quad (18). \quad (\bar{H}_A^0 - H_A(\sigma) \text{ παριστά την}$$

θερμότητα τήξεως του συστατικού A). Δι' ολοκληρώσεως μεταξύ συνθέσεως  $\gamma_A = 1$  δηλαδή του καθαρού συστατικού A και της θερμοκρασίας τήξεως τούτου  $T_A^0$  και οίουδήποτε γραμμομοριακού κλάσματος  $\gamma_A$  και της αντίστοιχου θερμοκρασίας T, θεωρούντες κατά προσέγγισιν την θερμότητα τήξεως του συστατικού A ανεξάρτητον της θερμοκρασίας, έχουμε:

$$\ln \gamma_A \approx - \left( \frac{\Delta H_{A^0}}{R} \right) \left( \frac{T_{A^0} - T}{T T_{A^0}} \right) \quad (19). \quad \text{Αλλά } \gamma_A = 1 - \gamma_B \text{ και}$$

διὰ  $\gamma_A \rightarrow 1$  ή  $\gamma_B \rightarrow 0$  έχουμε ότι  $\ln \gamma_A = \ln(1 - \gamma_B) \approx -\gamma_B$ .

Επίσης  $T T_{A^0} = (T_{A^0})^2$  και επομένως  $\gamma_B = \frac{\Delta H_{A^0}}{R(T_{A^0})^2} \Delta T = K_T \Delta T \quad (20).$

Η σχέση (20) καθορίζει ότι εις περιπτώσιν καθ' ην υγρόν διάλυμα συνθέσεως προσεγγιζούσης τό καθαρόν συστατικόν A είναι εν-ισορροπία πρός τό καθαρόν στερεόν συστατικόν A, ή ταπεινώσις της θερμοκρασίας ισορροπίας (θερμοκρασίας τήξεως) είναι ανάλογος του γραμμομοριακού κλάσματος του ετέρου συστατικού του διαλύματος B. Ότι θά πρέπει νά αναμένωμεν πάντοτε ταπεινώσιν προκύπτει εκ του ότι ή θερμότης τήξεως  $\Delta H_{A^0}$  είναι πάντοτε θετική.

Δευτέρα απλή περίπτωσις είναι ή θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ μιας καθαρής ουσίας A εις άέριον κατάσταση και ενός ιδανικού υγρού διαλύματος ταύτης μετά της ουσίας B. Εις την προκειμένην περίπτωσιν τό συστατικόν B του διαλύματος δέν είναι πτητικόν. Έστω ότι:  $A(a) = A$  (εις ιδαν. υγρόν διάλυμα μετά του B)

Δι' εφαρμογής της αύτης ακριβώς έπεξεργασίας ως και εις την προηγουμένην περίπτωσιν καταλήγομεν εις τας σχέσεις:

$$\frac{d \ln \gamma_A}{dp} = \frac{V_{A(a)} - \bar{V}_A^{\circ}}{RT} \quad (21) \quad \text{καί} \quad \frac{d \ln \gamma_A}{dT} = \frac{H_{A(a)} - \bar{H}_A^{\circ}}{RT^2} \quad (22)$$

Είς τήν εξίσωσιν (22)  $H_{A(a)} - \bar{H}_A^{\circ}$  είναι ή θερμότης εξατμίσεως του καθαρου συστατικου A  $\Delta H_A^{\circ}$ . Δι' ολοκληρώσεως τής (22) μεταξύ  $\gamma_A=1$  καί  $\gamma_A$  (θερμοκρασίας  $T_0$  καί T), θεωρούντες τήν θεσιότητα εξατμίσεως ανεξάρτητον

τής θερμοκρασίας, έχομεν  $\ln \gamma_A \approx - \left( \frac{\Delta H_A^{\circ}}{R} \right) \left( \frac{T_0 - T}{T_0 T} \right)$

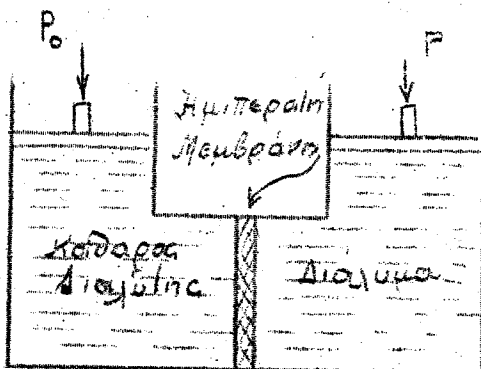
Αλλά διά  $N_B \rightarrow 0$  έχομεν  $\ln \gamma_A = \ln (1 - \gamma_B) \approx -\gamma_B$  καί  $T_0 \approx T$ .

Επομένως  $\gamma_B = \frac{\Delta H_A^{\circ}}{R(T_0)^2} \Delta T = K_2 \Delta T \quad (23)$ .

Η εξίσωσις (23) αποτελεί τήν βασικήν σχέσιν εξαρτήσεως του σημείου ζέσεως ούσιας A εκ τής προσθήκης μιας μη πτητικής ούσιας B.

Θεωρήσωμεν τέλος τήν ίσορροπίαν, υπό σταθεράν θερμοκρασίαν, καθαρου υγρου διαλύτου 1 υπό πίεσιν  $P_0$  καί διαλύματος είς τούτον ούσιας 2 υπό πίεσιν P χωριζομένην διά μεμβράνης περατής μόνον είς τόν διαλύτην (σχ.1). Έν ίσορροπία θά έχομεν ότι:

$$(\bar{f}_1^{\circ})_{P_0} = (\bar{f}_1)_{P_0} \quad \text{καί} \quad (f_1^{\circ})_{P_0} = (f_1)_{P_0} \quad (24)$$



Σχ. 1

Διά σταθεράν θερμοκρασίαν έχομεν  $d\bar{f}_1 = \bar{v}_1 dp$ . Ολοκληρώσας μεταξύ  $P_0$  καί P, εάν ο  $\bar{v}_1$  θεωρηθῆ σταθερός, δίδει  $(\bar{f}_1)_{P_0} - (\bar{f}_1)_{P_0} = \bar{v}_1 (P - P_0)$  (25) Έν συνδυασμῶ με τήν (24) έχομεν  $(f_1 - f_1^{\circ})_{P_0} = -\bar{v}_1 (P - P_0)$  (26) Έν συνδυασμῶ δέ με τήν (7) έχομεν:

$RT \ln \gamma_1 = -V_1 (P - P_0)$  (27). 'Αλλά  $P - P_0$  είναι η όνομαζο-  
μένη οσμωτική πίεσις του διαλύματος Π. 'Επομένως

$-\bar{V}_1 \Pi = RT \ln \gamma_1$  (28), και δι' αραϊά διαλύματα ( $\gamma_2 \rightarrow 0$ ) ἔ-

χομεν  $-\bar{V}_1 \Pi = -RT \gamma_2$  και  $\Pi = \gamma_2 \frac{RT}{V_1}$  (29). 'Αλλά  $\gamma_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx$

$\approx \frac{n_2}{n_1}$  (δι' αραϊά διαλύματα). 'Επίσης  $\bar{V}_1 n_1$  είναι ὄγκος  
τοῦ διαλύτου  $V_1$  ὁ περιέχων  $n_2$  γραμμομόρια τῆς οὐσίας 2.

'Επομένως ἡ (29) λαμβάνει τὴν μορφήν  $\Pi = n_2 \frac{RT}{V_1}$  (30).

'Εάν δέ θεωρήσωμεν ὅτι  $V_1 = V$  ( $V$  ὁ ὄγκος τοῦ διαλύμα-  
τος ὁ περιέχων τὰ  $n_2$  γραμμομόρια) ἔχομεν  $\Pi = n_2 \frac{RT}{V}$  (31)

'Η σχέσις (31) εἶναι ὁμοία πρὸς τὴν καταστατικὴν  
ἐξίσωσιν ἀερίων.

Τὰ λεχθέντα, ἀφορῶντα ἰδανικά διαλύματα, ἐπε-  
πεῖγονται, εἰς περιωρισμένην περιοχὴν συνθέσεως, ἐπὶ  
μιας κατηγορίας πραγματικῶν διαλυμάτων, μὴ περιλαμβά-  
νουσαν ἠλεκτρολύτας, χαρακτηριζομένην ὑπὸ τὸ γενικὸν  
ὄνομα ἀραιά πραγματικά διαλύματα. 'Εστὼ ἀραιὸν ὑγρὸν  
διάλυμα οὐσίας Β εἰς διαλύτην Α. ἡ σχέσις (4) ἐφαρμοζο-  
μένη διὰ τὸ συστατικὸν  $f_B = K_B \gamma_B$  (32) ἀποτελεῖ βási-  
κὴν ἐξίσωσιν τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων, ἡ δέ περιοχὴ  
τῶν τιμῶν  $\gamma_B$ , εἰς ἃς αὕτη ἰσχύει, ἀποτελεῖ ποσοτικὴν

ἐκφρασίαν τῆς ἐννοίας τοῦ ἀραιοῦ διαλύματος. Δεδομένου  
ὅτι ἡ (32) δέν ἰσχύει δι' ὅλας τὰς τιμὰς συνθέσεως τοῦ  
διαλύματος εἶναι φανερόν ὅτι ἡ ἐξίσωσις (5) δέν ἐφαρ-  
μόζεται ἐπὶ τῶν ἀραιῶν πραγματικῶν διαλυμάτων. Εἰς πε-  
ριοχὰς συνθέσεως διὰ τὰς ὁποίας ἰσχύει ἡ (32) θά ἔχα-  
μεν διὰ τὸν διαλύτην Α ὅτι  $f_A = K_A \gamma_A$  (33). Δεδομένου

ὅμως ὅτι διὰ πῶστον εἰς ἀραιά διαλύματα τὸ  $\gamma_A$  ὀλίγον  
διαφέρει τῆς μονάδος, ἡ ἐξίσωσις (5) ἐφαρμόζεται ἀντὶ  
τῆς (33) δηλαδὴ  $f_A = f_A^0 \gamma_A$  (34)

'Εάν τὰ συστατικά τῆς ἀερίου φάσεως θεωρηθοῦν  
ὡς ἰδανικά ἀέρια θά ἔχαμεν  $f = P$ . 'Επομένως διὰ τὴν  
περίπτωσιν ταύτην ἡ (32) γράφεται ὡς  $P_B = K_B \gamma_B$  (35)

ἀποτελοῦσα τὸν γνωστὸν νόμον τοῦ HENRY, ἡ δέ (34)  
λαμβάνει τὴν μορφήν  $P_A = P_A^0 \gamma_A$  (36) ἀποδίδουσα τὸν

νόμον του ROULT. Είς περίπτωσιν καθ' ἣν τὸ συστατικόν B τοῦ διαλύματος δέν εἶναι πτητικόν, ἡ ἐξίσωσις (36) γράφεται ὡς  $P = P_0 \gamma_A$  (37) ὅπου P ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ διαλύματος συνθέσεως  $\gamma_A$  καί  $P_0$  ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Διὰ μετασχηματισμοῦ τῆς (37) ἔχομεν ὅτι  $\frac{P_0 - P}{P} = \gamma_B$  (38).

Ἡ (38) ἀποτελεῖ ἑτέραν ἔκφρασιν τοῦ Νόμου τοῦ ROULT, καθ' ἣν ἡ σχετικὴ ταπείνωσις τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν διαλύτου ἰσοῦται πρὸς τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας (ἐφ' ὅσον τὸ διάλυμα εἶναι ἀραιόν). Αἱ διερευνηθεῖσαι τρεῖς περιπτώσεις ἰσορροπίας εἰς τὰ ἰδανικὰ διαλύματα καὶ ὑπὸ τὰς γενομένας προϋποθέσεις ἰσχύουν ἐπίσης καὶ διὰ τὰ ἀραιὰ πραγματικὰ διαλύματα. Πέλος ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὰ συστατικὰ τῆς ἀερίου φάσεως συστήματος εἶναι ἢ δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἰδανικὰ ἀέρια, εἰς ὅλας τὰς σχέσεις εἰς τὰς ὁποίας ὑπεισέρχεται τὸ  $\gamma_A$  εἶναι δυνατὴ ἀντικατάστασις τούτου μέσῳ τοῦ (37) διὰ τοῦ ἴσου τοῦ  $\frac{P}{P_0}$ .

Αἱ σχέσεις (20), (23), (31) καὶ (38) ἀποτελοῦν ἀφετηρίας διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ μοριακοῦ βάρους οὐσίας δυναμένης μετὰ κατάλληλου διαλύτου νὰ ἀποκαταστήσῃ ἰσορροπίαν ἀποδιδομένην ποσοτικῶς ὑπὸ τὰς σχέσεων τούτων. Ἐκ τούτων εὐχρηστότεροι εἶναι αἱ μέθοδοι αἱ χρησιμοποιοῦσαι τὰς σχέσεις (20) καὶ (23) ἀποτελοῦσαι ἀντιστοίχως τὴν κρυσκοπίαν καὶ ζεοσκοπίαν.

2. Κρυσκοπία. Ἡ σχέση (20) τῆς προηγουμένης παραγράφου δύναται νὰ χρησιμεύσῃ πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ μοριακοῦ βάρους οὐσίας διαλυομένης εἰς κατάλληλον διαλύτην καὶ δυναμένης νὰ ἀποκαταστήσῃ ἰσορροπίαν μετὰ τῆς στερεᾶς φάσεως τοῦ τελευταίου, ὑπείκουσαν εἰς τὴν σχέσιν ταύτην. Πρὸς τοῦτο ἀντὶ τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος  $\gamma_B$  δύναται νὰ τεθῆ κατὰ προσέγγισιν ἴσον του (πρόκειται περί ἀραιοῦ διαλύματος)  $\frac{n_B}{n_A}$ . Ἀντὶ τῶν γραμμομοριῶν  $n_A$  καὶ  $n_B$  λαμβάνονται τὰ ἴσα των  $\frac{grA}{M_A}$  καὶ  $\frac{grB}{M_B}$ . Ἡ θερμότης τήξεως  $\Delta H_A$  τοῦ καθαροῦ διαλύτου A συμβολιζομένη καὶ ὡς  $L_T$  ἀντικαθίσταται διὰ τῆς κατὰ γραμμᾶριον θερμότητος τήξεως  $I_T$ . Οὕτως ἡ

έξισωσις (20) λαμβάνει τήν μορφήν:

$$\Delta T = \frac{R(T_{A0})^2}{1000I_T} \frac{1000grB}{Mgr_i} \quad (1).$$

Ο πρώτος παράγων τής δεξιάς πλευράς τής εξίσωσης ταύτης περιλαμβάνει μεγέθη αποκλειστικώς χαρακτηριστικά του διαλύτου, ο δε δεύτερος ίσοδυναμεί προς τήν συγκέντρωσιν τής εν διαλύσει ουσίας έκφραζομένης εις γραμμομόρια ταύτης διαλελυμένα εις 1000 gr διαλύτου. Επομένως ή (1) δύναται νά γραφή  $\Delta T_T = K_T C$  (2). Η σταθερά  $K_T$  ονομάζεται μοριακή

σταθερά ταπεινώσεως σημείου τήξεως. Η εξίσωσις (1) υπό τήν μορφήν  $M_B = K_T \frac{1000grB}{\Delta T gr}$  (3) χρησιμοποιείται προς

τόν σκοπόν ύπολογισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους ἐκ μετρήσεως τοῦ σημείου τήξεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου καί τοῦ ἀραιοῦ διαλύματος.

Ἡ σταθερά  $K_T$  δύναται νά ύπολογισθῆ ἐκ δεδομένης θερμότητος τήξεως καί σημείου τήξεως τοῦ διαλύτου ἢ νά ἐξακριβωθῆ ἐκ μετρήσεως οὐσίας γνωστοῦ μοριακοῦ βάρους.

Ο πίναξ I παρέχει τιμάς σταθεράς  $K_T$  διά διαφόρους διαλύτες.

Πίναξ 1.

Διαλύτης	Σημεῖον τήξεως	$K_T$
Βενζόλιον	5,45°	5,12
Καμφορά	178,4°	40,0
Ναφθαλίνιον	80,1°	6,98
Νιτροβενζόλιον	5,82°	6,9
Οξεϊκόν όξύ	16,55°	3,9
Υδωρ	0,0°	1,859

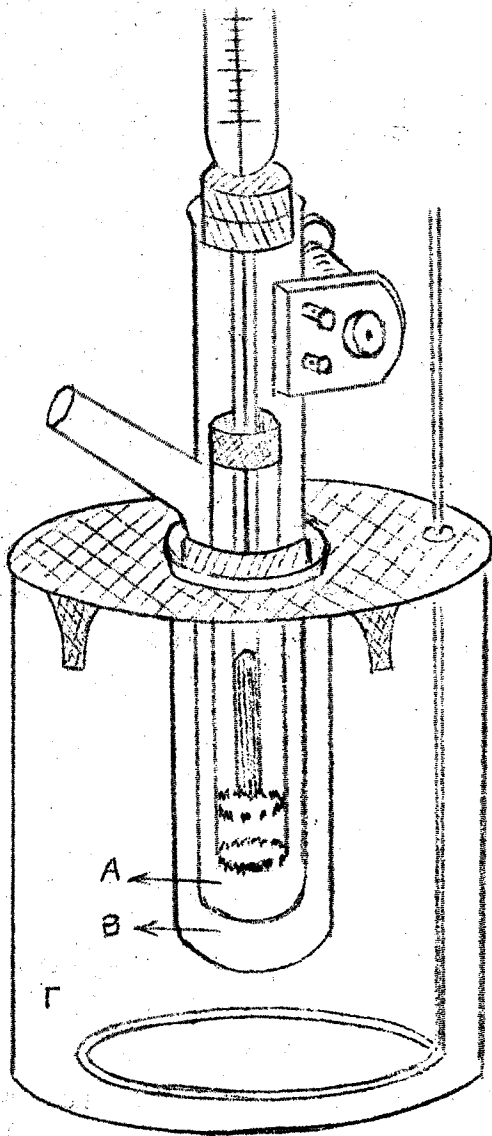
α. Μέθοδος BECKMANN. Εύχρηστος μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους κρυσκοπικῶς εἶναι ἡ τοῦ BECKMANN.

Ἡ πρὸς τούτο συσκευή ἐμφαίνεται εἰς τό σχ. 2. τό κυρίως δοχεῖον ψύξεως Α ἀποτελεῖται ἀπό εὐρύν δοκιμαστικόν σωλήνα μέ πλευρικήν προσθήκην.

Ἐντός τούτου τοποθετεῖται ἀνάδευτῆρ ἐκ πλατίνης κλείεται δέ διά πάματος μέ ὄπην κατάλληλον διά τήν δίοδον θερμομέτρου BECKMANN. Ἡ ἀνάδευσις γίνεται εἴτε διά τής χειρός, ἢ καλύτερον διά μικροῦ ἠλεκτρομαγνήτου τοποθετημένου ἐπί τοῦ σωλήνος εἰς τό ὑπέρ τήν διακλά-



δωσιν τμήμα του. τροφοδοτείται ούτος διά ρεύματος εκ συσσωρευτού 4 Volt κλειομένου περιοδικώς διά μετρονόμου. Τό δοχείον ψύξεως τοποθετείται εντός έτέρου εύρουτέρου σωλήνος Β και ούτος πάλιν βυθίζεται εις τό δοχείον λουτρού ψύξεως Γ διερχόμενος δι' όπης επί του καλύμματος του τελευταίου. Δι' έτέρας όπης, του καλύμματος βυθίζεται κοινόν θερμόμετρον προς έλεγχον τής θερμοκρασίας του λουτρού. Η θερμοκρασία του λουτρού ρυθμίζεται γενικώς εις 3<sup>ο</sup> βαθμούς κάτω τής θερμοκρασίας πήξεως του διαλύτου. Μεγαλυτέρα διαφορά θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα ταχέϊαν ψύξιν και όδηγει εις τιμάς σημείων πήξεως χαμηλοτέρας των πραγματικών. Συνάρμολογείται ή σύσκευή και τοποθετείται τό θερμόμετρον BECKMANN εις τό δοχείον ψύξεως ώστε ή λεκάνη νά βυθίζεται τελείως εντός του διαλύτου. Τίθεται εις λειτουργίαν ό ήλεκτρομαγνητικός αναδευτήρ και παρακολουθείται ή θερμοκρασία τή βοηθεία μεγεθυντικού φακού. Γενικώς παρατηρούνται φαινόμενα υποψύξεως. Η θερμοκρασία κατέρχεται κάτω του σημείου τήξεως πολλάκις μερικά δέκατα του βαθμού και αίφνιδίως ανέρχεται παραμένουσα επ' αρκετόν σταθερά, εφ' όσον ό διαλύτης είναι καθαρός. Η ανώτερα επιτευχθεΐσα μετά τήν άρσιν τής υποψύξεως θερμοκρασία αποτελεί τήν θερμοκρασίαν πήξεως του διαλύτου. Δέον νά σημειωθῆ ότι προκειμένου περί καθαρού διαλύτου ή θερμοκρασία τήξεως και πήξεως συμπίπτει. Προκειμένου όμως περί διαλύματος ένδιαφέρει ή θερμοκρασία πήξεως, ή όποία και αποτελεί τήν θερμοκρασίαν εκείνην, καθ' ήν ή στερεά φάσις του διαλύτου εύρίσκεται εν ίσορροπία προς τό διάλυμα τής αρχικής συνθέσεως. Διά νά είναι δέ αύτή ή αρχικώς υπολογισθεΐσα πρέπει νά μή έχη άλλοιωθῆ εκ τής αποβολής του διαλύτου εις καθαράν στερεάν κατάστασιν. Επομένως ένδιαφέρει ως θερμοκρασία εκείνη καθ' ήν τό διάλυμα πρακτικώς τής αύτης συγκεντρώσεως προς τήν υπολογισθεΐσαν εύρίσκεται εν ίσορροπία μέ τήν στερεάν φάσιν. Αυτό σημαίνει ότι ή στερεά φάσις πρέπει νά παρίσταται δι' άσημάντου ποσότητος μή ικανής νά άλλοιώσῃ τήν συγκέντρωσιν του διαλύματος. Είναι φανερόν ότι εις περίπτωσιν μεγάλης υποψύξεως διαλύματος, τό σημείον πήξεως τούτου θά εύρεθῆ μικρότερον, εφ' όσον μετά τήν άρσιν τής υποψύξεως ή στερεά φάσις θά αντιπροσωπεύεται διά ποσότητος αναλόγου προς τήν παρατηρηθεΐσαν υπόψυξιν. Εις τήν περίπτωσιν μέ διαλυτικόν μέσον βενζόλιον υπόψυξις κατά 0,2<sup>ο</sup>C, δημιουργεί σφάλμα εις τόν υπολογισμόν τοιμοριακού βάρους



Σχ. 2

Ἡ υπόψυξις δύναται νά μειωθῆ ἢ καί νά ἐκλείψῃ δι' ἐμβολιασμό τοῦ διαλύματος διά κρυσταλλιδίου τοῦ διαλύτου. Πρὸς τοῦτο ὑάλινα σφαιρίδια διεβρέγονται διά διαλύτου καί ψύχονται κάτω τοῦ σημείου πήξεως τούτου. Προσθήκη τοιούτου σφαιριδίου εἰς τὸ διάλυμα ἀνακόπτεται τὴν υπόψυξιν.

περίπου 10/ο. Ἐφ' ὅσον ἡ υπόψυξις εἶναι μεγαλύτερα τῆς ὡς ἀνω τιμῆς, εἶναι δυνατόν νά γίνῃ ἡ ἀκόλουθος διόρθωσις: Ἐστω  $t$  ἡ παρατηρηθεῖσα υπόψυξις  $W$  τὰ ληφθέντα γραμμάρια διαλύτου  $c$  ἡ εἰδική θερμότης τούτου καί  $l$  ἡ κατά γραμμάριον θερμότης κρυσταλλώσεως τοῦ διαλύτου. Εἶναι φανερόν ὅτι ἡ ἐκλυομένη κατά τὴν ἄρσιν τῆς υπόψυξεως θερμότης κρυσταλλώσεως  $wgr$ . διαλύτου θά χρησιμοποιηθῆ διά τὴν ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ διαλύματος (ἀκριβέστερον καί τοῦ δοχείου, τοῦ θερμομέτρου, καί τοῦ ἀναδευτήρος) κατά  $t^{\circ}C$ . Ἐπομένως θά ἔχωμεν  $wl = tcw$ . Ἐκ ταύτης δύναται νά υπολογισθοῦν τὰ γραμμάρια  $w$  τοῦ διαλύτου, τὰ ἀποτελοῦντα τὴν στερεάν φάσιν, εἰς δὲ τὸν οἰκεῖον τύπον προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους νά τεθοῦν ἀντὶ τῶν  $Wgr$ . διαλύτου  $W-w gr$ . Διά τὸ βενζόλιον  $l = 30,4$  καί  $c = 0,41$ . Διά τὸ ὕδωρ  $l = 80$  καί  $c = 1$ .

Διά τήν παρακολούθησιν τῆς θερμοκρασίας χρησιμοποιοῦνται θερμοόμετρον BECKMANN. Τοῦτο δι' ἐκάστην περίπτωσιν ρυθμίζεται προηγουμένως ὥστε ἡ ποσότης τοῦ ὑδραργύρου εἰς τήν λεκάνην νά εἶναι τόση, ὅση, εἰς τήν θερμοκρασίαν τοῦ πειράματος, εἶναι ἀπαραίτητος διά νά κείται τό νῆμα τοῦ ὑδραργύρου ἐντός τῆς κλίμακος τοῦ θερμομέτρου. Π.χ. διά τήν περίπτωσιν χρησιμοποίησεως βενζολίου ὡς διαλύτου ρυθμίζεται τό θερμοόμετρον ὥστε εἰς  $0^{\circ}\text{C}$  τό νῆμα νά εὐρίσκεται εἰς τό κάτω μέρος τῆς κλίμακος.

Ι. Διαλύτης βενζόλιον. Συναρμολογεῖται ἡ συσκευή καί ρυθμίζεται ἡ θερμοκρασία τοῦ λουτροῦ διά καταλήλου ἀναλογίας πάγου καί ὕδατος εἰς  $3^{\circ}\text{C}$ . Ζυγίζεται ὁ σωλήν ψύξεως μέ ἀκρίβειαν  $0,01\text{gr}$ . καί ἐντός αὐτοῦ ζυγίζονται  $20\text{gr}$ . βενζολίου. Τοποθετεῖται τό θερμοόμετρον καί τίθεται εἰς λειτουργίαν ὁ ἀναδευτήρ. Προσδιορίζεται, κατά προσέγγισιν τό σημεῖον πήξεως τοῦ διαλύτου. Ἐπαναλαμβάνεται ἡ μέτρησις καί καταγράφονται ἀνά  $20''$  ἐνδείξεις τοῦ θερμομέτρου ἀφ' ἧς στιγμῆς ἡ θερμοκρασία εἰς τοῦτο εὐρίσκεται περίπου  $0,2^{\circ}$  ἄνωθεν τοῦ κατά προσέγγισιν διαπιστωθέντος σημείου πήξεως. Ἐκάστη ἀνάγνωσις λαμβάνεται μετά ἐλαφράν κρούσιν τοῦ θερμομέτρου. Ἐφ' ὅσον ἡ θερμοκρασία ἐξακολουθεῖ νά κατέρχεται πολύ πέραν τοῦ σημείου πήξεως, ἡ δέ ὑπόψυξις δέν αἴρεται διά καλυτέρας ἀναδύσεως ἀπαιτεῖται ἐμβολιασμός κατά τά λεχθέντα. Μετά τήν ἄρσιν τῆς ὑποψύξεως ἐξακολουθοῦν αἱ μετρήσεις πρὸς διαπίστωσιν τῆς σταθερότητος τῶν τιμῶν καί ἐπομένως τῆς καθαρότητος τοῦ διαλύτου. Ἡ μεγίστη θερμοκρασία μετά τήν ἄρσιν τῆς ὑποψύξεως λαμβάνεται ὡς θερμοκρασία πήξεως. Ἐξάγεται ἀκολουθῶς ὁ σωλήν ψύξεως, θερμαίνεται διά τῆς χειρός, ἐπανατοποθετεῖται καί ἐπαναλαμβάνεται ἡ μέτρησις. Τρεῖς τουλάχιστον μετρήσεις δέν πρέπει νά διαφέρουν εἰς τό σημεῖον πήξεως περισσότερο τῶν  $0,002^{\circ}\text{C}$ . Μετά τόν προσδιορισμόν τοῦ σημείου πήξεως τοῦ διαλύτου ζυγίζεται ποσότης οὐσίας ὑπό μορφήν παστίλιας, τόση ὥστε ἡ παρατηρηθησομένη ταπείνωσις νά εἶναι περίπου  $0,2^{\circ}\text{C}$ . Αὕτη ρίπτεται διά τοῦ πλευρικοῦ σωλήνος εἰς τό δοχεῖον ψύξεως καί μετά τήν διάλυσιν τῆς προσδιορίζεται τό σημεῖον πήξεως ὡς καί εἰς τήν περίπτωσιν τοῦ διαλύτου. Ἀκολουθεῖ ἡ προσθήκη δευτέρας καί τρίτης παστίλιας καί ἀνελαμβάνονται αἱ μετρήσεις. Λαμβάνεται ὁ μέσος ὅρος τῶν τιμῶν. Δι' ἐφαρμογῆς τῆς

έξιώσεως 3 υπολογίζεται τό μοριακόν βάρος . 'Επί χιλιοστομετρικού χαρτού κατασκευάζονται αι καμπύλαι ψύξεως (θερμοκρασία-χρόνος) του διαλύτου και του διαλύματος.

Τό βενζόλιον πρέπει νά είναι καθαρόν, νά έχη δέ ξηρανθή, διά χλωριούχου άσβεστίου και νατρίου και ακολουθώς αποσταχθή.

II. Διαλυτικόν μέσον ύδωρ. 'Η αύτή διαδικασία ώς και εις τήν περίπτωσιν του βενζολίου ισχύει. Συνήθως ή ύπόψυξις είναι μεγαλυτέρα και απαιτείται σχεδόν πάντοτε έμβολιασμός προς άρσιν της. Τό ψυκτικόν μίγμα ρυθμίζεται διά προσθήκης χλωριούχου νατρίου εις -20°.

Η κρυσκοπική μέθοδος προσδιορισμού μοριακού βάρους ούσίας παρέχει ακρίβειαν 3-5 ο/ο.

III. Αναμαλγία. Εις πολλάς περιπτώσεις τό κρυσκοπικώς προσδιοριζόμενον μοριακόν βάρος είναι πολύ διάφορον του μοριακού βάρους της ούσίας του λαμψανομένου εκ του συνήθους μοριακού τύπου. Εις περιπτώσεις καθ' ός ο διαλύτης έχει χαμηλήν τιμήν διηλεκτρικής σταθεράς (βενζόλιον), αι δέ εν διαλύσει ούσιαι περιέχουν ομάδας εθνοούσας τών σχηματισμών δεσμών (γεφυρών) ύδρογόνου (ώς καρβοξυλικάς, ύδροξυλικάς κλπ.), δέον νά αναμένεται σύζευξις τών απλών μορίων εις διπλά ή πολλαπλά ήτοι τό υπολογιζόμενον φαινόμενον μοριακόν βάρος θά είναι μεγαλυτέρον του διά των συνήθων χημικών τύπων αποδιδόμενου και δή κατά ποσοστόν έξαρτώμενον εκ της πολλαπλότητος της συζεύξεως και του βαθμού συζεύξεως δηλαδή του ποσοστού τών απλών μορίων τά όποια συνεχούνται προς σχηματισμόν πολυπλοκώτερων τοιούτων.

Εν τοιαύτη περιπτώσει εκ της υπολογιζομένης ταπεινώσεως του σημείου τήξεως του διαλύματος Δt<sub>0</sub> υπό τήν προϋπόθεσιν ότι δέν λαμβάνει χώραν σύζευξις και της πειραματικώς εύρισκομένης τιμής Δt είναι δυνατόν νά υπολογισθή ο βαθμός συζεύξεως x εάν είναι γνωστός ο αριθμός n τών απλών μορίων, έξ ών θά αποτελεσθή τό πολυπλοκώτερον μόριον. "Εστω ή ίσορροπία συζεύξεως n A ⇌ (A)<sub>n</sub>. Μετά τήν αποκατάστασιν ίσορροπίας θά έχωμεν n (1-x) γραμμομόρια ώς απλά n  $\frac{x}{n}$  γραμ-

μομόρια ώς πολλαπλά. 'Επομένως σύνολον γραμμομορίων n (1-x) + x. 'Επομένως  $\frac{\Delta t}{\Delta t_0} = \frac{n(1-x) + x}{n}$  δεδομένου ότι ή

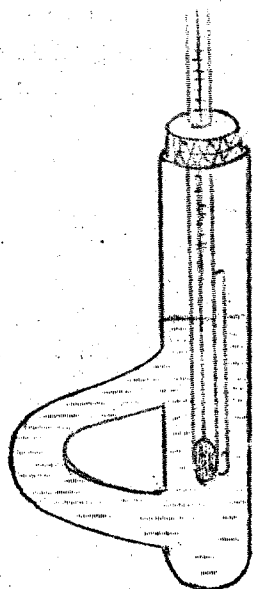
ταπεινώσις είναι ανάλογος του αριθμού των γραμμομορίων της εν διαλύσει ουσίας εις δεδομένον βάρος διαλύτου. Έκ ταύτης προκύπτει ότι  $x = \frac{\Delta t_0 - \Delta t}{\Delta t_0(1 - \frac{1}{n})}$

Αντιθέτως εις περιπτώσεις ύδατικών διαλυμάτων ηλεκτρολυτών θά έχωμεν διάστασιν μέ αποτέλεσμα γά είναι ή παρατηρουμένη ταπεινώσις μεγαλύτερα της υπολογιζομένης βάσει του συνήθους μοριακού τύπου, τό δέ φαινόμενον μοριακόν βάρος μικρότερον. Είς τήν περίπτωσιν ταύτην είναι δυνατός ό υπολογισμός του βαθμού διαστάσεως α έκ του  $\Delta t$  και  $\Delta t_0$  ως και του αριθμού n του δηλοϋντος τόν αριθμόν των σωματιδίων των λαμβανομένων έκ της διαστάσεως έκαστου μορίου. Διά του άποθ  $\Delta t$  ως άνω υπολογισμοϋ καταλήγομεν εις τήν σχέσηιν  $a = \frac{\Delta t_0 - \Delta t}{(n-1)\Delta t_0}$

β. Μικρομέθοδος RAST. Η χρησιμοποίησις της καμφουράς ως διαλυτικού μέσου δύναται νά αποτελέση μικρομέθοδον προσδιορισμοϋ του μοριακού βάρους ουσίας λόγω της μεγάλης σταθεράς  $K_T$  ταύτης (40.0). Πρός τούτοις κατά RAST μερικά χιλιοστόγραμμα καμφουράς εισάγονται εις τριχοειδή σωλήνα προσδιορισμοϋ σημείου τήξεως διαμέτρου 1-2 m. m. Η εισαγωγή της ουσίας διευκολύνεται διάπτώσεως του τριχοειδους εντός κατακορύφου υαλίνου σωλήνος άνοικτου έκατέρωθεν μήκους 1. μ. και κρατουμένου κατακορύφως επί της τραπέζης,

οϋτω επιτυγχάνεται ή πυκνή συσφάρευσις της ουσίας εις τόν πυθμένα του τριχοειδους. Ακολουθως ό σωληνίσκος προσαρτάται εις θερμόμετρον κοινόν άκρίβειας 1/5 ή 1/10 του βαθμού τή βοηθεία σταγόνων έκ του υγροϋ του χρησιμοποιουμένου διά τό λουτρόν θερμάνσεως ή προσδένεται δ' έλαστικού δακτυλίου ώστε ή ουσία νά εύρίσκεται επί της λεκάνης του θερμομέτρου. Τό θερμόμετρον μετά του τριχοειδους εισάγεται εις συσκευήν προσδιορισμοϋ σημείου τήξεως (σχ.3) περιέχουσαν ως λουτρόν θερμάνσεως πυκνόν θειϊκόν όξύ ή παραφίνην και προσδιορίζεται ή θερμοκρασία καθ' ήν ό τελευταίος κρύσταλλος της ουσίας θά εξαφανισθή.

Η θερμανσις πρέπει νά είναι βραδεία, περί δέ τό σημειον τήξεως της ουσίας νά μή είναι ταχύτερα του ενός βαθμού κατά λεπτόν. Ακολουθως εντός παχυτοίχου μικροϋ δοκιμαστικού σωλήνος ζυγίζονται μέ έκρίβειαν 0,0100,02 gr. της υπό πειραμασιμόν ουσίας και έν συνεχεία είκοσαπλασία ποσότης καμφουράς



Σχ. 3

Τό περιεχόμενον θερμαίνεται μέχρι τήξεως πρὸς πλήρη ανάμιξιν τῆς οὐσίας καὶ μετὰ τὴν ψύξιν κωνιοποιεῖται εἰς ἰγδίον. Ἐκ τούτου πληροῦται σφληνίσκος κατὰ τὰ ἐκτεθέντα καὶ προσδιορίζεται καὶ πάλιν ἡ θερμοκρασία καθ' ἣν ὁ τελευταῖος κρυσταλλος τῆς οὐσίας ἐτάκη. Αἱ μετρήσεις ἐπαναλαμβάνονται καὶ λαμβάνεται ἡ μέση τιμὴ. Οὕτω ὑπολογίζεται ἡ ταπεινώσις τοῦ σημείου πήξεως. Ἐφαρμόζεται ἡ ἐξίσωσις 3 (2).

Ἡ καμφοῦρά μειονεκτεῖ λόγῳ τοῦ ὑψηλοῦ σημείου τήξεώς της ( $177^{\circ}$ ) καὶ επομένως τῆς ἀποσυνθέσεως πολλῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν εἰς τὴν θερμοκρασίᾳ ταύτην. Ἀντὶ τῆς καμφοῦρας ὡς διαλυτικόν μέσον χρησιμοποιεῖται τὸ καμφένιον (σ.τ.  $42,7^{\circ}$ ) ὡς καὶ παράγωγα τῶν τερπενίων.

### γ. Μέθοδος ἀναλύσεως ἐν ἰσορροπίᾳ μίγματος.

Ἡ μέθοδος αὕτη ἀποτελεῖ τὸν ἀκριβέστερον τρόπον προσδιορισμοῦ μοριακῶν βαρῶν πλεονεκτοῦσα τῆς τοῦ BECKMANN εἰς τὸ γεγονός ὅτι δέν ὑπεισέρχονται φαινόμενα ὑποψύξεως. Εἰς ταύτην δέν προσδιορίζεται τὸ σημείον πήξεως διαλύματος ἐκ τῶν προτέρων γνωστῆς συγκεντρώσεως, ἀλλὰ τὸ σημείον πήξεως μίγματος ἐν ἰσορροπίᾳ ἐκ στερεοῦ διαλύτου καὶ διαλύματος τοῦ ὁποῖου ἡ σύνθεσις ἐν συνεχείᾳ καθορίζεται δι' ἀναλύσεως. Ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι ἰδιαιτέρως κατάλληλος δι' ὑδατικά διαλύματα. Δοχεῖον DEWAR κλείεται διὰ πάματος μετὰ τριῶν ὁπῶν ἐξ ἧν διέρχεται θερμοόμετρον BECKMANN, ἀναδευτήρ καὶ σφληνίσκος διαμέτρου καταλλήλου ὥστε νά ἐπιτρέπη τὴν διόδον σιφωνίου. Ἐντὸς τοῦ δοχείου ρίπτεται ποσότης ὕδατος ὥστε νά βυθίζεται τελείως ἡ λεκάνη τοῦ θερμομέτρου καὶ ἀκολουθῶς πληροῦται διὰ τεμαχίων πάγου ἐξ ἀπεσταγμένου ὕδατος. Τό περιεχόμενον ἀναδεύεται ἰσχυρῶς καὶ λαμβάνεται μετὰ τὴν δυνατὴν ἀκρίβειαν ἡ θερμοκρασία ἰσορροπίας. Ἀκολουθῶς προστίθεται πυκνὸν διάλυμα τῆς ὑπὸ προσδιορισμὸν οὐσίας τόσον, ὥστε μετὰ τὴν ἀραιώσιν εἰς τὸ δοχεῖον νά ἀποκτήσῃ περίπου τὴν ἐπιθυμητὴν συγκέντρωσιν. Συνεχίζεται ἡ ἀνάδευσις καὶ

λαμβάνεται η νέα θερμοκρασία ισορροπίας υγρού διαλύματος -στερεού διαλύτου. Ακολούθως λαμβάνεται ποσότητα διά σιφωνίου εκ του διαλύματος και υποβάλλεται, εις ανάλυσιν πρὸς καθορισμὸν τῆς συγκεντρώσεως. Δι' ἀκριβεστέρας μετρήσεις χρησιμοποιούνται δύο δοχεῖα DEWAR, τὸ ἓν διὰ τὸν καθαρὸν διαλύτην καὶ τὸ ἕτερον διὰ τὸ διάλυμα. Ἡ θερμοκρασία πήξεως τούτων μετράται ἀπ' εὐθείας διὰ θερμοστοιχείου. Ἡ ἀκρίβεια οὕτω ἐπεκτείνεται μέχρις 0,00001°.

3. Ζεοσκοπία. Ἡ ἐξίσωσις 23 τῆς παραγρ. 2 δύναται νὰ ὑποστῇ ἀναλόγους μετασχηματισμοὺς πρὸς τὴν ἐξίσωσιν

20 εἰς τὴν κρουοσκοπίαν λαμβάνουσα τελικῶς τὴν μορφήν

$$M_B = K_Z \frac{1000 \text{ gr}_B}{\Delta t \text{ gr}_M} \quad (1)$$

Ἡ σταθερά  $K_Z$  ὀνομαζομένη σταθερά μοριακῆς ἀνυψώσεως τοῦ σημείου ζέσεως ἔχει τὴν αὐτὴν ἔννοιαν πρὸς τὴν σταθερὰν μοριακῆς ταπεινώσεως σημείου πήξεως (παρ2) ὑπολογιζομένη ἐκ τῆς σχέσεως  $K_Z = \frac{R(T_{A0})^2}{1000 l_e}$ . Εἰς ταύτην

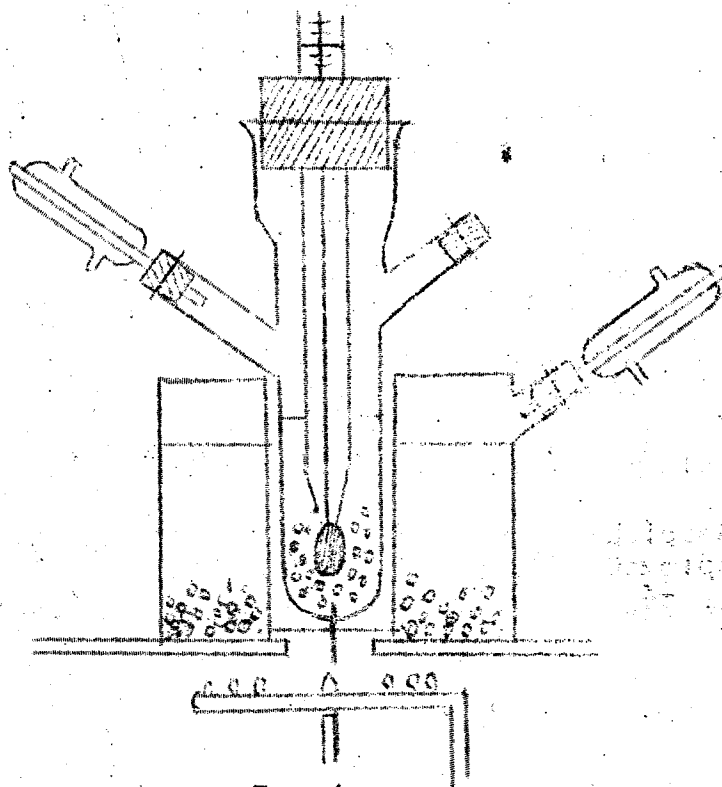
$T_{A0}$  τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ καθαρῦ διαλύτου καὶ  $l_e$  ἡ κατὰ γραμμάριον θερμότης ἐξατμίσεως τοῦ ἰδίου,  $\Delta T$  ἡ παρατηρουμένη ἀνύψωσις τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ διαλύματος ἔναντι τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ διαλύτου. Ὁ πίναξ II παρέχει τὰ σημεία ζέσεως εἰς 760 m m. ἀτμοσφαιρικήν πίεσιν, τὴν σταθερὰν  $K_Z$  καὶ τὴν ἐξάρτησιν ταύτης ἀπὸ τὴν πίεσιν διὰ συνήθεις διαλύτας.

Ὁ ζεοσκοπικὸς προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους εἶναι γενικῶς ὀλιγώτερον ἀκριβῆς τοῦ κρουοσκοπικοῦ, διότι αἱ παρατηρούμεναι διαφοραὶ θερμοκρασίας εἶναι μικρότεραι, τὰ φαινόμενα ὑπερζέσεως δυσκολώτερον ἀποφεύγονται, ἡ ἀνταλλαγή θερμότητος μετ' τὸ περιβάλλον εἶναι μεγαλυτέρα καὶ τέλος τὸ σημεῖον ζέσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἐξωτερικὴν πίεσιν κατὰ ποσοστὸν ὄχι ἀμελητέον.

Τὰς πολυαρίθμους συσκευὰς ζεοσκοπικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους οὐσίας διακρίνομεν εἰς δύο κατηγορίας, τὰς μετ' ἀμέσου θερμάνσεως καὶ τὰς μετ' ἐμμέσου.

Διαλύτης	Σημ. Ζέσεως εις 760 mm.	$K_z$	$K'$	$\frac{\Delta K_z}{\Delta P. (mm)}$
Αίθανόλη	56,0	1,71	1,58	0,0004
Αίθυλαιθήρ	78,3	1,22	3,03	0,0003
Ακετόνη	34,4	2,02	2,23	0,0005
Βενζόλιον	80,2	2,53	3,27	0,0007
Ερωμοβενζόλιον	155,8	6,20	-	0,0016
Μεθανόλη	64,7	0,83	-	0,0002
Υδωρ	100,0	0,51	0,54	0,0001
Χλωροφόρμιον	60,2	3,63	2,60	0,0009

α' Συσκευαί με άμεσον θέρμανσιν. Είς τό σχ. 4 παρίσταται ή συσκευή BECKMANN άμέσου θερμάνσεως. Τό δοχεϊόν ζέσεως τοποθετείται έντός διπλοτοιχίου κυλινδρικού δοχείου εκ πορσελάνης ή ύάλου περιέχοντος τόν καθαρόν διαλύτην. Τό δοχεϊόν ζέσεως φέρει είς τόν πυθμένα συντέτμημένον σύρμα πλατίνης προς διευκόλυνσιν



Σχ. 4

της θερμικής άγωγιμότητος, καθώς και ύάλινα σφαιρίδια ή τετράεδρα πλατίνης προς άποφυγήν υπεζέσεως. Πρός τόν αυτόν σκοπόν και είς τόν περιβάλλοντα τοῦτον κυλινδρικόν μανδύαν μέ τόν διαλύτην ρίπτονται τεμάχια ελαφρόπετρας. Αμφότερα τά δοχεϊα είναι εφοδιασμένα με ψυκτήρας προς έπανασυμπύκνωσιν τοῦ εξατμιζομένου διαλύτου. Τέλος



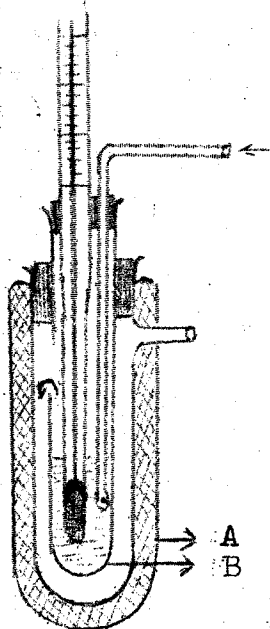
τό δοχείον ζέσεως φέρει πλευρικόν σωλήνα διά τήν προσθήκην τῆς ὑπό μέτρησιν ούσας. Ἀρχικῶς προστίθεται ζυγισθεῖσα ποσότης διαλύτου εἰς τό δοχείον ζέσεως. Διαλύτης ἐπίσης προστίθεται εἰς τόν ἔξωτερικόν μαγδύαν, οὕτως ὥστε ἡ στάθμη τούτου εἰς ἀμφοτέρα νά συμπίπτῃ περίπου. Τοποθετεῖται τό θερμόμετρον διά τοῦ ἐκ φελ-λοῦ πάματος εἰς τρόπον ὥστε ἡ λεκάνη τούτου νά βυθίζεται τελείως εἰς τόν διαλύτην. Ἀκολουθῶς φέρονται εἰς κανονικόν βρασμόν τά ὑγρά ἀμφοτέρων τῶν δοχείων (ὁ μαγδύας ἔχει σκοπόν νά ἄρῃ τήν ἐξ ἄκτινοβολίας ἀπώλειαν θερμότητος τοῦ δοχείου ζέσεως). Παρακολουθεῖται ἡ θερμοκρασία διά μεγεθυντικῶν φακῶν καί καταγράφονται αἱ τιμαί αἱ ὅποσαι δέν παρουσιάζουν διακυμάνσεις μεγαλυτέρας τῶν  $0,002^{\circ}$  -  $0,003^{\circ}$  εἰς διάστημα  $10^{\circ}$ . Αἱ τιμαί λαμβάνονται μετά ἐλαφράν κρούσιν τοῦ στελέχους τοῦ θερμομέτρου. Ὁ μέσος ὅρος τούτων ἀποτελεῖ τήν ἔνδειξον τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ διαλύτου. Ἄνευ διακοπῆς τοῦ βρασμοῦ προστίθεται ἐκ τοῦ πλευρικοῦ σωλήνος ζυγισθεῖσα ποσότης ούσας ὑπό μορφήν παστίλλιας καί ἡ μέτρησις ἐπαναλαμβάνεται. Προστίθεται καί δευτέρα ποσότης ούσας καί ἀκολουθεῖ μέτρησις τοῦ σημείου ζέσεως. Κατά τήν διάρκειαν τοῦ πειράματος λαμβάνεται ἡ ἔνδειξις τοῦ βαρομέτρου πρός διόρθωσιν τῆς τιμῆς  $K_2$  κατά τόν πίνακα 2 καί πρός πιστοποίησιν ὅτι δέν μετέβληθη σημαντικῶς ἡ πίεσις μεταξύ τοῦ διαστήματος προσδιορισμοῦ τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ διαλύτου καί τοῦ διαλύματος. Τά ἀποτελέσματα εἰσάγονται εἰς τήν σχέσιν 1 (3) καί προσδιορίζεται τό μοριακόν βάρος.

Ἐκ τῶν ὑπολοίπων συσκευῶν ἀμέσου θερμάνσεως ἀναφέρομεν τήν τοῦ SWIETOLAWSKI καί τοῦ BIGELOW μέ ἤλεκτρικὴν θέρμανσιν.

### β: Συσκευαί μέ ἔμμεσον θέρμανσιν.

I. Μέθοδος LANDSBERGER. Εἰς τά συσκευάς μέ ἔμμεσον θέρμανσιν ὁ βρασμός ἐπιτυγχάνεται διά διόδου ἀτμῶν προερχομένων ἐκ διαλύτου ἐν βρασμῷ. Δεδομένου ὅτι ὁ βρασμός ἐπιτυγχάνεται ὅταν ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν ἐξισωθῇ πρός τήν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν εἶναι φαβερόν ὅτι περαιτέρω συμπύκνωσις τῶν διαβιβαζομένων ἀτμῶν δέν θά λάβῃ χώραν (ἐκτός τοῦ ἀπαιτουμένου ποσοῦ πρός ἀναπλήρωσιν τῶν ἐξ ἄκτινοβολιῶν ἀπωλειῶν) καί ἐπομένως φαινόμενα ὑπερζέσεως εἶναι θεωρητικῶς ἀδύνατα.

Ἐκ τῶν ἀπλουστερῶν μεθόδων τῆς κατηγορίας ταύτης εἶναι ἡ τοῦ LANDSBERGER. Ἡ συσκευή παρίστα-



Σχ. 5

ταται εἰς τὸ σχ. 5. Τὸ δοχεῖον Β οἷοῦ μετὰ τοῦ θερμομετρου BECKMANN τοῦ πάματος προσαρμογῆς του εἰς τὸ ἐξωτερικόν δοχεῖον Α καὶ τοῦ σωλήνος εἰσόδου ἀτμῶν ζυγίζεται ξηρόν εἰς ζυγόν με ἀκρίβειαν 0,1gr Προστίθεται διαλυτικόν μέσον τόσον ὥστε νά βυθίζεται ἐντός αὐτοῦ ὁ σωλήν εἰσόδου τῶν ἀτμῶν καὶ τοποθετεῖται ἐπὶ τοῦ δοχείου Α. Τὸ τελευταῖον φέρει πλευρικόν σωλήνα ἐξόδου τῶν ἀτμῶν ὁ ὁποῖος συνδέεται προκειμένου περὶ ὕδατος ὡς διαλύτου με ἔλαστικόν σωλήνα τὸ ἕτερον ἄκρον τοῦ ὁποῖου βυθίζεται εἰς ποτήριον περιέχον ὕδωρ, προκειμένου δέ περὶ ὀργανικῶν διαλυτῶν με ψυκτῆρα. Ὁ σωλήν εἰσόδου συνδέεται πρὸς βραστήρα με τὸ διαλυτικόν μέσον. Τίθεται εἰς βρασμόν ὁ διαλύτης εἰς τὸν βραστήρα, οἱ ἀτμοὶ τοῦ ὁποῖου φέ-

ρουν εἰς βρασμόν τὸ περιεχόμενον τοῦ δοχείου Β. Τοῦτο ἐλέγχεται ἐκ τῆς σταθερότητος τῆς θερμοκρασίας εἰς τὸ θερμομετρον BECKMANN ἢ ὁποῖα καὶ σημειοῦται. Ἀκολουθῶς 2-3gr τῆς οὐσίας συνήθως ὑπὸ μορφήν παστίλλιας ρίπτονται εἰς τὸ ἐσωτερικόν δοχεῖον διὰ ταχείας ἀφαιρέσεως τοῦ πάματος καὶ ἐξακολουθεῖ ἡ δίοδος ἀτμῶν μέχρις ἀποκαταστάσεως σταθερᾶς θερμοκρασίας ἢ ὁποῖα καὶ σημειοῦται. Διακόπτεται ἡ δίοδος ἀτμῶν, ἀφαιρεῖται τὸ δοχεῖον Β, κλείονται διὰ πωμάτων προζυγισθέντων τὰ ἀνοίγματα εἰσόδου τῶν ἀτμῶν καὶ ζυγίζεται ἐν θερμῷ. Οὕτω ὑπολογίζεται τὸ ὑπάρχον ἐντός αὐτοῦ διαλυτικόν μέσον. Προστίθεται νέα ποσότης οὐσίας, ἐπανασυνδέεται ἡ συσκευή, μετράται τὸ σημεῖον ζέσεως καὶ ἐπαναζυγίζεται πρὸς ὑπολογισμόν τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Τὰ δεδομένα εἰσάγονται εἰς τὴν ἐξίσωσιν 1(3). Πρὸς ἀποφυγὴν τῶν ζυγίσεων πρὸς ὑπολογισμόν τοῦ διαλυτικοῦ μέσου τὸ δοχεῖον Β εἶναι ὑποδιηρημένον εἰς κυβικὰ ἑκατοστά. Ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν σταθερᾶς θερμοκρασίας ἐπὶ τὴν πυκνότητα τοῦ διαλύτου ρίς τὴν θερμοκρασίαν ζέσεως παρέχει τὸ βᾶρος τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Συνήθως ἡ σχέση 1 (3) μετασχηματίζεται εἰς τὴν

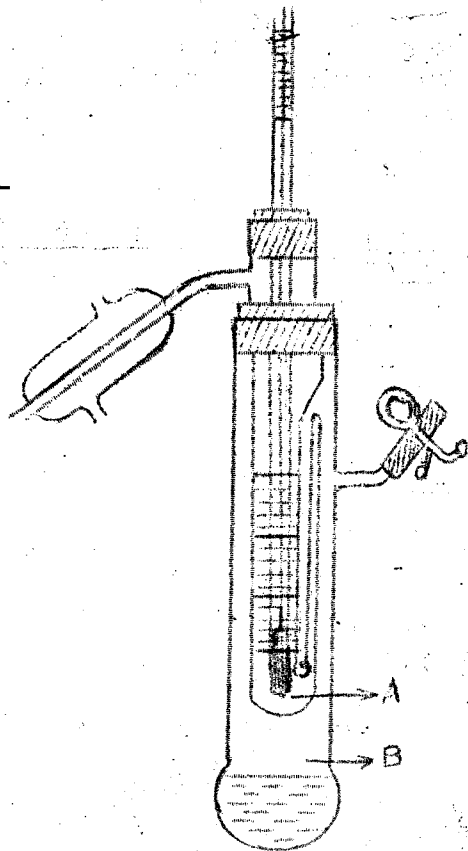
$$M_B = K_Z \frac{1000 \text{ gr B}}{\Delta T_A V_A} = K' \frac{1000 \text{ gr A}}{\Delta T_V A} \quad (2) \text{ ὅπου}$$

$K' = \frac{K_Z}{d_A}$ . Ἡ τιμὴ τοῦ  $K'$  διὰ τινὰ διαλυτικὰ ἀναγράφεται εἰς τὸν πίνακα II.

**II. Μέθοδος McCoy.** Ἡ συσκευή McCoy παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 6. Εἰς ταύτην ὁ ἐσωτερικὸς σωλὴν A εἶναι ὑποδιηρημένος εἰς κυβικὰ ἑκατοστὰ καὶ φέρει λεπτὸν σωλῆνα ἐντοιχισμένον εἰς τὸ κλεῦρόν καὶ διήκοντα μέχρι τοῦ πυθμένος. Τὸ κάτω ἄκρον τοῦτου εἶναι διάτρητον. Ὁ σωλῆνα φέρει εἰς τὸ ἄνω μέρος πλευρικὸν σωλῆνα συνδεόμενον μὲ ψυκτῆρα, κλείεται δὲ διὰ διατρίπτου πάματος διὰ τοῦ ὁποίου διέρχεται θερμομετρὸν BECKMANN. Τὸ δοχεῖον A τῇ βοήθειᾳ πάματος προσαρμόζεται εἰς τὸ ἐξωτερικὸν δοχεῖον B τὸ ὁποῖον χρησιμεύει ὡς δοχεῖον βρασμοῦ.

Τὸ δοχεῖον B φέρει πλευρικὸν σωλῆνα κλειόμενον διὰ σφυκτῆρος. Εἰς τὸ ἐξωτερικὸν δοχεῖον τοποθετεῖται ποσότης διαλύτου τόσο ὥστε νὰ πληροῖ τὸν σφαιρικὸν πυθμένα τοῦτου.

Ἐπίσης εἰς τὸν ἐσωτερικὸν σωλῆνα A προστίθεται ποσότης διαλύτου ἀρκετὴ ὥστε νὰ βυθίζεται τελείως ἡ λεκάνη τοῦ θερμομέτρου. Θερμαίνεται ἥπιως τὸ δοχεῖον B καὶ ἐκ τῶν παραγομένων ἀτμῶν ἀρχικῶς συμπυκνουμένων ἐπὶ τῆς ἐξωτερικῆς ἐπιφανείας τοῦ A, ἐν συνεχείᾳ δὲ διερχομένων διὰ τῆς μάζης τοῦ ὑγροῦ εἰς τοῦτο (κλειστός ὁ σφυκτῆρ) φέρεται εἰς ὀμαλὸν βρασμόν ὁ διαλύτης. Παρακολουθεῖται ἡ θερμοκρασία καὶ σημειοῦται αὕτη μετὰ



Σχ. 6

μετά την στοθεροποίησίν της. Άνοίγεται ὁ σφυκτήρ καί διακόπτεται ἡ θέρμανσις. Ζυγισθεῖσα ποσότης τῆς ὑπό προσδιορισμόν οὐσίας προστίθεται δι' ἀφαιρέσεως τοῦ θερμομέτρου εἰς τὸ δοχεῖον Α, κλείεται ὁ σφυκτήρ καί ἐπαναλαμβάνεται ἡ θέρμανσις. Προσδιορίζεται ὁμοίως τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ διαλύματος. Διακόπτεται ἡ θέρμανσις ἀνασύρεται μετὰ προσοχῆς τὸ θερμοόμετρον καί μετράται ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος. Προστίθεται νέα ποσότης οὐσίας ὡς καί ποσότης διαλύτου εἰς τὸ δοχεῖον Α καί ἐπαναλαμβάνεται. Τά ἀποτελέσματα τῆς μετρήσεως εἰσάγονται εἰς τὴν σχέσιν (2) καί προσδιορίζεται τὸ μοριακὸν βάρος.

4. Προσδιορισμὸς Μοριακοῦ βάρους ἐκ μετρήσεων ὠσμοτικῆς πίεσεως: Ἡ σχέσις 31(1) καθιστᾷ δυνατόν τὸν προσδιορισμόν μοριακοῦ βάρους οὐσίας ἐκ μετρήσεως ὠσμοτικῆς πίεσεως ἀραιοῦ διαλύματος τῆς οὐσίας ταύτης. Ἐν τούτοις ἡ μέθοδος αὕτη δὲν χρησιμοποιεῖται λόγῳ τοῦ γεγονότος ὅτι εἶναι δυσχερὴς καὶ ὄχι ἀκριβὴς ἡ μέτρησις μικρῶν τιμῶν ὠσμοτικῶν πιέσεων. Περιορίζεται μόνον εἰς προσδιορισμοὺς μοριακῶν βαρῶν μεγαλομοριακῶν οὐσιῶν ὡς λευκωμάτων, πολυμερῶν ἐνώσεων συνθετικοῦ καί φυσικοῦ καουτσούκ κλπ.

5. Προσδιορισμὸς μοριακοῦ βάρους ἐκ τῆς ταπεινώσεως τῆς τάσεως ἄτμων. Ἡ σχέσις 38(1) δύναται ἐπίσης γὰ ἀποτελεῖσθαι μέθοδον προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους οὐσίας. Αὕτη δι' ἀραιὰ διαλύματα μετασχηματίζεται εἰς τὴν σχέσιν  $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1}$  (1) καί ἐάν  $n_2 = \frac{w_2}{M_2}$   $n_1 = \frac{w_1}{M_1}$  ἔχομεν

$$\text{ὅτι } \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2} \quad (2)$$

Ἐπομένως πρὸς προσδιορισμόν τοῦ μοριακοῦ βάρους ἀπαιτεῖται ἡ γνώσις τῆς συνθέσεως τοῦ διαλύματος ὡς καί ἡ τάσις τῶν ἄτμων καθαροῦ διαλύτου καί διαλύματος εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν. Τοῦτο δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ δι' εἰσαγωγῆς ποσότητος τοῦ διαλύτου εἰς τὸ κενὸν τοῦ βαρομετρικοῦ σωλήνος καί νὰ προσδιορισθῇ ἡ τάσις κορεσμοῦ συγκριτικῶς πρὸς ἕτερον βαρομετρικὸν σωλήνα. Τὸ αὐτὸ ἐπαναλαμβάνεται εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καί διὰ ῥό διάλυμα. Ἡ μέθοδος αὕτη δίδει καλὰ ἀποτελέσματα διὰ σχετικῶς ὑψηλὰς θερμοκρασίας καί πτητικῶς διαλύτας. Προκειμένου περὶ διαλυτῶν χαμηλῆς

πτητικότητας μετράται διά διαφορικών μεθόδων απ' ευθείας ή διαφορά  $P_0 - P$ . Προς τούτο δύσφιλάται περιέχουσαι τόν καθαρόν διαλύτην και τό διάλυμα συνδέονται πρός τά άκρα υθειδούς μαγομετρικού σωλήνος άφοϋ προηγουμένως αφαιρεθῆ έξ αυτών διά κενού ο άήρ. Ως μαγομετρικόν υγρόν χρησιμοποιείται υγρόν πολύ μικράς πτητικότητας και μικράς πυκνότητος, π.χ. β-βρωμοναφθαλίνη. Μετά τήν αποκατάστασιν ίσορροπίας ή διαφορά στάθμης μεταξύ τών δύο σκελών του μαγομετρικού σωλήνος παρέχει τήν διαφοράν  $P_0 - P$ . Πολύ ακριβεστερα είναι ή μέθοδος MENZIES.

Χρησιμοποιούνται επίσης δυναμικαι μέθοδοι πρός προσδιορισμόν τής τάσεως άτμών. Ούτω ο διαλύτης και τ τό διάλυμα φέρονται εις βρασμόν υπό τήν αυτήν σταθεράν θερμοκρασίαν διά ρυθμίσεως τής πίεσεως. Η άπαιτούμένη πίεσις πρός επίτευξιν βρασμού εις τās δύο περιπτώσεις παρέχει συγχρόνως και τήν τάσιν άτμών τών υγρών εις τήν θερμοκρασίαν πειραματισμού.

Τέλος μέ μικράν προσέγγισιν δύναται νά μετρηθῆ ή σχετική ταπεινώσις τής τάσεως τών άτμών

$\frac{P_0 - P}{P}$  διά διόδου ξηροϋ άέρος διά σειράς πλυντρίδων περιεχουσών κατά σειράν τό διάλυμα, τόν καθαρόν διαλύτην (υδωρ) και ουσίαν άπορροφούσαν τούς υδρατμούς (χλωριοϋχον άσβέστιον). Η ελάττωσις του βάρους ( $w_1$ ) του διαλύτου θά είναι ανάλογος τής διαφοράς  $P_0 - P$ , ή δέ αύξησις του βάρους ( $w_2$ ) του χλωριούχου άσβεστίου θά είναι ανάλογος τής  $P_0$ .

Επομένως 
$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{w_1}{w_2}$$

Εξ όλων γενικώς τών μεθόδων τών βασιζομένων εις ψωμωτικά δεδομένα ακριβεστερα είναι αι τής κρυοσκοπίας, μειονεκτούσαι μόνον εις τό γεγονός ότι ή μέτρησις γίνεται εις καθωρισμένην θερμοκρασίαν, τήν του σημείου πήξεως.

ΤΑΣΙΣ ΑΤΜΩΝ - ΘΕΡΜΟΤΗΣ ΕΞΑΤΜΙΣΕΩΣ

α. Γενικά. Έκ του γεγονότος ότι τά μόρια ενός υγρού όπως και τά μόρια ενός άερίου ευρίσκονται εις διαρκή κίνησιν υπό καθωρισμένην κατανομήν ταχυτήτων διά δεδομένην θερμοκρασίαν, εξαγεται ότι θά υπάρχουν πάντοτε μόρια τούτου μέ κινητικήν ενέργειαν ικανήν