

Μερικός μοριακός όγκος

Ός γνωστόν μία έκτατική ιδιότης (όγκος, ένθαλις, θερμοχωρητικότητα, έντροπία, έλευθέρα ένέργεια) ένδος συστήματος είναι ανάλογος τής όλικης μάζης και παρίσταται υπό τής γενικής σχέσεως

$$X = f(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots) \quad (1)$$

Ένθα P = πρессиς, T = θερμοκρασία και n_1, n_2, n_3 ο αριθμός των γραμμομορίων των συστατικών. Αντιθέτως μία έκτατική ιδιότης ένδος συστήματος δέν έξαρτάται έν τής μάζης. Χαρακτηρίζει τάς ειδικάς ιδιοτήτας τής ούσας, αίτινες προκύπτουν έν των ιδιοτήτων έκτάσεως π.χ. ή πυκνότης είναι έκτατική ιδιότης και είναι ο λόγος δύο έκτατικών ιδιοτήτων (μάζα, όγκος). Επίσης όλαι αί είς έν γραμμομόριον άναγόμεναι ιδιοτήτες, ώς ο γραμμομοριακός όγκος κλπ. Εάν έχωμεν έν διάλυμα συνιστάμενον έν n_1 γραμμομορίων του συστατικού 1 και n_2 γραμμομορίων του συστατικού 2 τότε μία έκτατική ιδιότης του διαλύματος X (π.χ. ο όγκος) θα έξαρτάται έν τής πρессиς, θερμοκρασίας, και των ποσοτήτων των δύο συστατικών n_1, n_2 ήτοι συμφώνως προς τήν (1) έχομεν:

$$V = f(P, T, n_1, n_2) \quad (1a)$$

Εάν θεωρήσωμεν ότι ή πρессиς και ή θερμοκρασία παραμένη σταθερά τότε τό V έξαρτάται έν των n_1 και n_2 , ήτοι

$$V = f(n_1, n_2).$$

Εάν σχηματίσωμεν έτερον διάλυμα (είς τήν αύτήν πρессиς και θερμοκρασίαν) δι' άναμίξεως Kn_1 και Kn_2 γραμμομορίων των συστατικών, τότε ο όγκος του διαλύματος τουτου είναι $KV = f(Kn_1, Kn_2)$ ήτοι ο όγκος (υπό σταθεράν πρессиς και θερμοκρασίαν) είναι όμογενής συνάρτησις πρώτου βαθμού ως προς τον αριθμόν των γραμμομορίων. Κατά τό θεώρημα του EULER έχομεν

$$V = n_1 \frac{\partial V}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial V}{\partial n_2}$$

$$\text{ή} \quad V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

$$\text{ένθα} \quad \bar{V}_1 \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} \quad \text{και} \quad \bar{V}_2 \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1}$$

τὰ \bar{V}_1 καὶ \bar{V}_2 καλοῦνται μερικοὶ μοριακοὶ ὄγκοι καὶ εἶναι ἕκαστος ὁμογενῆς συνάρτησις μηδενικῆς τάξεως ὡς πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν γραμμομορίων καὶ συνεπῶς εἶναι ἔντατικὴ ἰδιότης. Αἱ τιμαὶ \bar{V}_1 , \bar{V}_2 ἐξαρτῶνται ἐκ τῶν P , T , καὶ τῆς συνθέσεως τοῦ διαλύματος, ἀλλ' ὄχι ἐκ τῆς ὀλικῆς μάζης.

Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὰς ἄλλας ἔντατικὰς ἰδιότητας ὡς π.χ. ἐλευθέραν ἐνέργειαν, ἐντροπίαν κλπ.

$$\text{π.χ.} \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} = \bar{F}_1, \left(\frac{\partial S}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} = \bar{S}_1 \quad \text{Διαφορίζοντες}$$

τὴν ἐξίσωσιν (1α) ἔχομεν

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

$$\eta \quad dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \dots \quad (2)$$

Ἐὰν dV εἶναι ἡ αὔξησης τοῦ V , κατὰ τὴν προσθήκην dn_1 , dn_2 γραμμομορίων τῶν συστατικῶν, τοῦ διαλύματος περιεχόντος n_1 , n_2 γραμμομορίων ἐν τούτων, ἡ τιμὴ V εὐρίσκεται ἐὰν ὑποθετῇ ὅτι ὅλαι αἱ ποσότητες τῶν συστατικῶν αὐξάνονται καθ' ὀρισμένην ποσότητα ἀλλὰ ὁ λόγος αὐτῶν παραμένει σταθερὸς. Συνεπῶς διὰ σταθεράν θερμοκρασίαν καὶ πρῆσιν,

$$\begin{aligned} V &= \int_0^{n_1} dV = \int_0^{n_1} \bar{V}_1 dn_1 + \int_0^{n_2} \bar{V}_2 dn_2 + \dots \\ &= \bar{V}_1 \int_0^{n_1} dn_1 + \bar{V}_2 \int_0^{n_2} dn_2 + \dots \\ V &= \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 + \dots \quad (3) \end{aligned}$$

$$\eta \quad V_m = \frac{V}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{\bar{V}_1 n_1}{n_1 + n_2 + \dots} + \frac{\bar{V}_2 n_2}{n_1 + n_2 + \dots} + \dots$$

ἔνθα V_m = ἡ τιμὴ τοῦ V διὰ 1 γραμμομόριον διαλύματος καὶ $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ τὸ γραμμοριακὸν κλάσμα.

Ἐφ' ὅσον ἡ ἐξίσωσις 3 παρήχθη διὰ κάθε τιμὴν τῶν $n_1, n_2 \dots$ δυνάμεθα νὰ διαφορῶσωμεν ταύτην κατὰ γενικὸν τρόπον καὶ θὰ ἔχωμεν (διὰ σταθερὰ P, T).

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + n_1 d\bar{V}_1 + \bar{V}_2 dn_2 + n_2 d\bar{V}_2 + \dots$$

Διὰ συγκρίσεως μετὰ τῆς ἐξισώσεως 2 εὐρίσκομεν

$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 + \dots = 0$$

Ἐφ' ὅσον ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἰσχύει διὰ κάθε τιμὴν τοῦ n_1 καὶ n_2 θὰ ἰσχύη καὶ διὰ τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν $n_1 + n_2 = 1$ ὅτε $n_1 = N_1$ καὶ $n_2 = N_2$.

$$\text{ἄρα } N_1 d\bar{V}_1 + N_2 d\bar{V}_2 + \dots = 0 \quad (4)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη καλεῖται ἐξίσωσις GIBBS - DUHEM.

Αὕτη μᾶς ἐπιτρέπει νὰ προσδιορῶσωμεν τὴν μεταβολὴν ἐκαστοῦ μερικοῦ μοριακοῦ μεγέθους (ἐνταῦθα τοῦ V) μετὰ τῆς συνθέσεως ὅταν εἶναι γνωστὴ ἡ μεταβολὴ τοῦ ἑτέρου.

Ἐάν οἱ μερικοὶ μοριακοὶ ὄγκοι \bar{V}_1 καὶ \bar{V}_2 τῶν δύο ὑγρῶν διαλυμάτων δέν ἐξηρτῶντο ἐκ τῆς συνθέσεως τοῦ διαλύματος, ἀλλὰ διετήρουν τὴν τιμὴν ἣτις ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν καθαρὰν τῶν κατὰστασιν V_1, V_2 , τότε ὁ μοριακὸς ὄγκος (V_m) ἐνός γραμμομορίου τοῦ διαλύματος θὰ ἐξηρτῶντο εὐθύγραμμως ἐκ τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος :

$$V_m = N_1 V_1 + N_2 V_2 \quad N_1 + N_2 = 1$$

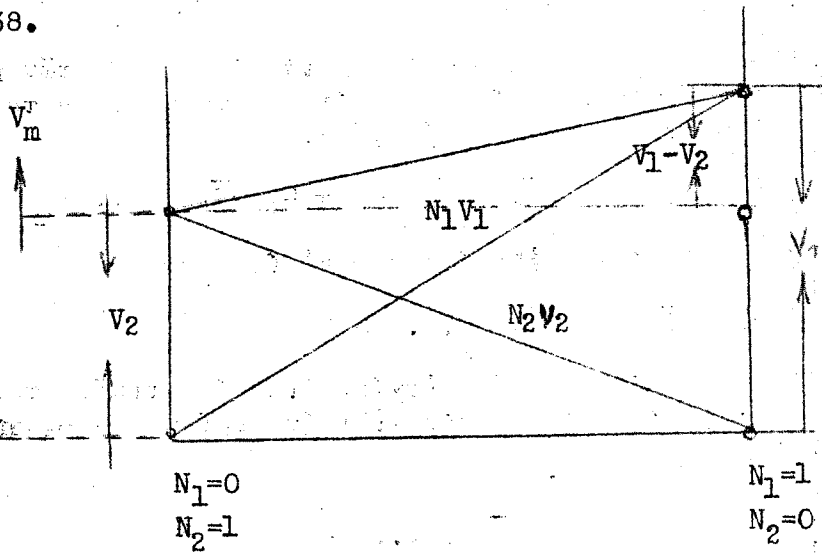
$$V_m = V_2 + N_1 (V_1 - V_2) = V_2 - N_2 (V_1 - V_2)$$

Τὸ Σχ. 1 δεικνύει τὴν ἐξάρτησιν ταύτην :

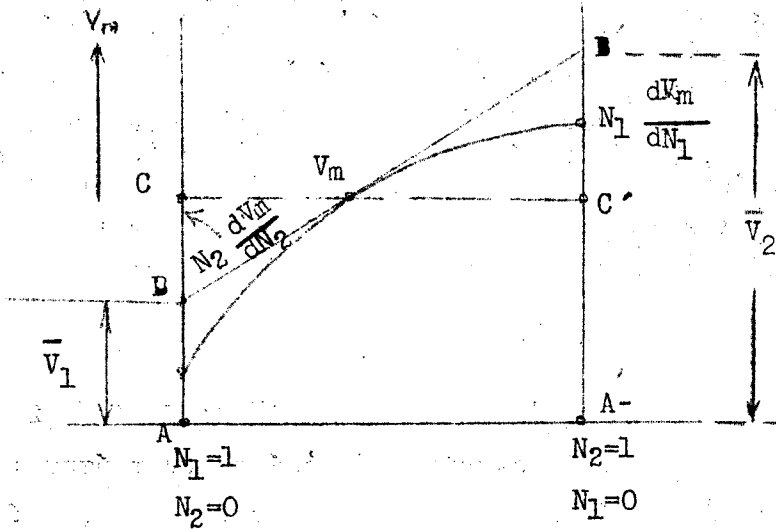
Ἡ περίπτωσις αὕτη συναντᾶται σπανίως καὶ κυρίως μεταξὺ ὁμοίων χημικῶς ὑγρῶν.

Ἐφ' ὅσον οἱ μερικοὶ μοριακοὶ ὄγκοι ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς συνθέσεως, αἱ τιμαὶ αὐτῶν διὰ κάθε σύνθεσιν τοῦ διαλύματος δύνανται νὰ εὐρεθοῦν ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ παριστῶντος τὴν ἐξάρτησιν τοῦ μοριακοῦ ὄγκου ἐκ τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος (σχ.2). Ἐάν φέρωμεν εἰς διάγραμμα τὸν μοριακὸν ὄγκον διαλύματος ἐναντι τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος καὶ

238.



Σχήμα 1



Σχήμα 2.

τήν έφαπτομένην εις σημείον τῆς προκυπτοῦσης καμπύλης, τότε ἡ τεταγμένη ἐπὶ τὴν ἀρχὴν δίδει τοὺς μερικoὺς μοριακοὺς ὄγκου: ἤτοι διὰ $N_1 = 1$ τὸν \bar{V}_1 καὶ $N_2 = 1$ τὸν \bar{V}_2 . Ἡ κλι-

οις τῆς ἐφαπτομένης εἶναι $\frac{dV_m}{dN_2}$

Ἐκ τοῦ σχήματος 2 ἔχομεν

$AB = AC - BC$, $AC = V_m$ καὶ $BC = N_2 \frac{dV_m}{dN_2} = N_2 \times$ (κλί-
σις BB') ἐξ αὐτῆς προκύπτει ὅτι $AB = AC - BC = \bar{V}_1$
διότι ἐφ' ὅσον $V_m = \frac{V}{n_1 + n_2}$

$$\text{ἄρα} \left(\frac{dV_m}{dn_1} \right) n_2 = \frac{1}{n_1 + n_2} \left(\frac{dV}{dn_1} \right) - V \frac{1}{(n_1 + n_2)^2}$$

$$\text{ἀλλὰ} \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\text{καὶ συνεπῶς} \left(\frac{dN_2}{dn_1} \right) n_2 = - \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2}$$

$$\text{ἄρα} \left(\frac{dV_m}{dN_2} \right) = \left(\frac{dV_m}{dn_1} \right) \left(\frac{dn_1}{N_2} \right) = - \left(\frac{dV}{dn_1} \right) \left(\frac{n_1 + n_2}{n_2} \right) + \frac{V}{n_2}$$

$$\text{καὶ} \quad N_2 \frac{dV_m}{dN_2} = - \left(\frac{dV}{dn_1} \right) + \frac{V}{n_1 + n_2} = - \bar{V}_1 + V_m = BC$$

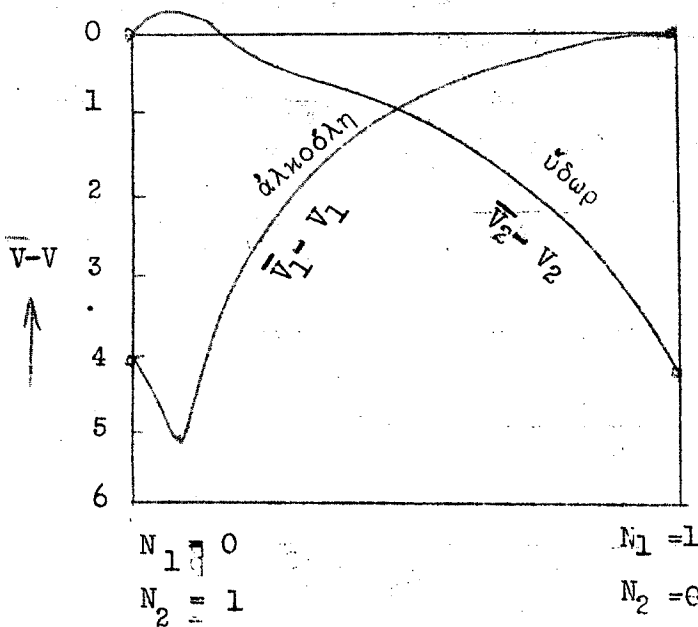
$$\text{καὶ τελικῶς} \quad \bar{V}_1 = V_m - N_2 \frac{dV_m}{dN_1} = AC - BC$$

$$\text{Κατ' ἀντιστοιχίαν} \quad \bar{V}_2 = V_m + N_1 \frac{dV_m}{dN_1} = A'C' + C'B' = A'B'$$

Τὸ σχῆμα 3 δεικνύει τὴν διαφορὰν μεταξύ τῶν μερικῶν μοριακῶν ὀγκῶν ὕδατος καὶ ἀλκοόλης εἰς διάλυμά των καὶ τῶν μοριακῶν ὀγκῶν τῶν ἰδίων ὑγρῶν εἰς καθαρὰν κατάστασιν.

Αἱ καμπύλαι δεικνύουν ὅτι οἱ μερικοί μοριακοὶ ὄγκοι ἐμφοτέρων τῶν ὑγρῶν εἶναι μικρότεροι ἀπὸ τοὺς μοριακοὺς ὄγκους τῶν καθαρῶν συστατικῶν. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν κατὰ τὴν ἀνάμιξιν αὐτῶν συστολὴν τοῦ ὄγκου.

Ἐκ τῶν προηγουμένων συνάγεται ὅτι ὁ μερικός μοριακός ὄγκος ἑνὸς συστατικοῦ ἢ διαλύματός τινος εἶναι ἡ μεταβολὴ τοῦ ὄγκου τοῦ διαλύματος κατὰ τὴν προσθήκην 1



Σχήμα 3

μορφών του συστατικού i εις τὸ ἀρχικὸν διάλυμα. Δηλαδή ἔστω ἐν διάλυμα ἐκ $n_1, n_2, n_3 \dots n_i \dots n_j$ γραμμομορφῶν τῶν συστατικῶν 1, 2, 3, ... i ... j ἔχει ὄγκον V_B . Ἐὰν ἀφαιρέσωμεν n_i γραμμομόρια τοῦ συστατικοῦ i , ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος γίνεται V_A . Ὁ φαινόμενος μοριακὸς ὄγκος τοῦ συστατικοῦ εἶναι:

$$\Phi V_i = \frac{V_B - V_A}{n_i}$$

καὶ γενικῶς $\Phi V_i = \frac{(V) \text{ διαλύματος} - (V) \Lambda_i}{n_i} = 0$

Συνήθως ὁ φαινόμενος μοριακὸς ὄγκος χρησιμοποιεῖται εἰς ὑδατικά διαλύματα δύο συστατικῶν καὶ διὰ τὴν ἐν διαλύσει οὐσίαν. Εἰς τοιαῦτα διαλύματα, κατὰ τὰ ἀνωτέρω, ὁ φαινόμενος μοριακὸς ὄγκος ΦV_2 τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας ἰσοῦται πρὸς τὸν ὄγκον διαλύματος περιέχοντος n_1 γραμμομόρια ὑδατός καὶ n_2 γραμμομόρια τῆς οὐσίας μεῖον τὸν ὄγκον τῶν n_i

γραμμομορφοῦ τοῦ συστατικοῦ i εἰς τὴν μεγάλην ποσότητα διαλύματος ὥστε ἡ προσθήκη τοῦ ἐνὸς γραμμομορφοῦ νὰ μὴ μεταβάλλῃ πρακτικῶς τὴν σύνθεσιν.

Ὁ φαινόμενος μοριακὸς ὄγκος ἐνὸς συστατικοῦ i διαλύματος εἶναι ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος μεῖον τὸν ὄγκον τοῦ ἰδίου διαλύματος ἐξ οὗ ἀφηρέθη τὸ συστατικὸν i , διηρημένος διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορφῶν τοῦ συστατικοῦ i .

γραμμομερίων τοῦ ὕδατος καὶ διηρημένου διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν
 γραμμομερίων n_2 τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας ἥτοι

$$\Phi V_2 = \frac{V(n_1 + n_2) - V n_1}{n_2} = \frac{\Delta V}{n_2}$$

Εἰς ἀπειρον ἀραίωσιν $(\Phi V_2) n_2 = 0 = (\bar{V}_2) n_2 = 0$

Διὰ ἐν διάλυμα ἐκ δύο συστατικῶν n_1, n_2 ἔχομεν συμ-
 φῶνως πρὸς τὰ προηγούμενα

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (1)$$

Ἐάν $n_2 = 0$ τότε ἡ τιμὴ τοῦ ὄγκου V εἶναι ἡ αὐτὴ με-
 τὸν ὄγκον (V^*) τοῦ καθαροῦ διαλύτου 1.

$$\text{ἥτοι } V^* = n_1 \bar{V}_1^* \quad (2)$$

$$\text{ἐξ ἄλλου } \Phi V_2 = \frac{V - V^*}{n_2} \quad (3)$$

$$\text{ἄρα ἔχομεν ἐκ τῆς (2) } \Phi V_2 = \frac{V - n_1 \bar{V}_1^*}{n_2}$$

$$\text{ἢ } V = n_1 \bar{V}_1^* + n_2 \Phi V_2 \quad (4')$$

ἐκ τῆς 1 καὶ 4 ἔχομεν

$$\Phi V_2 = \bar{V}_2 + \frac{n_1}{n_2} (\bar{V}_1 - \bar{V}_1^*) \quad (5)$$

Ἐκ τῆς 4 διὰ παραγωγῆσεως λαμβάνομεν (διὰ σταθερὰ
 P, T, n_1)

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

Ἄλλῃ $\left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} = \bar{V}_2$ καὶ συνεπῶς ἔχομεν

$$\bar{V}_2 = \Phi V_2 + n_2 \frac{\partial (\Phi V_2)}{\partial n_2} \quad (6)$$

Γρα ο μερικὸς μοριακὸς ὄγκος (\bar{V}_2) τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ὅταν ὁ φαινόμενος μοριακὸς ὄγκος ταύτης εἶναι γνωστὸς ὡς συνάρτησις τῶν γραμμομορίων n_2

Ἐκ τῆς 5 καὶ 6 ἔχομεν ἐπίσης

$$\bar{V}_1 - \bar{V}_1^* = - \frac{n_2}{n_1} \frac{\partial(\Phi V_2)}{\partial n_2} \quad (7)$$

Ἐξ αὐτῆς δυνάμεθα νὰ εὕρωμεν τὸν μερικὸν μοριακὸν ὄγκον τοῦ διαλύτου ἐὰν εἶναι γνωστὸς ὁ φαινόμενος μοριακὸς ὄγκος ὡς συνάρτησις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας, τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων τοῦ διαλύτου παραμένοντος σταθεροῦ. Δηλαδή ἐὰν φέρωμεν εἰς διάγραμμα τὸ ΦV_2 ἔναντι τοῦ n_2 τὸ $\bar{V}_1 - \bar{V}_1^*$ θὰ ἰσοῦται διὰ δεδομένην τιμὴν τοῦ n_2 μέ τὴν κλίσιν τῆς καμπύλης ἐπὶ $-\frac{n_2}{n_1}$

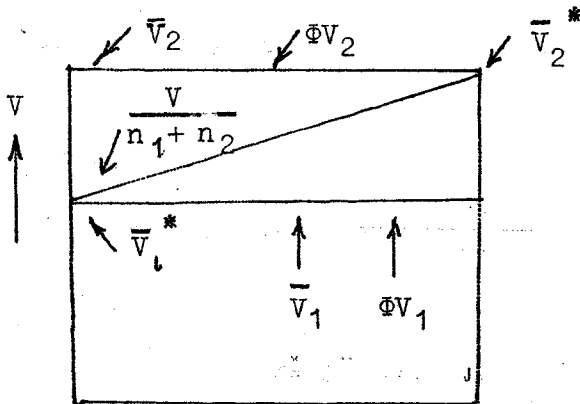
Προκειμένου περὶ διαλυμάτων δύο συστατικῶν συμπεριφερομένων περίπου ἰδανικῶς ἔχομεν

$$\bar{V}_1 \approx \bar{V}_1^*$$

$$\bar{V}_2 \approx \bar{V}_2^*$$

$$\Phi \bar{V}_2 \approx \bar{V}_2 \approx \bar{V}_2^*$$

$$\text{καὶ} \quad \frac{V}{n_1 + n_2} = N_1 \bar{V}_1^* + N_2 \bar{V}_2^*$$



Ἐκ τοῦ σχ.4 παρατηροῦμεν ὅτι εἰς ἰδανικὸν διάλυμα οἱ μερικὸι μοριακοὶ ὄγκοι δέν διαφέρουν τῶν ὄγκων τῶν καθαρῶν ὑγρῶν.

$$N_2 = 0$$

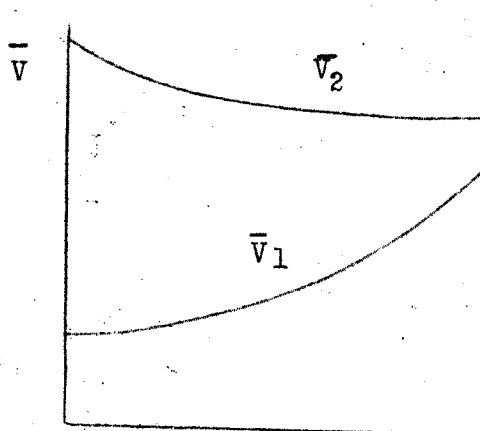
$$N_1 = 1$$

Σχ.4

$$N_2 = 1$$

$$N_1 = 0$$

Είς τό σχ.5 ἔχομεν τήν ἐξάρτησιν τοῦ μερικοῦ μοριακοῦ ὄγκου ὡς συνάρτησιν τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος διά πραγματικά διαλύματα μή ἠλεκτρολυτῶν.



Σχῆμα 5

$$N_2=0$$

$$N_2=1$$

$$N_1=1$$

$$N_1=0$$

Ἐν τῆς σχέσεως (4)

$$N_1 \frac{d\bar{V}_1}{dN_2} + N_2 \frac{d\bar{V}_2}{dN_2} = 0$$

ἔχομεν

$$N_1 \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial N_2} \right) + N_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial N_2} \right) = 0 \quad (8)$$

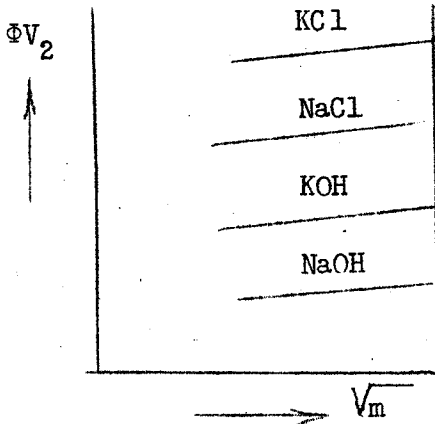
$$\eta \frac{\frac{d\bar{V}_1}{dN_2}}{\frac{d\bar{V}_2}{dN_2}} = - \frac{N_2}{N_1}$$

Ἐάν $N_2 \rightarrow 0$ τότε $\left(\frac{d\bar{V}_1}{dN_2} \right)$ εἴτε τείνει πρὸς τὸ μηδέν ἢ ἔχει πεπερασμένην τιμὴν, ὁπότε $\frac{d\bar{V}_2}{dN_2} \rightarrow \infty$.

Ἐάν τείνη πρὸς τὸ μηδέν, τότε ὁ μερικός μοριακός ὄγκος τοῦ συστατικοῦ προσεγγίζει τὴν τιμὴν τοῦ ὄγκου εἰς τὴν καθάρᾳ κατάστασιν.

Εἰς τό σχῆμα 3 ἔχομεν τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν αἱ τιμαὶ τῶν μερικῶν μοριακῶν ὀγκῶν μεταβάλλεται ὄχι κανονικῶς μετὰ τὴν σύνθεσιν. Αἱ μέγιστα καὶ ἐλάχιστοι τιμαὶ διὰ τὴν

δεδομένην σύνθεσιν εὐρίσκονται ἐν συμφωνίᾳ μετὰ τὰς προηγου-
μένας ἐξισώσεις.



Σχῆμα 6

Εἰς ὑδατικά διαλύματα ἰσχυρῶν ἠλεκτροκυτῶν, καὶ εἰς μὴ πυκνά διαλύματα, ὁ φαινόμενος μοριακὸς ὄγκος τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας εὐρέθη ὅτι εἶναι εὐθύγραμμος ἐξάρτησις τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τῆς μοριακότητος m . Τοῦτο φαίνεται εἰς τὸ σχ.6. Διὰ τοὺς ἰσχυροὺς ἠλεκτρολύτας καὶ εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν αἱ τιμαὶ τῶν μοριακῶν ὄγων \bar{V}_2 δι' ἕκαστον τῶν ἰόντων εἶναι προσθετικά. Ἡ

$$\frac{d(\Phi V_2)}{dn_2}$$

δύναται νὰ γραφῆ.

$$\frac{d(\Phi V_2)}{dn_2} = \frac{d(\Phi V_2)}{d(\sqrt{m_2})} \cdot \frac{d(\sqrt{m_2})}{dn_2} = \frac{1}{2\sqrt{n_2}} \cdot \frac{d(\Phi V_2)}{d(\sqrt{n_2})}$$

Θέτοντες τὴν σχέσιν ταύτην εἰς τὴν ἐξίσωσιν (6)

καὶ (7) ἔχομεν

$$\bar{V}_2 = \Phi V_2 + n_2 \frac{1}{2\sqrt{n_2}} \cdot \frac{d(\Phi V_2)}{d(\sqrt{n_2})} = \Phi V_2 + \frac{\sqrt{n_2}}{2} \frac{d(\Phi V_2)}{d(\sqrt{n_2})} \quad (10)$$

$$\text{καὶ } \bar{V}_1 = \bar{V}_1^* - \frac{n_2^2}{n_1} \cdot \frac{1}{2\sqrt{n_2}} \frac{d(\Phi V_2)}{d(\sqrt{n_2})} = \bar{V}_1^* - \frac{n_2^{3/2}}{2n_1} \frac{d(\Phi V_2)}{d(\sqrt{n_2})} \quad (11)$$

Διὰ δεδομένον ὑδατικὸν διάλυμα ἐκ 1000 γρ. ἢ 55,506 γραμμομορίων H_2O καὶ m γραμμομορίων τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας ἔχομεν $n_1 = 55,506$ καὶ $n_2 = m$

Συνεπῶς θέτοντες εἰς διάγραμμα τὰς τιμὰς ΦV_2 ἔναντι τοῦ \sqrt{m} εὐρίσκομεν τιμὴν \bar{V}_2 καὶ τὴν τιμὴν $\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1 - \bar{V}_1^*}$ τοῦ καθαροῦ διαλύτου.

$$(\bar{V}_1 = \frac{M_{H_2O}}{d} = \frac{18,016}{0,9970} = 18,060 \text{ cm}^3 \text{ εις } 25^\circ \text{ C}) \text{ ἐκ τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης βάσει τῆς σχέσεως 11.}$$

* ΠΡΑΚΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Εἰς τὴν παροῦσαν ἄσκησιν ζητεῖται νὰ προσδιορισθῇ ὁ μεριδὸς μοριακὸς ὄγκος τοῦ NaCl καὶ τοῦ ὕδατος εἰς ὕδατινὸν διάλυμα NaCl εἰς θερμοκρασίαν 25° C καὶ πρὸς 1 ἄτμ.

Πρὸς τοῦτο εἰς φιάλην 200 CC παρασκευάζεται ὕδατινὸν διάλυμα NaCl περίπου 16%. Ἀκολούθως, ἐκ τούτου, δι' ἀραιώσεως παρασκευάζονται διαλύματα 1/2, 1/4, 1/8, 1/16 τῆς ἀρχικῆς μοριακότητος.

Τὸ πυκνόμετρον πλύνεται καλῶς καὶ ξηραίνεται καλῶς δι' ἀνετόνης καὶ ἀντλίας ὕδατος.

Τὸ ξηρανθὲν πυκνόμετρον ζυγίζεται. Μετὰ ταῦτα τὸ πυκνόμετρον πληροῦται δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ τίθεται εἰς θερμοστάτην 25° C εἰς τρόπον ὥστε τὰ τριχοειδῆ νὰ μὴ βυθίζωνται ἐντὸς τοῦ ὕδατος τοῦ θερμοστάτου. Μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας (20 λεπτά) τὸ πέραν τῶν χαραγῶν ὕδωρ ἀφαιρεῖται τῇ βοηθεῖα τεμαχίου διηθητικοῦ χάρτου. Τὸ πυκνόμετρον ἐξάγεται ἐκ τοῦ θερμοστάτου, ξηραίνεται τῇ βοηθεῖα διηθητικοῦ χάρτου καλῶς καὶ ταχέως καὶ ἐπαναζυγίζεται.

Τὸ αὐτὸ ἐπαναλαμβάνεται διὰ τὰ διάφορα διαλύματα. Συνιστᾶται ὅπως τὸ πυκνόμετρον, κενὸν καὶ πλήρες ὕδατος, ἐπαναζυγισθῇ καθ' ὅσον τὰ ἀποτελέσματα ὅλων τῶν διαλυμάτων ἐξαρτῶνται ἐκ τούτων.

Ἐάν ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος τοῦ περιέχοντος 1000 γρ. (55,51 γραμμοδρία) ὕδατος καὶ m γραμμοδρία NaCl εἶναι V, τότε, συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν 4, ἔχομεν :

$$V = N_1 \bar{V}_1^* + N_2 \Phi V_2 = 55,51 \bar{V}_1^* + m \Phi V_2$$

$$\eta \quad \Phi V_2 = \frac{1}{m} (V - 55,51 \bar{V}_1^*) \quad (12)$$

$$\text{Ἄλλὰ } V = \frac{1000 + m M_2}{d} \quad (13)$$

ἔνθα $M_2 =$ τὸ μοριακὸν βάρους τοῦ NaCl καὶ $d =$ ἡ πυκνότης τοῦ διαλύματος.

$$\text{Ὁμοίως } N_1 \bar{V}_1^* = \frac{1000}{d_0} \quad (14) \quad \text{ἔνθα } d_0 = \text{ἡ πυκνότης τοῦ}$$

θαροῦ διαλύτου. Θετόντες τὰς σχέσεις 13 καὶ 14 εἰς τὴν ἐξίσωσιν 12 καὶ ἐκτελοῦντες τὰς πράξεις ἔχομεν :

$$\Phi V_2 = \frac{1}{d} \left[M - \frac{1000}{m} \left(\frac{a - d_0}{d_0} \right) \right] \quad (15)$$

$$\Phi V_2 = \frac{1}{d} \left[M - \frac{1000}{m} \left(\frac{w - w_0}{w_0 - w_e} \right) \right] \quad (16)$$

ἔνθα $W =$ τὸ βάρους τοῦ πυκνομέτρου μετὰ τοῦ διαλύματος,

$W_e =$ τὸ βάρους τοῦ κενοῦ πυκνομέτρου,

$W_0 =$ τὸ βάρους τοῦτου μετὰ τοῦ ὕδατος.

Ἐν τῆς ἐξισώσεως 16 νὰ ὑπολογισθῇ τὸ ΦV_2 .

Θέτοντες τὸ ΦV_2 ἔναντι τοῦ \sqrt{m} σχεδιάσατε τὴν καμπύλην.

ὑπολογίσατε τὴν κλίσιν $\frac{d \Phi V_2}{d \sqrt{m}}$ (ἐξίσωσις 10, 11) καὶ τὸν μερικὸν μοριακὸν ὄγκον τοῦ NaCl εἰς ἄπειρον ἀραίωσιν.

Ἐν τῆς λαμβανομένης καμπύλης εὑρατε τὰς τιμὰς τοῦ ΦV_2 τὰς ἀντιστοιχοῦσας εἰς $m = 0, 0,5, 1,5, 2,0$ καὶ $2,5$.

ὑπολογίσατε τὰ \bar{V}_2 καὶ \bar{V}_1 δι' ἑκάστην τιμὴν τοῦ m (0, 0,5, 1, 0,5, 1,5, 2, 0,5, 2, 5). - Θέσατε ταῦτα εἰς διάγραμμα ἔναντι τοῦ m καὶ σῦρατε τὴν καμπύλην διὰ τὰς δύο ταύτας ποσότητας.

Ἐπίσης εἰς πῖνακα νὰ ἀναγραφοῦν αἱ ποσότητες $\frac{1000}{m} \left(\frac{w - w_0}{w_0 - w_e} \right)$ καὶ ΦV_2 δι' ἕναστος διάλυμα. Ἡ πυκνότης εἰς τὴν ἐξίσωσιν 16 ὑπολογίζεται ὡς ἐξῆς :

$$d = \frac{w \text{ διαλύματος}}{V} = \frac{w - w_e}{V_p}$$

ἔνθα $V_p =$ ὁ ὄγκος τοῦ πυκνομέτρου ὅστις ὑπολογίζεται ἐκ τῆς πυκνότητος τοῦ ὕδατος εἰς 25°C ($0,997044 \text{ gr/cm}^3$).