

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' ὄψιν 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 ὑπαρξίς 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 ἔξισωσις (10.13.9), παραμελουμένων ἀνωτέρων ὄρων, 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 ἔξισώσεως (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 ἔξισώσεων (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 ἔξισώσεως (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 ἔξισώσεις (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 ἔξισώσεις (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 ἔξισώσεως ὀρισμοῦ τῶν διαλυμάτων τούτων (ἔξισωσις 1), ἡ ὁποία, συμπεριλαμβανομένου καὶ τοῦ τετάρτου ὄρου, 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 :

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

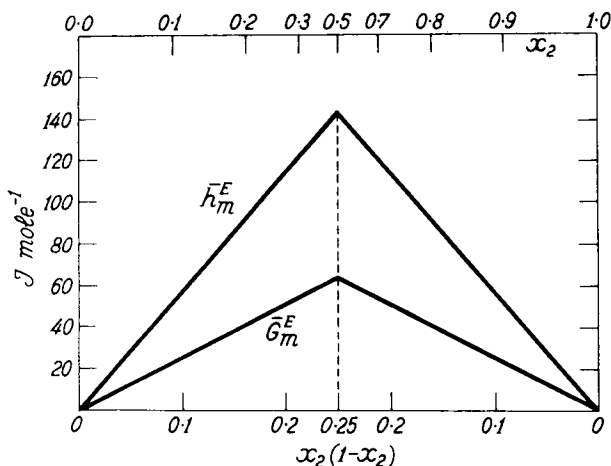
$$\bar{h}_m^E = x_2(1 - x_2) \left(A_0 - T \frac{\partial A_0}{\partial T} \right) \quad (10.15.3)$$

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

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

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

Μίγματα τετραχλωράνθρακος - κυκλοεξανίου, τετραχλωράνθρακος - βενζολίου, βενζολίου - κυκλοεξανίου κλπ., συμπεριφέρονται ἐντὸς τῆς ἀκριβείας τῶν πειραματικῶν μετρήσεων ὡς ἀπλὰ 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 :

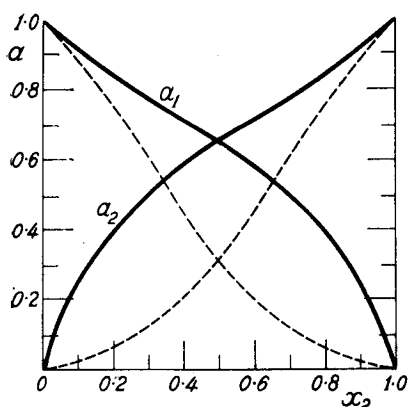
$$(1 - 2x_2) = \tanh \left[\frac{(1 - 2x_2)A_0}{2RT} \right] \quad (10.15.24)$$

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

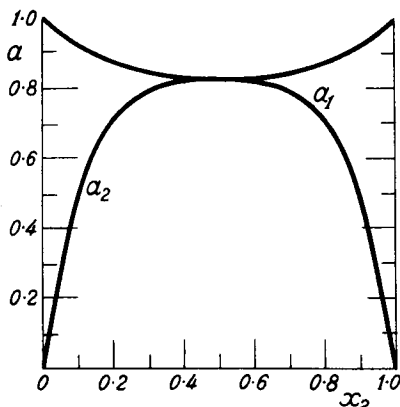
τὴν πρώτην περίπτωσιν (συνεχῆς γραμμὴ) $\frac{A_0}{RT} = 1$, εἶναι ἄρα ἡ τιμὴ τοῦ προσθέτου χημικοῦ δυναμικοῦ θετικὴ, ἡ δὲ ἐνεργότης μεγαλυτέρα τοῦ ἀντιστοίχου γραμμομοριακοῦ κλάσματος. Ἡ περίπτωσις αὕτη εἶναι γνωστὴ ὡς *θετικὴ ἀπόκλισις ἐκ τῆς ιδανικότητος*. Ἡ δευτέρα περίπτωσις (ἔστιγμένη γραμμὴ) παριστᾷ 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

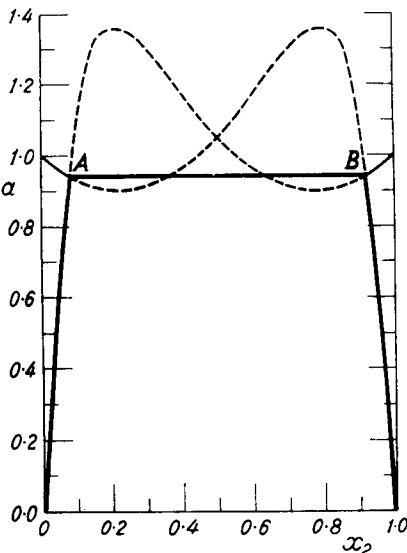
ὑπαρξίς δύο κρίσιμων θερμοκρασιῶν. Με-

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 ἔξιωσιν:

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

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:

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

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

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

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 *ὁμαλὰ διαλύματα* (H. Hildebrand and Scott, Solubility of Nonelectrolytes, Reinhold, 1950). Χαρακτηριστικὸν τῶν ὁμαλῶν 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), ἔὰν οἱ συντελεσταὶ $A_1, A_3 \dots$ μηδενισθοῦν. Ὁ μεγαλύτερος ἀριθμὸς συστημάτων ἀνήκει εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν μὴ συμμετρικῶν. Ἡ ἀπλουστερὰ δυνατὴ περίπτωσις μὴ συμμετρικοῦ διαλύματος προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (10.13.9), ἔὰν εἰς αὐτὴν τεθῇ $A_0 + A_1 = 0$ καὶ $A_2 = A_3 = \dots = 0$. Οὕτως ἔχομεν:

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

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

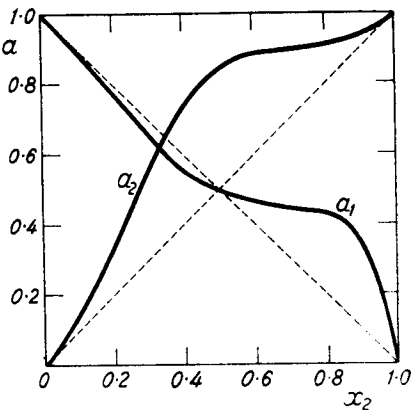
Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (1) προκύπτουν μέσφ τῶν (10.11.9 - 10) αἱ ἐξισώσεις :

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

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

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-

μὰς 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 παρατηρηθῆται 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 ὑπαιστέληται 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 προς αυτήν ταυτόσημος εξίσωσις (1), ή όποία άπετέλεσε την άναγκαίαν συνθήκηκν δια τόν χαρακτηρισμόν ένός διαλύματος ώς άθερμικού, προκύπτει ώς συνέπεια τής εξισώσεως (3) και έπομένως και τής (6), έκάστη τών όποιων άποτελεϊ την άναγκαίαν και ίκανήν συνθήκηκν προς χαρακτηρισμόν ένός διαλύματος ώς άθερμικού.

Έκ του συνδυασμού τής εξισώσεως (10.7.4) μετά τών εξισώσεων (7) και (8) προκύπτουν άντιστοιχως δια τας ενεργότητας α_1 και α_2 αι εξισώσεις:

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

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

Δέον να σημειωθῆ ότι δια $r = 1$ αι ώς άνω εξισώσεις μεταπίπτουν εις τας εξισώσεις ιδανικών διαλυμάτων. Ένδιαφέρουσα είναι ή περίπτωση, κατά την όποιαν ή r είναι έπαρκώς μεγάλη, ώστε ή ποσότης $\frac{1}{r}$ να δύναται να παραμεληθῆ εναντι τής μονάδος. Είς την περίπτωσηιν αυτήν ή εξίσωσις (13) γράφεται:

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

δηλαδή ή ενεργότης του συστατικού 1 εξαρτάται αποκλειστικώς από το γραμμομοριακόν κλάσμα όγκου του έν διαλύσει συστατικού 2. Περιπτώσεις

τοιαῦται εἶναι διαλύματα ἐλαστικοῦ εἰς μὴ πολικoὺς 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 περιπτώσιν, 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), ἥτοι :

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

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 ὁρισμοῦ 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), ἡ 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:

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

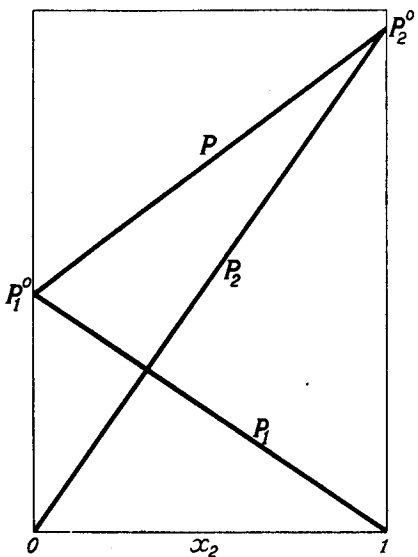
*Αντικατάστασις εἰς τὴν ἐξίσωσιν (10) τοῦ x_2 διὰ τοῦ y_2 (τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος τοῦ συστατικοῦ 2 εἰς τὴν ἀερίον φάσιν), μέσῳ τῆς ἐξισώσεως (11), δίδει τὴν ἐξίσωσιν:

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

*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:



Σχῆμα 10.18.1. Ὀλικὴ καὶ μερικαὶ πιέσεις ἰδανικοῦ διαλύματος ὡς συναρτήσεις τῆς συνθέσεως.