

# Ένεργότης και συντελεσται ένεργότητος ύγρῶν διαλυμάτων

Υπό Θ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ

Η κλασσική θερμοδυναμική μέθοδος άποβλέπει εις τήν μακροσκοπικήν περιγραφήν ένός χημικοῦ συστήματος βάσει όλίγων, ύποκειμένων εις άμεσον μέτρησην, ιδιοτήτων τούτου. Πρὸς τούτοις τὸ ένδιαφέρον της κατευθύνεται εις τὸ *έσωτερικόν* τοῦ συστήματος και έπομένως ξετάζει μόνον εκείνας τὰς μακροσκοπικὰς ιδιότητες, αἱ όποιαί καθορίζουν τήν έσωτερικήν κατάστασιν τοῦ συστήματος. Είναι θέμα καθαρῶς πειραματικόν ὁ προσδιορισμός τῶν άναγκαίων και έπαρκῶν πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον ποσοτήτων.

Αἱ μακροσκοπικαὶ ιδιότητες, εκ τῶν ὑποίων ξεζαρτάται ἡ έσωτερική κατάστασις τοῦ συστήματος, ὀνομάζονται θερμοδυναμικαὶ συντεταγμένα. Η άνεύρεσις γενικῶν σχέσεων μεταξύ τῶν συντεταγμένων τούτων άποτελεῖ τὸ περιεχόμενον τῆς θερμοδυναμικῆς. Δέον νά σημειωθῆ ὅτι μεταξύ τῶν θερμοδυναμικῶν συντεταγμένων δέν περιλαμβάνεται ὁ χρόνος και ἡ θέσις τοῦ συστήματος, συντεταγμένα καθαρῶς μηχανικαὶ καθορίζουσαι τήν έξωτερικήν μηχανικήν ένεργειαν τοῦ συστήματος.

Η άνεύρεσις τῶν ὡς άνω άναφερθεισῶν γενικῶν σχέσεων κατορθοῦται εις τήν κλασσικήν θερμοδυναμικήν, χωρὶς άναδρομήν εις τὰς λεπτομερείας τῆς δομῆς τῆς ὕλης, ξε ἧς τὸ σύστημα, αλλά άπλῶς βάσει όλίγων γενικῶν έμπειρικῶν άρχῶν, τοῦ μηδενικοῦ, πρώτου, δευτέρου και τρίτου θερμοδυναμικοῦ αξιώματος. Ίδιαιτέρως ὡς πρὸς τὸ τρίτον θερμοδυναμικόν αξίωμα, άσχολούμενον με τὰς μεταβολὰς τῆς έντροπίας, δέον νά σημειωθῆ ἡ άσαφῆς τοποθέτησις του άπό τῆς πλευρᾶς τῆς κλασσικῆς θερμοδυναμικῆς και έπομένως ἡ άνάγκη συμπληρώσεώς του δια τῶν μεθόδων τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς.

Η κλασσική θερμοδυναμική με βάση τὰς ὡς άνω άρχὰς κατορθώνει, κατὰ τρόπον μαθηματικῶς άκριβῆ, νά καθορίσῃ τὰς συνθήκας ίσορροπίας ὅσονδήποτε πολυπλόκου τήν σύνθεσιν ἢ τήν έτερογένειαν συστήματος.

Διὰ τήν τελικήν ὁμως άξιοποίησιν τῶν διαφόρων σχέσεων και συμπερασμάτων της είναι ὑποχρεωμένη νά χρησιμοποιήσῃ δεδομένα τὰ όποια είναι άδύνατον νά προκύψουν ξε αὐτῆς ταύτης τῆς θερμοδυναμικῆς. Έάν π.χ. έπιθυμοῦμεν νά προσδιορίσωμεν τήν έσωτερικήν ένεργειαν καθαρᾶς χημικῆς οὐσίας ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον εις δεδομένην θερμοκρασίαν, άναφορικῶς πρὸς τήν τιμὴν τῆς έσωτερικῆς ένεργείας, εις έτέραν δεδομένην έπίσης θερμοκρασίαν, πρέπει νά γνωρίζωμεν τήν ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον θερμοχωρητικότητα τῆς οὐσίας ταύτης εις τὰς θερμοκρασίας τὰς περιλαμβανομένας έντὸς τῶν ὀρίων τῆς θεωρουμένης μεταβολῆς. Αλλά εκ τῶν θερμοδυναμικῶν νόμων, οὐδεμία πληροφορία σχετική με τήν τιμὴν και τήν έξάρτησιν τῆς θερμοχωρητικότητος άπό τήν θερμοκρασίαν είναι δυνατόν νά δοθῆ. Τὸ μόνον γενικόν

συμπέρασμα τὸ ὁποῖον προκύπτει εκ τοῦ δευτέρου αξιώματος είναι ὅτι, ἐφ' ὅσον τὸ περι οὔ πρόκειται σύστημα εὔρισκεται εις θερμοδυναμικῶς σταθεράν κατάστασιν, ἡ θερμοχωρητικότης ὀφείλει νά ξεη θετικήν τιμὴν δεδομένου ὅτι δια τοιοῦτον σύστημα πρέπει νά ίσχύῃ ἡ άνισότης:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_V > 0, \text{ ἄρα } \frac{C_V}{T} > 0, \text{ δεδομένου ὅτι } \left(\frac{dS}{dT}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

Εἴμεθα έπομένως ὑποχρεωμένοι εις τήν προκειμένην περίπτωσιν ἢ νά χρησιμοποιήσωμεν δεδομένα προερχόμενα άπό πειραματικὰς μετρήσεις ἢ άπό έτέρας θεωρητικὰς μεθόδους άπολύτως ξενας πρὸς τήν κλασσικήν θερμοδυναμικήν. Είναι φανερόν, ὅτι, παρὰ τήν άκρίβειαν τῆς θερμοδυναμικῆς μεθόδου, τὰ τελικὰ άποτελέσματα τοῦ ὡς άνω προσδιορισμοῦ θά είναι έπηρεασμένα άπό τήν άκρίβειαν τῶν χρησιμοποιηθεισῶν τιμῶν θερμοχωρητικότητος.

Έτερον παράδειγμα, περισσότερον ένδιαφέρον τὸ παρὸν άρθρον, είναι ὁ προσδιορισμός τῆς μεταβολῆς τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ  $\mu$  (τῆς μερικῆς μοριακῆς έλευθέρως ένεργείας) μιὰς καθαρᾶς ξετω χημικῆς οὐσίας, λόγω μεταβολῆς τῆς πιέσεως ὑπὸ σταθεράν θερμοκρασίαν.

Διὰ τὸν ὑπολογισμόν τοῦτον ἡ θερμοδυναμική μᾶς παρέχει τήν ξεσίωσιν:

$$\mu(P^0, T) - \mu(P, T) = \int_{P^0}^P v dP \quad (1)$$

Η ξεσίωσις αὐτῆ ίσχύει κατ' άρχήν δια άντιστρεπτήν διεξαγωγήν τῆς μεταβολῆς· δηλαδή άπαιτεῖ ὅπως, καθ' ὅλην τήν διάρκειαν τῆς μεταβολῆς, τὸ σύστημα εὔρισκεται άπέριως έγγυς μιὰς θερμοδυναμικῆς καταστάσεως ίσορροπίας, ὅλαι δὲ αἱ καταστάσεις δια τῶν ὁποίων τὸ σύστημα διέρχεται νά περιγράφωνται δια τῶν θερμοδυναμικῶν συντεταγμένων τῶν άναφερομένων ἐπὶ τοῦ συστήματος έν τῷ συνόλῳ του. Η διαδικασία αὐτῆ είναι κατ' άρχήν δυνατὴ και δέν άπαιτεῖ οίανδήποτε έξωτερικήν παρέμβασιν, ξενην πρὸς τήν θερμοδυναμικήν μέθοδον.

Αλλά και ὑπὸ τήν τελευταίαν ταύτην προϋπόθεσιν τὸ ὀλοκλήρωμα τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τῆς ξείσωσεως 1 δέν ξεχει έννοιαν έάν δέν είναι γνωστὴ ἡ μορφή τῆς συναρτήσεως  $v=f(P)$ , βάσει τῆς ὁποίας είναι δυνατόν νά άπαλειφθῆ ὁ ὄγκος  $v$ .

Εἶναι ὡς εκ τούτου φανερόν ὅτι δια ὑπολογισμοὺς θερμοδυναμικῶν ποσοτήτων, ὡς εις τήν προκειμένην περίπτωσιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ, πρέπει νά γνωρίζωμεν τήν μορφήν τῆς συναρτήσεως μεταξύ τῶν μεταβλητῶν  $P, v, T$  ἐφ' ὅσον τὸ σύστημα μᾶς άφορᾷ εις καθαρὰν ὀμοιογενῆ χημικήν οὐσίαν. Αποτελεῖ πειραματικόν γεγονός ὅτι τοιαύτη ξεάρτησις μεταξύ τῶν ὡς άνω τριῶν μεταβλητῶν ὕφίσταται και έπομένως δύναται νά άποδοθῆ ὑπὸ τήν γενικήν μορφήν

$$f(T, P, v) = 0 \quad (2)$$

Ἡ ἔξιςωσις 2 ἀποτελεῖ τὴν λεγομένην καταστατικήν ἢ χαρακτηριστικήν ἔξιςωσιν τοῦ συστήματος. Ἡ μορφή τῆς συναρτήσεως ταύτης εἶναι συναφασμένη μετὰ τὴν φύσιν τοῦ θεωρουμένου συστήματος. Δὲν δύναται αὕτη νὰ προκύψῃ ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς καὶ ἐπομένως πρέπει ἢ νὰ ἀναζητηθῇ πειραματικῶς ἢ νὰ προκύψῃ ἐκ μεθόδων στηριζομένων εἰς τὴν μικρο-περιγραφὴν τοῦ συστήματος. Ἐπομένως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, παρὰ τὴν ἀκρίβειαν τῆς θερμοδυναμικῆς μεθόδου, ἡ τελικὴ ἀξιοποίησις τῶν συμπερασμάτων της θὰ εἶναι συνάρτησις τοῦ βαθμοῦ ἀκρίβειας τῶν χρησιμοποιηθησομένων καταστατικῶν ἔξιςώσεων.

Προκειμένου περὶ ἀερίων ἢ μᾶλλον γενικῆ καταστατικῆς ἔξιςωσις ἔχει τὴν μορφήν:

$$Pv = A(T) + B(T)P + C(T)P^2 + \dots \quad (3)$$

Εἰς ταύτην οἱ συντελεσταὶ  $A, B, C, \dots$ , γνωστοὶ κατὰ σειρὰν ὡς πρῶτος, δεύτερος, τρίτος κλπ. συντελεστῆς virial, εἶναι συνάρτησις τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου καὶ τῆς θερμοκρασίας, ἐξαιρέσει τοῦ  $A$ , ὁ ὁποῖος εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας μόνον.

Μία τῶν σημαντικωτέρων ιδιοτήτων τῶν ἀερίων, ἡ ὁποία καθιστᾷ τούτα ὡς τὰ πλέον κατάλληλα διὰ τὴν θερμομετρίαν συστημάτων, εἶναι τὸ πειραματικὸν γεγονός ὅτι τὸ ὄριον τοῦ γινομένου  $Pv$  διὰ  $p \rightarrow 0$  ἰσοῦται πρὸς τὸν συντελεστὴν  $A$  δηλ.:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (Pv) = A \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας μόνον,} \\ \text{ἀνεξάρτητον τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου} \end{array} \right. \quad (4)$$

Ὁ συντελεστὴς  $A$ , ὡς πειραματικῶς διαπιστοῦται, εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας, ἡ δὲ σταθερὰ ἀναλογία εἶναι ἡ γνωστὴ σταθερὰ τῶν ἀερίων, εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν πρόκειται περὶ ἐνὸς γραμμομορίου ἀερίου. Ἐπομένως ἡ ἔξιςωσις 4 γράφεται

$$\lim_{p \rightarrow 0} (Pv) = RT \quad (5)$$

Ἡ ἔξιςωσις ἀποτελεῖ μίαν ἐξαιρετικῶς ἀπλήν ὀριακὴν καταστατικὴν ἔξιςωσιν τῶν πραγματικῶν ἀερίων. Χωρὶς τὸν περιορισμὸν τῆς ὀριακῆς της ἰσχύος διὰ πραγματικὰ ἀέρια, ἀποτελεῖ τὸν ἐμπειρικὸν ὄρισμὸν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου δηλαδὴ τὴν καταστατικὴν ἔξιςωσιν τούτου ὑπὸ τὴν μορφήν

$$Pv = RT \quad (\text{δι' ἓν γραμμομόριον}) \quad (6)$$

Ἡ ἔξιςωσις 1 ἐν συνδυασμῷ μετὰ τὴν ἔξιςωσιν 5 γίνεταί

$$\mu(P) - \mu(P^0) = RT \ln \frac{P}{P^0}, \quad T \text{ σταθ.} \quad (7)$$

$$\eta \quad \mu - \mu^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (8)$$

Τὸ  $\mu^0$  παριστᾷ τὸ χημικὸν δυναμικὸν ἐνὸς γραμμομορίου ἀερίου εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν καὶ δι' αὐθαίρετως ἐπιλεγείσαν πίεσιν  $P^0$ . Ἀποτελεῖ δηλαδὴ τὴν θερμοδυναμικὴν κατάστασιν ἀναφορᾶς τοῦ ἀερίου. Κατὰ συνθήκην ὡς τοιαύτη ἐκλέγεται, δι' οἷανδήποτε θερμοκρασίαν, ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς πίε-

σιν  $P^0 = 1$  ἄτμ. Ὑπὸ τὴν τελευταίαν προϋπόθεσιν ἡ ἔξιςωσις 8 ἀπλοποιεῖται εἰς τὴν

$$\mu - \mu^0 = RT \ln P \quad (9)$$

ὅπου τὸ  $\mu^0$  εἶναι πλέον ἀνεξάρτητον τῆς πίεσεως, ἐξαρτᾶται ὁμως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

### Πτητικότητα (Fugacity)

Ἡ ἔξιςωσις 9 εἶναι ἡ ἀπλουστερά δυνατὴ, ἡ ἐκφράζουσα τὴν ἐξάρτησιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ἀπὸ τὴν πίεσιν ἰσοθέρμως. Διὰ πραγματικὰ ὁμως ἀέρια, λαμβανομένης ὑπ' ὅψιν τῆς ἔξιςώσεως 5, ἰσχύει αὐστηρῶς μόνον διὰ πολὺ μικρὰς πίεσεις.

Δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία ὅτι ἡ ἔξιςωσις 1 θὰ ἦτο δυνατόν νὰ συνδυασθῇ μετὰ τὴν ἔξιςωσιν 3 ἀντὶ τῆς 6. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἡ ἔξιςωσις 9 θὰ εἶχε τόσον πολυπλοκωτέραν μορφήν ὅσον μεγαλυτέραν ἀκρίβειαν ἐπιθυμοῦμεν νὰ προσδώσωμεν εἰς ταύτην, δηλαδὴ ὅσον μεγαλύτερον ἀριθμὸν συντελεστῶν virial θὰ ἐλαμβάνομεν ὑπ' ὅψιν. Ἀλλὰ καὶ πάλιν τὸ πρόβλημά μας δὲν θὰ ἐλύετο δεδομένου ὅτι τελικῶς οἱ συντελεσταὶ οὗτοι πρέπει ἐμπειρικῶς νὰ προσδιορισθῶν καὶ ἐπομένως ἡ ἀκρίβεια θὰ ἐξηρτᾶτο ἐκ τῶν σχετικῶν πειραμάτων. Τέλος ἡ πολυπλοκότης μιᾶς τοιαύτης ἔξιςώσεως θὰ ἐδυσχέραινε περαιτέρω μαθηματικὰς ἐπεξεργασίας ταύτης.

Ὁ Lewis (1) παρέκαμψε, προσωρινῶς τοῦλάχιστον, τὰς δυσκολίας ταύτας διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῆς ἐννοίας τῆς πτητικότητος (Fugacity)  $f$ , δηλαδὴ μιᾶς φανταστικῆς πίεσεως, ἡ ὁποία, ἀντικαθιστῶσα τὴν πίεσιν εἰς τὴν ἔξιςωσιν 8, μετατρέπει ταύτην εἰς τὴν

$$\mu - \mu^0 = RT \ln \frac{f}{f^0} \quad (10)$$

με ἰσχύν ὁμως ἐφ' ὅλων τῶν πραγματικῶν ἀερίων ἀνεξαρτήτως πίεσεως ἢ θερμοκρασίας. Ἐπὶ πλέον ἰσχύει ὅτι  $\frac{f}{P} = 1$  διὰ  $P \rightarrow 0$  καὶ  $f = P^0$  διὰ τὸ ἰδανικὸν ἀέριον.

Ἐὰν διατηρήσωμεν ὡς κατάστασιν ἀναφορᾶς καὶ διὰ τὰ πραγματικὰ ἀέρια τὴν αὐτὴν ὡς καὶ εἰς τὰ ἰδανικά, δηλαδὴ τὸ ἰδανικὸν ἀέριον ὑπὸ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαιρας, θὰ ἔχωμεν  $f_0 = P = 1$  ἄτμ. καὶ ἐπομένως ἡ ἔξιςωσις 10 γίνεταί

$$\mu - \mu^0 = RT \ln f \quad (11)$$

Πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι ἡ εἰσαγωγὴ τῆς ἐννοίας τῆς πτητικότητος δὲν ἀποτελεῖ θερμοδυναμικὴν λύσιν τοῦ προβλήματος τῶν καταστατικῶν ἔξιςώσεων. Ἡ πτητικότης τελικῶς θὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς οἰκείας καταστατικῆς ἔξιςώσεως. Τὸ ἰδιαιτέρον πλεονέκτημα ταύτης εἶναι ὅτι καθιστᾷ τὰς ἔξιςώσεις 10-11 θερμοδυναμικῶς ἰσχυρὰς ἀλλὰ καὶ συγχρόνως ἀπλᾶς καὶ ἐπομένως λίαν εὐχρήστους διὰ περαιτέρω μαθηματικὰς ἐπεξεργασίας, ἀναβάλλουσα διὰ τὸ τελικὸν στάδιον ἀξιοποίησεως τῶν σχετικῶν ἔξιςώσεων, τὴν χρησιμοποίησιν καταστατικῶν ἔξιςώσεων.

Οἱ Lewis καὶ Randall (2) παρέχουν ἀρκετὰς μεθόδους ὑπολογισμοῦ τῆς πτητικότητος. Ἀναφέ-

ρομεν ένταϋθα μίαν έξ αυτών. Αί άποκλίσεις τών πραγματικών έκ τών ιδανικών άερίων δύνανται νά άποδοθοϋν διά τής έξισώσεως

$$\alpha = \frac{RT}{P} - v \quad (12)$$

Είς τήν τελευταίαν ταύτην  $v$  είναι ο πραγματικός μοριακός όγκος υπό τās θεθείσας συνθήκας πίεσεως και θερμοκρασίας και  $\frac{RT}{P}$  ο ιδανικός μοριακός όγκος, δηλαδή ο όγκος τόν όποιον θα είχεν έν γραμμομόριον άερίου, εάν υπό τās θεθείσας συνθήκας πίεσεως και θερμοκρασίας ήκολούθει τήν έξίσωσιν 6. Η διαφορά  $\alpha$  μεταξύ τούτων είναι προφανώς συνάρτησις και τής πίεσεως και τής θερμοκρασίας. Διά συνδυασμοϋ τών έξισώσεων 12, 11, 1 ή πτητικότης δίδεται έκ τής έξισώσεως

$$KT \ln f = RT \ln P - \int_0^P \alpha dp \quad (13)$$

$$\eta \quad f = P \exp. \left[ - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dp \right] \quad (14)$$

Η τιμή τοϋ όλοκληρώματος είς τās άνω έξισώσεις ύπολογίζεται γραφικώς εάν είναι γνωσταί τιμαί τοϋ  $\alpha$  είς διαφόρους πίεσεις υπό σταθεράν θερμοκρασίαν. Είς μικράς πίεσεις ή τιμή τοϋ  $\alpha$  καθίσταται άνεξάρτητος τής πίεσεως και έπομένως ή έξίσωσις 14 άπλοποιείται είς τήν

$$\frac{f}{P} = \exp \left( - \frac{\alpha P}{RT} \right) \quad (15)$$

Δεδομένου δέ ότι  $e^{-x} = 1 - X$  διά  $X$  μικρόν, ή έξίσωσις 15, έν συνδυασμῶ πρός τήν έξίσωσιν 12 και τὸ γεγονός ότι τὸ  $\frac{RT}{V}$  άποτελεῖ τήν ιδανικήν πίεσιν  $P_i$ , γίνεται

$$\frac{f}{P} = \frac{P}{P_i} \quad (16)$$

ίσχύουσα διά μικράς πίεσεις.

Ὡς παράδειγμα εφαρμογῆς τῆς έξισώσεως 16 αναφέρομεν τὸ φθοροβενζόλιον τὸ όποιον είς  $T = 382,0^\circ K$  έχει τάσιν άτμών  $P = 1,974$  άτμ. Ὁ μοριακός όγκος τοϋ άερίου υπό τās συνθήκας ταύτας άνέρχεται είς  $15000 \text{ cm}^3$ . Ἐπομένως ή ιδανική πίεσις υπό τās συνθήκας ταύτας θα ήτο

$$P_i = \frac{RT}{v} = \frac{82,06 \cdot 382,0}{15000} = 2,085 \text{ άτμ.}$$

Η πτητικότης άνέρχεται :

$$f = \frac{1,974 \cdot 1,974}{2} = 1,87 \text{ άτμ.}$$

Τούτο σημαίνει ότι όρθότερα τιμή μεταβολῆς τοϋ χημικοϋ δυναμικοϋ, διά  $T = 382,0^\circ K$ , θα ληφθῆ δι' εφαρμογῆς τῆς έξισώσεως 11 με τιμήν  $f = 1,87$  αντί τῆς εφαρμογῆς τῆς έξισώσεως 9 με τιμήν  $P = 1,974$  άτμ. Η άπλή αυτή μέθοδος άν και ίσχύει κατ' άρχήν διά χαμηλάς πίεσεις, έν τούτοις δίδει άκρίβειαν 1% διά πίεσεις άνερχομένης είς μερικὰς δεκάδας άτμοσφαιρῶν, προκειμένου περι άερίων με σχετικῶς άπλά μόρια.

## Διαλύματα

Τὰ διαλύματα, δηλαδή έκάστη τών φάσεων έτερογενούς συστήματος με συστατικά περισσότερα τοϋ ενός, παρουσιάζουν μεγαλυτέρας δυσκολίας είς τήν θερμοδυναμικήν έπεξεργασίαν τών. Τούτο είναι πρόδηλον έκ τοϋ γεγονότος ότι ένῶ διά μίαν φάσιν έξ ενός συστατικοϋ δύο μόνον έκ τών θερμοδυναμικών μεταβλητῶν είναι άνεξάρτητοι, δηλαδή δύο μόνον θερμοδυναμικά ιδιότητες εάν καθορισθοϋν ή θερμοδυναμική κατάσταση τοϋ συστήματος είναι έπακριβῶς καθωρισμένη, είς τήν περίπτωσιν διαλύματος ο αριθμός τών άνεξαρτήτων μεταβλητῶν αυξάνεται με τόν αριθμόν τών συστατικῶν. Γενικῶς διά πλήρη καθορισμόν άπασῶν τών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων τοϋ διαλύματος άπαιτεῖται ή γνώσις  $c + 2$  μεταβλητῶν ( $c$  ο αριθμός τών άνεξαρτήτων συστατικῶν τοϋ συστήματος), διά δέ τόν καθορισμόν τών έντατικῶν ιδιοτήτων τοϋ συστήματος (δηλαδή τών ιδιοτήτων τών άνεξαρτήτων τῆς μάζης τούτου) άπαιτεῖται ή γνώσις  $c + 1$  μεταβλητῶν. Μεταξύ τών μεταβλητῶν θερμοκρασίας, πίεσεως όγκου και συγκεντρώσεων ύπάρχει έξάρτησις τῆς μορφῆς

$$f(T, P, v, x_1, x_2, \dots) = 0 \quad (17)$$

Η έξίσωσις 17, άνάλογος πρός τήν έξίσωσιν 2, άποτελεῖ τήν καταστατικήν έξίσωσιν τοϋ διαλύματος. Είς ταύτην  $x_1, x_2, \dots$  αἱ συγκεντρώσεις τών συστατικῶν είς γραμμομοριακά κλάσματα. Δέον νά σημειωθῆ ότι μεταξύ τών γραμμομοριακῶν κλασμάτων ύφίσταται ή διαμετρική σχέση

$$\sum x_i = 1 \quad (18)$$

Είναι φανερόν ότι ή καταστατική έξίσωσις 17 παρουσιάζει μεγαλυτέρας δυσκολίας άπό τήν άνάλογον έξίσωσιν 2. Η συστηματική μελέτη τών διαλυμάτων άπλοποιείται σημαντικῶς διά τῆς είσαγωγῆς τῆς έννοίας τοϋ ιδανικοϋ διαλύματος. Γενικῶς έν διάλυμα είναι ιδανικόν εάν καθ' όλην τήν έκτασιν τῆς συνθέσεως του ή πτητικότης έκάστου τών συστατικῶν του είναι άνάλογος τοϋ γραμμομοριακοϋ κλάσματος τοϋ θεωρουμένου συστατικοϋ δηλαδή εάν ύπακούη είς τήν έξίσωσιν

$$f_i = k_i x_i \quad (19)$$

Η έξίσωσις 19, εάν ή ύπέρ τὸ διάλυμα άέριος φάσις θεωρηθῆ ως ιδανική, (πράγμα έπιτρεπόμενον με πολὺ καλήν προσέγγισιν δεδομένου ότι ή τάσις άτμών τών διαλυμάτων είς συνήθεις θερμοκρασίας είναι σχετικῶς μικρά) μετατρέπεται είς τήν

$$P_i = k_i x_i \quad (20)$$

Δεδομένου ότι τόνσον ή έξίσωσις 19 όσον και ή έξίσωσις 20 ίσχύουν έξ όρισμοϋ δι' όλας τās συγκεντρώσεις και έπομένως και διά  $x_i = 1$ , έχομεν

$$f_i = f_i^0 x_i \eta \quad P_i = P_i^0 x_i \quad (21a, 21b)$$

όπου  $f_i^0$  και  $P_i^0$  παριστοϋν άντιστοίχως τήν πτητικότητα και τάσιν άτμών τοϋ καθαροϋ συστατικοϋ διά δεδομένην θερμοκρασίαν και πίεσιν. Αἱ ως άνω έξισώσεις ίσχύουν υπό σταθεράν θερμοκρασίαν και πίεσιν.

Ἡ ἐξίσωσις 21β ἀποτελεῖ τὴν μαθηματικὴν διατύπωσιν τοῦ γνωστοῦ νόμου τοῦ Raoult.

Εἰς τὰ ἐπόμενα θὰ ἐξετάσωμεν κυρίως διαλύματα ἐκ δύο μόνων συστατικῶν. Ἀπὸ θερμοδυναμικῆς πλευρᾶς διάκρισις μεταξύ τῶν συστατικῶν δὲν εἶναι νοητή. Ἀντιθέτως, ὡς θὰ ἴδωμεν, δημιουργεῖ δυσκολίας λόγῳ ἀσυμμετρίας εἰς τὰς σχετικὰς ἐξισώσεις. Ἐν τούτοις προκειμένου περὶ ἀραιῶν διαλυμάτων ἔχει ἐπικρατήσει ὁ διαχωρισμὸς εἰς διαλύτην καὶ ἐν διαλύσει οὐσίαν, χαρακτηριζομένου ὡς διαλύτου τοῦ ἐν περισειᾷ συστατικοῦ. Εἰς τὰ ἐπόμενα ὁ διαλύτης θὰ σημειῖται μὲ δείκτην 1, ἡ δὲ ἐν διαλύσει οὐσία μὲ δείκτην 2.

Τὸν νόμον τοῦ Raoult ἀκολουθοῦν μὲ ἱκανοποιητικὴν προσέγγισιν πολλὰ τῶν πραγματικῶν διαλυμάτων. Γενικῶς ἐφ' ὅσον τὰ συστατικά τοῦ διαλύματος ὁμοιάζουν ὡς πρὸς τὰς μεταξύ τῶν μορίων τῶν ἑλκτικὰς δυνάμεις, δέον νὰ ἀναμένεται ὅτι ἀνάμιξις τῶν συστατικῶν τούτων δὲν θὰ συνδυεῖται μὲ σοβαρὸν θερμικὸν ἀποτέλεσμα. Τριαῦτα διαλύματα χαρακτηρίζονται ὡς ἀθερμικά (3). Εἰς τὴν περίπτωσηιν ταύτην ἕκαστον τῶν ἐν διαλύσει μοριακῶν εἰδῶν ἀπαιτεῖ, κατὰ μέσον ὄρον, τὴν αὐτὴν κινητικὴν ἐνέργειαν πρὸς ἀπόδρασιν ἐκ τῆς ἐν διαλύσει φάσεως τὴν ὁποίαν τοῦτο χρειάζεται καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν εὐρίσκεται εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων, τὰ ὁποῖα ἐγκαταλείπουν διάλυμα πρὸς σχηματισμὸν τῆς ἀερίου φάσεως θὰ ἐξαρτηθῇ πρὸς τούτους ἀπὸ τὸ μέγεθος καὶ τὸ σχῆμα τῶν.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἰδανικῶν διαλυμάτων ἀποκλείεται διαταραχὴ κατὰ τὴν ἀνάμιξιν τῶν μοριακῶν πεδίων τῶν συστατικῶν, διὰ τῆς ὑποθέσεως ἐπιλογῆς συστατικῶν μὲ πεδία μοριακὰ ὅσον τὸ δυνατόν παρόμοια.

Ἡ δυσκολία αὕτη παρακάμπτεται εἰς τὴν περίπτωσηιν διαλυμάτων τόσο ἀραιῶν ὥστε τὰ μόρια τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας νὰ εὐρίσκωνται τόσο μακρὰν ἀλλήλων ὥστε νὰ μὴ ἐπηρεάζωνται ἀμοιβαίως. Ἐπομένως ταῦτα εὐρίσκονται εἰς περιβάλλον σχεδὸν σταθερὸν, ἂν καὶ ἴσως πολὺ διάφορον ἐκείνου εἰς τὸ ὁποῖον θὰ εὐρίσκοντο ἐὰν περιεβάλλοντο μόνον ἀπὸ ἰδικὰ τῶν μόρια. Εἰς τὴν περίπτωσηιν ταύτην ἡ τάσις ἀποδράσεως τῶν ἐν διαλύσει μορίων θὰ εἶναι ἀνάλογος τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος τούτων. Ἐπομένως θὰ ἰσχύσῃ ἡ ἐξίσωσις 19, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ἡ ἰσχύς ταύτης θὰ περιορίζεται μόνον εἰς συγκεντρώσεις τοιαύτας ὥστε τὸ διάλυμα νὰ θεωρηθῆται ὡς ἀραιὸν ὑπὸ τὴν ἤδη διατυπωθεῖσαν ἔννοιαν. Ἀλλὰ ἐν διάλυμα ἐκ δύο συστατικῶν θὰ εἶναι ἀραιὸν ἐφ' ὅσον τὸ  $x_2 \rightarrow 0$  καὶ κατ' ἀνάγκην τὸ  $x_1 \rightarrow 1$ . Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις 19 διὰ μὲν τὸν διαλύτην θὰ δύναται νὰ λάβῃ τὴν μορφήν τῶν ἐξισώσεων 21α ἢ 21β, δηλαδὴ θὰ ἰσχύῃ διὰ τὸν διαλύτην ὁ νόμος τοῦ Raoult. Ἀντιθέτως διὰ τὴν ἐν διαλύσει οὐσίαν θὰ διατηρηθῇ ἡ μορφή τῆς ἐξισώσεως 19, μὲ μόνην ἐπιτροπομένην ἀντικατάστασιν τῆς  $f$  διὰ τῆς πίεσεως  $P$ .

Ἐπομένως διὰ ἀραιὸν διάλυμα θὰ ἰσχύουν αἱ σχέσεις

$$\begin{aligned} f_1 &= f_1^0 x_1 & \eta & P_1 = P_1^0 x_1 \text{ (διαλύτης)} \\ f_2 &= k_2 x_2 & \eta & P_2 = k_2 x_2 \text{ (ἐν διαλύσει οὐσία)} \end{aligned} \quad (22)$$

Ἡ ἐξίσωσις 22 ἀποτελεῖ τὴν μαθηματικὴν ἔκφρασιν τοῦ νόμου τοῦ Henry.

Εἰς τὸ σχ. 1 παρίστανται αἱ περιοχαὶ ἰσχύος τῶν νόμων τῶν Henry καὶ Raoult. Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι, μὲ προϋπόθεσιν ἰσχύος τοῦ νόμου τοῦ Henry διὰ ἐν διαλύσει οὐσίαν, δύναται νὰ ἀποδειχθῇ ὡς συνέπεια ἡ ἰσχύς τοῦ νόμου τοῦ Raoult διὰ τὸν διαλύτην. Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις 22 εἶναι ἀρκετὴ διὰ τὸν ὀρισμὸν τοῦ ἀραιοῦ διαλύματος. Πρὸς τούτοις ἡ περιοχὴ ἰσχύος τοῦ νόμου τοῦ Henry καὶ ἐπομένως ἡ ἔννοια τοῦ ἀραιοῦ διαλύματος εἶναι συνάρτησις τῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος καὶ τῆς θερμοκρασίας. Ἰδιαιτέρως περιωρισμένη εἶναι εἰς τὴν περίπτωσιν διαλυμάτων ἠλεκτρολυτῶν εἰς ὕδωρ, εἰς τὰ ὁποῖα ἀκόμη καὶ διὰ  $x_2 = 10^{-6}$  ὁ νόμος τοῦ Henry δὲν ἰσχύει ἱκανοποιητικῶς, παρὰ τὸ γεγονός ὅτι μέχρι συγκεντρώσεως  $x_2 = 10^{-8}$  τὰ διαλύματα ταῦτα κατατάσσονται εἰς τὰ ἀθερμικά.

Ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς εἶναι γνωστὸν ὅτι ἀναγκαία συνθήκη διὰ τὴν ὑπὸ τὴν αὐτὴν σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ σταθερὰν πίεσιν (ὁμοιομορφία πίεσεως δὲν εἶναι πάντοτε ἀναγκαία· ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει δὲν θὰ ὑφίσταται ὕδροστατικὴ ἰσορροπία ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας μεμβρανῶν ἡμιπερατῶν) ὑπαρξῆν ἰσορροπίας μεταξύ φάσεων, εἶναι ἡ ἐξίσωσις τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τοῦ αὐτοῦ συστατικοῦ εἰς τὰς διαφόρους φάσεις, εἰς τὰς ὁποίας τοῦτο παρίσταται. Εἰς τὴν περίπτωσιν διαλύματος ἐν ἰσορροπία μὲ τὴν ἀερίον φάσιν τούτου καὶ διὰ συστατικὸν παριστάμενον εἰς ἀμφοτέρας ἔχομεν  $\mu(\alpha) = \mu(\delta)$  ὅπου τὰ  $\alpha$  καὶ  $\delta$  ἀναφέρονται εἰς τὴν ἀερίον καὶ τὴν ἐν διαλύσει φάσιν ἀντιστοίχως. Ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν ἐξίσωσιν 11 προκύπτει ἡ ἐξίσωσις

$$\mu(\delta) = \mu(\alpha) = \mu^0(\alpha) + RT \ln f \quad (23)$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις δίδει τὸ χημικὸν δυναμικὸν συστατικοῦ ἐν διαλύσει ὡς συνάρτησιν τῆς πτητικότητος τούτου καὶ ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου ὑπὸ  $P=1$  ἀτμ. Ἐν τούτοις διὰ συμπεπυκνωμένας φάσεις (στερεὰς καὶ ὑγρὰς) εἶναι προτιμώτερον καὶ ἔχει ἐπικρατήσει, νὰ λαμβάνεται ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς ἡ κατάστασις τοῦ καθαρῶν συστατικοῦ εἰς τὴν αὐτὴν μὲ τὸ διάλυμα φυσικὴν κατάστασιν (ὑγρὰν ἢ στερεὰν) δι' οἵανδήποτε θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν ἢ μιᾶς ἀτμοσφαιρας ἢ, συνηθεστέρου, τὴν τῆς τάσεως ἀτμῶν του εἰς τὴν θεωρουμένην θερμοκρασίαν.

Ἡ νέα κατάστασις ἀναφορᾶς θὰ συνδέεται μὲ τὴν ἀντίστοιχον διὰ τὰ ἀέρια διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$\mu^0(f^0) = \mu^0(\alpha) + RT \ln f \quad (24)$$

Ἡ ἀντικατάστασις τοῦ  $\mu^0(\alpha)$  εἰς τὴν ἐξίσωσιν 23, μέσῳ τῆς ἐξισώσεως 24, δίδει

$$\mu(\delta) = \mu^0(f^0) + RT \ln \frac{f}{f^0}$$

ἡ ἀπορρίπτωντας τοὺς δείκτας καὶ ἔχοντες ὑπ' ὄψιν ὅτι πρόκειται περὶ διαλύματος, ἔχομεν

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{f^0} \quad (25)$$

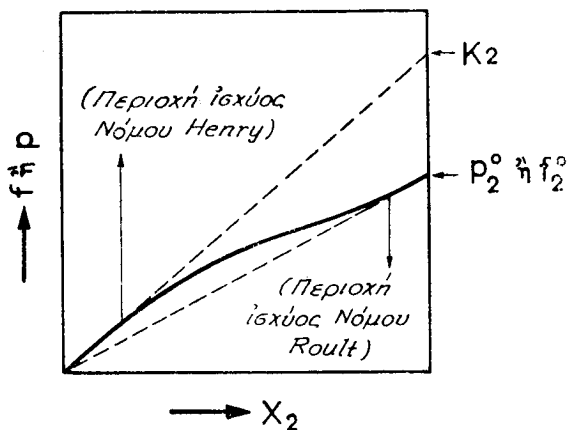
$$\eta \mu = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (\text{αέριος φάσις ιδανική}) \quad (26)$$

Αί εξισώσεις 25 και 26, εν συνδυασμῶ με τὸν νόμον τοῦ Raoult (ἐξισώσεις 21α και 21β), λαμβάνουν τὴν μορφήν

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (27)$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις ἀποτελεῖ ἑτέραν ἔκφρασιν τοῦ νόμου τοῦ Raoult και ἐπομένως ἕτερον ὄρισμὸν τῶν ιδανικῶν διαλυμάτων.

Προκειμένου περὶ ἀραιῶν διαλυμάτων και δεδομένου ὅτι, ὡς ἤδη ἐλέχθη, διὰ τὸν διαλύτην ἰσχύει ὁ νόμος τοῦ Raoult, ἡ ἐξίσωσις 27 ἐφαρμόζεται ἀναλλοίωτος διὰ τοῦτον. Διὰ τὴν ἐν διαλύσει οὐσίαν, δεδομένης τῆς ἰσχύος τοῦ νόμου τοῦ Henry, λαμβάνεται ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς μία ὑποθετικὴ κατάσταση τῆς ὁποίας ἡ φυσικὴ σημασία ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν κατάστασιν ἐκείνην, ἡ ὁποία θὰ ἐπραγματοποιεῖτο ἐὰν ἡ ἐν διαλύσει οὐσία ἠδύνατο νὰ ὑπάρξῃ κατὰ τὴν προέκτασιν τῆς ἰσχύος τοῦ νόμου τοῦ Henry διὰ  $x_2 = 1$ . Δηλαδή ἡ κατάσταση αὕτη ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸ καθαρὸν συστατικὸν 2 ἀλλὰ με τάσιν ἀτμῶν ὄχι  $P_2^0$  ἀλλὰ ἴσην πρὸς  $k_2$ , τὴν σταθερὰν Henry (σχ. 1). Ἐννοεῖται



Σχ. 1. Σχηματικὸν διάγραμμα δεικνύον τὰς καταστάσεις ἀναφορᾶς οὐσίας θεωρουμένης ὡς διαλύτου ἢ ὡς ἐν διαλύσει

ὅτι μία τοιαύτη κατάσταση εἶναι θερμοδυναμικῶς ἀσταθής. Διὰ τὸ συστατικὸν 2 ὁ νόμος τοῦ Henry δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν

$$\frac{P_2}{P_2^0} = \frac{k}{P_2^0} x_2$$

ἐν συνδυασμῶ δὲ με τὴν ἐξίσωσιν 26 ἔχομεν :

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \frac{k}{P_2^0} x_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 \quad (28)$$

δεδομένου ὅτι τόσοσιν ἡ  $k$ , διὰ σταθερὰν θερμοκρασίαν, πίεσιν και δεδομένον διαλύτην, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς συνθέσεως ὅσον και ἡ  $P_2^0$  εἶναι χαρακτηριστικὴ τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας. Διὰ τὸν διαλύτην συνδυασμὸς τῶν ἐξισώσεων 21β και 26 δίδει

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \quad (29)$$

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι ἐνῶ ἡ κατάστασις ἀναφορᾶς  $\mu_2^0$  εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ διαλύτου, ἡ  $\mu_2^0$  ἐξαρτᾶται ἀπὸ τοῦτον και ἐπομένως χρειάζεται ἰδιαιτέρα προσοχή, ὡς κατωτέρω θὰ λεχθῇ, εἰς περιπτώσεις συγκρίσεως ἐν διαλύσει οὐσίας εἰς διαφόρους διαλύτες.

### Πραγματικὰ διαλύματα. Ἐνεργότης, συντελεστὴς ἐνεργότητος

Προκειμένου περὶ πραγματικῶν διαλυμάτων αἱ ἐξισώσεις 25 και 26 ἐξακολουθοῦν νὰ ἰσχύουν, πλην ὅμως δὲν εἶναι δυνατὴ περαιτέρω τροποποίησις αὐτῶν. Οἱ Lewis και Randall (2) πρὸς ἀπλούστευσιν τῶν ἐξισώσεων τούτων εἰσήγαγον τὴν ἔννοιαν τῆς σχετικῆς ἐνεργότητος ἢ ἀπλῶς ἐνεργότητος  $a$ , ὀριζομένης γενικῶς ὑπὸ τῆς ἰσότητος

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \approx \frac{P_i}{P_i^0} \quad (30)$$

Μὲ τὴν εἰσαγωγὴν τῆς ἐνεργότητος αἱ ἐξισώσεις 25 και 26 μεταπίπτουν εἰς τὴν

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (31)$$

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι εἶναι δυνατόν νὰ ὀρισθῇ θερμοδυναμικῶς ἡ ἔννοια τῆς ἀπολύτου ἐνεργότητος  $\lambda$  (ἡ ὁποία ἀποτελεῖ οὐσιώδη παράμετρον εἰς τὴν στατιστικὴν θερμοδυναμικὴν) βάσει τῆς ἐξισώσεως

$$\mu_i = RT \ln \lambda_i \quad \eta \quad \lambda_i = e^{\frac{\mu_i}{RT}}$$

και κατ' ἀναλογίαν

$$\mu_i^0 = RT \ln \lambda_i^0 \quad \text{και} \quad \text{ἐπομένως}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\lambda_i}{\lambda_i^0} = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (32)$$

Ἡ οὕτως ὀρισθεῖσα ἀπόλυτος ἐνεργότης  $\lambda$  εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν πτητικότητα  $f_i$ , δηλ.  $\frac{f_i}{\lambda_i} = \text{σταθ.}$

Ὡς πρὸς τὴν κατάστασιν ἀναφορᾶς, ὡς ἐλέχθη εἰς τὰ ἰδανικὰ διαλύματα, ἡ συμμετρικὴ διατύπωσις τῶν ἀναλόγων ἐξισώσεων δι' ἅπαντα τὰ συστατικά τοῦ διαλύματος ἀπαιτεῖ τὸν ὁμοιόμορφον καθορισμὸν ταύτης.

Ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς κατ' ἀρχὴν πρέπει νὰ λαμβάνεται ἡ κατάσταση τοῦ καθαρῶν συστατικοῦ κατὰ τὰ ἤδη λεχθέντα. Ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ταύτην και ἐφ' ὅσον με προσέγγισιν εἰς τὴν κατάσταση τοῦ καθαρῶν συστατικοῦ, ὀφείλει νὰ ἰσχύῃ ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν τοῦτο ὁ νόμος τοῦ Raoult, εἶναι πρόδηλον ὅτι δι' ἕκαστον τῶν συστατικῶν θὰ ἰσχύῃ :

$$\frac{a_i}{x_i} = 1 \quad \text{διὰ} \quad x_i \rightarrow 1$$

Ἄς θεωρήσωμεν διάλυμα ἐκ δύο συστατικῶν 1 και 2. Ὁ ὁμοιόμορφος χειρισμὸς δι' ἀμφοτέρα, κατὰ τὰ ἀνωτέρω, ἀπαιτεῖ ὅπως :

$$\frac{a_1}{x_1} = 1 \quad \text{διὰ} \quad x_1 \rightarrow 1 \quad \text{και} \quad \frac{a_2}{x_2} = 1 \quad \text{διὰ} \quad x_2 \rightarrow 1 \quad (33)$$

Ἐν τούτοις δι' ἀραιὰ διαλύματα, ὅτε τὸ συστατικὸν 1 ἔχει ρόλον διαλύτου, εἶναι πρακτικώτε-

ρον πολλάκις να ὀρισθῆ ἡ ἐνεργότης  $a'_2$  διὰ τὸ συστατικὸν 2 κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε:

$$\frac{a'_2}{x_2} = 1 \quad \text{διὰ } x_2 \rightarrow 0 \quad (x_1 \rightarrow 1) \quad (34)$$

Δεδομένου ὅτι διὰ τὸ συστατικὸν 2 καὶ διὰ  $x_2 \rightarrow 0$  ἰσχύει ὁ νόμος τοῦ Henry, δηλαδὴ  $f_2 \sim P_2 = k_2 x_2$ , προκύπτει ὡς συνέπεια ἐν συνδυασμῷ μὲ τὸν ὀρισμὸν τῆς ἐξισώσεως 34, ὅτι

$$a'_2 = \frac{f_2}{k_2} \sim \frac{P_2}{k_2} \quad (35)$$

Ἄντι τοῦ κατὰ τὴν ἐξίσωσιν 30 ὀρισμοῦ

$$a_2 = \frac{f}{f_0} \sim \frac{P}{P_0}$$

Εἶναι προφανὲς ὅτι κατὰ τὸν ὀρισμὸν τῆς ἐξισώσεως 35 ἡ κατάσταση ἀναφορᾶς εἶναι ἡ  $\mu''$  (ἐξίσωσις 28).

Δεδομένου ὅτι ἡ σταθερὰ Henry ἐξαρτᾶται, διὰ δεδομένην ἐν διαλύσει οὐσίαν, ἀπὸ τὸν διαλύτην, ἡ αὐτὴ οὐσία ἔχουσα εἰς δύο διαλύτας 1 καὶ 3 τὴν αὐτὴν πτητικότητα  $f_2$  ἢ τὴν αὐτὴν τάσιν ἀτμῶν  $P_2$ : δὲν ἔχει τὴν αὐτὴν ἐνεργότητα, δηλαδὴ:

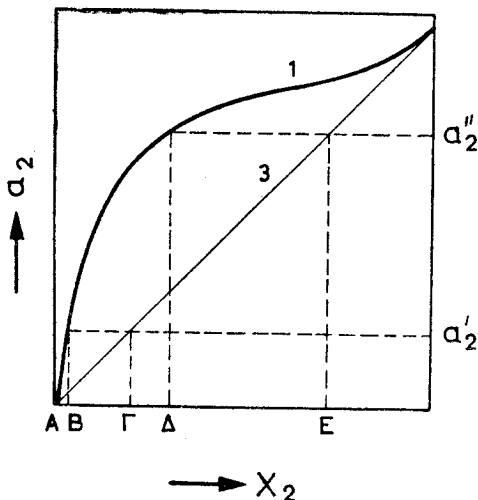
$$\frac{a'_{21}}{a'_{23}} = \frac{k_{23}}{k_{21}} \neq 1 \quad (36)$$

Ἀντιθέτως, ἐὰν ὠρίζετο ἡ  $a_2$  βάσει τῆς ἐξισώσεως 33, θὰ προέκυπτε ὡς ἀναγκαία συνέπεια ὅτι

$$a_{21} = a_{23} = a_2 \quad (37)$$

Ἡ ἐξίσωσις 36 ἀποτελεῖ τὴν συνήθη θερμοδυναμικὴν ἔκφρασιν τοῦ νόμου κατανομῆς (Nernst), ἡ δὲ ἐξίσωσις 37 ἑτέραν διατύπωσιν τοῦ αὐτοῦ νόμου.

Εἰς τὸ Σχ. 2 παρίσταται ὁ νόμος κατανομῆς κατὰ τὴν ἐξίσωσιν 37. Αἱ καμπύλαι 1 καὶ 3 δίδουν τὴν ἐνεργότητα τῆς ἐν κατανομῇ οὐσίας 2 εἰς τοὺς μὴ μιξίμους διαλύτας 1 καὶ 3, ὡς συνάρτησιν τοῦ  $x_2$ . Διὰ τιμὴν  $a'_2$ , ὁ λόγος τῶν γραμμομοριακῶν



Σχ. 2. Ἐνεργότητες οὐσίας ἐν κατανομῇ εἰς δύο διαφόρους διαλύτας ὡς συνάρτησις τῆς συγκεντρώσεως τῆς ἐν κατανομῇ οὐσίας. Ἡ κατάσταση ἀναφορᾶς ἀνεξάρτητος τοῦ διαλύτου

κλασμάτων τῆς ἐν κατανομῇ οὐσίας εἰς τοὺς δύο διαλύτας εἶναι  $\frac{AB}{AG}$ , διὰ δὲ  $a_2'' = \frac{AD}{AE}$ . Εἶναι φανερόν ὅτι ὁ λόγος εἰς τὰς δύο περιπτώσεις δὲν εἶναι ὁ αὐτὸς ἀλλὰ εἶναι συνάρτησις τῆς συγκεντρώσεως, κατὰ τρόπον δυνάμενον νὰ προβλεφθῆ ἐκ τῆς γνώσεως τῶν καμπυλῶν ἐνεργότητος - συγκεντρώσεως τῆς οὐσίας 2 εἰς τοὺς διαλύτας 1 καὶ 3. Μόνον εἰς ἐπαρκῶς χαμηλὰς συγκεντρώσεις (περιοχὴ ἰσχύος νόμου Henry) ὁ λόγος οὗτος παραμένει ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως.

Ἐν ἐπὶ πλέον πλεονέκτημα τοῦ ὡς ἄνω καθορισμοῦ τῆς ἐννοίας τῆς ἐνεργότητος εἶναι ὅτι ἐπιτρέπει τὴν σύγκρισιν τῆς διαλυτότητος οὐσίας εἰς διαφόρους διαλύτας.

Γενικῶς ὁ λόγος τῆς ἐνεργότητος συστατικοῦ τινος εἰς δεδομένην συγκεντρώσιν, ὡς πρὸς τὴν συγκεντρώσιν ταύτην καλεῖται *συντελεστὴς ἐνεργότητος*. Ἦτοι

$$\frac{a_i}{x_i} = \gamma_i \quad (38)$$

Ἐφ' ὅσον γίνεται διάκρισις μεταξὺ διαλύτου καὶ ἐν διαλύσει οὐσίας πρέπει νὰ σημειώσωμεν ὅτι διακρίνομεν δύο συντελεστὰς ἐνεργότητος διὰ τὴν ἐν διαλύσει οὐσίαν, κατὰ τοὺς ἀκολουθοῦντας δύο ὀρισμοὺς:

$$\frac{a_2}{x_2} = \gamma_2, \quad \gamma_2 = 1 \quad \text{ἐὰν } x_2 \rightarrow 1 \quad (39)$$

$$\frac{a'_2}{x_2} = \gamma'_2, \quad \gamma'_2 = 1 \quad \text{ἐὰν } x_2 \rightarrow 0 \quad (40)$$

Ἡ ἐξίσωσις 31 εἶναι δυνατὸν νὰ γραφῆ ὡς πρὸς τὸν διαλύτην:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \gamma_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1 \quad (41)$$

Ἡ αὐτὴ ἐξίσωσις διὰ τὴν ἐν διαλύσει οὐσίαν, ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν ἐξίσωσιν 39, γράφεται

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 + RT \ln \gamma_2 \quad (42)$$

δηλαδὴ συμμετρικῶς ὡς πρὸς τὴν ἐξίσωσιν 41.

Λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὰς ἐξισώσεις 40 καὶ 35 ἔχομεν:

$$\frac{a'_2}{x_2} = \frac{f_2}{k_2 x_2} = \gamma'_2 \quad \eta$$

$$\frac{a'_2}{f_0 x_2} = \frac{f_2}{f_0} \frac{1}{k_2 x_2} = \frac{\gamma'_2}{f_0} \quad \text{καὶ ἐπειδὴ } \frac{f_2}{f_0} = a_2$$

$$\text{ἔχομεν } a_2 = \frac{k_2}{f_0} x_2 \gamma'_2 \quad (43)$$

Συνδυασμὸς τῶν ἐξισώσεων 43, 31 καὶ 28 δίδει

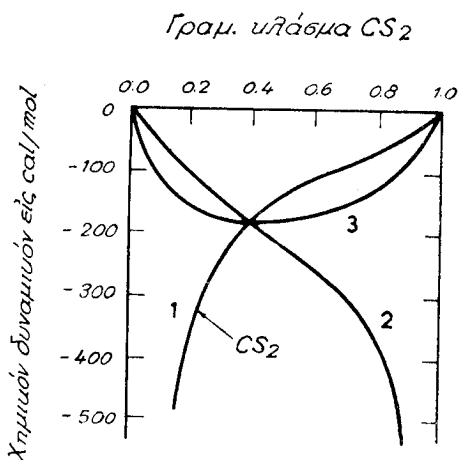
$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 + RT \ln \gamma'_2 \quad (44)$$

Εἶναι φανερόν ὅτι βάσει τῶν συντελεστῶν  $\gamma_1$  καὶ  $\gamma'_2$  ἢ ἰσχύς τῶν νόμων Henry καὶ Raoult δύναται νὰ ἐπεκταθῆ καὶ ἐπὶ πραγματικῶν διαλυμάτων, ἐὰν οὗτοι γραφοῦν ὡς:

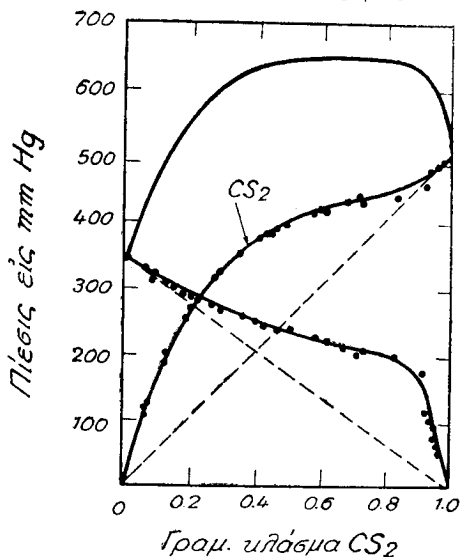
$$P_1 = P_1^0 x_1 \gamma_1 \quad \text{καὶ} \quad P_2 = k_2 x_2 \gamma'_2 \quad (44a)$$

Ἐπὶ τὴν τελευταίαν ταύτην μορφήν εἶναι προφανὲς ὅτι ὁ μὲν συντελεστὴς  $\gamma_1$  δίδει τὸ μέτρον τῶν ἀποκλίσεων ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Raoult, ὁ δὲ  $\gamma'_2$  τὸ μέτρον τῶν ἀποκλίσεων ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Henry. Πρὸς τούτοις εἶναι προφανὲς ὅτι

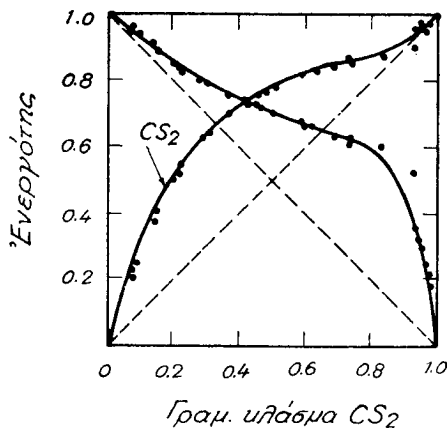
$$\frac{\gamma'_2}{\gamma_2} = \frac{P_2^0}{k_2} \quad (45)$$



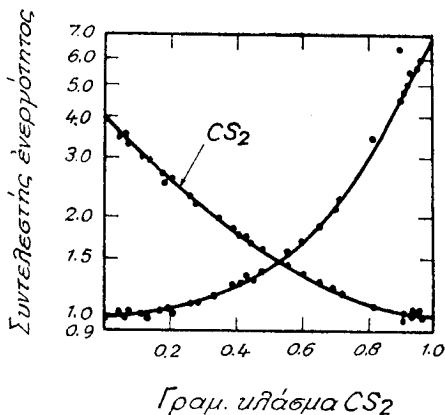
Σχ. 3. Χημικών δυναμιών και χημικών δυναμιών μίξεως διά το σύστημα διθειάνθραξ - άκετόνη εις 35,17°C. Καμπύλη 1:  $\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln a_1$  ( $CS_2$ ). Καμπύλη 2:  $\mu_2 - \mu_2^0 = RT \ln a_2$ . Καμπύλη 3:  $x_1 RT \ln a_1 + x_2 RT \ln a_2$  (μίξεως).



Σχ. 4. Μερικαί και όλική πίεσις του συστήματος διθειάνθραξ - άκετόνη ως εξάρτησις της συγκεντρώσεως εις 35,17°C



Σχ. 5. Ένεργότητες του συστήματος διθειάνθραξ - άκετόνη ως εξάρτησις της συγκεντρώσεως εις 35,17°C. (Κατάστασις αναφοράς ανεξάρτητος του διαλύτου δι' άμφότερα τά συστατικά)



Σχ. 6. Συντελεσται ενεργότητος του συστήματος διθειάνθραξ - άκετόνη ως εξάρτησις της συγκεντρώσεως εις 35,17°C. (Κατάστασις αναφοράς ανεξάρτητος του διαλύτου δι' άμφότερα τά συστατικά)

Εις περίπτωσιν θετικῶν ἀποκλίσεων ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Raoult τόσοσ ὁ  $\gamma_1$  ὅσον καὶ ὁ  $\gamma_2$  εἶναι μεγαλύτεροι τῆς μονάδος. Δι' ἀρνητικὰς ἀποκλίσεις πρέπει τόσοσ ὁ  $\gamma_1$  ὅσον καὶ ὁ  $\gamma_2$  νὰ εἶναι μικρότεροι τῆς μονάδος. Ἀκριβῶσ τὸ ἀντίθετον ἰσχύει ὡσ πρὸσ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος  $\gamma_2'$ . Εἰσ τὰ Σχ. 3, 4, 5, 6 δίδεται τὸ χημικὸν δυναμικόν, αἱ μερικαὶ πίεσις, αἱ ἐνεργότητες  $a_1$  καὶ  $a_2$  καὶ οἱ συντελεσται  $\gamma_1$  καὶ  $\gamma_2$  εις 35,17°C, διὰ τὸ σύστημα διθειάνθραξ-άκετόνη (4).

### Ὄσμωτικὸς συντελεστὴς διαλύτου

Μεταξὺ τῶν ἰδιοτήτων τῶν ἰδανικῶν διαλυμάτων, ὡσ ἀπόρροια τοῦ ὀρισμοῦ των, συγκαταλέγονται αἱ ἀκόλουθοι:

α'. Δύο ἰδανικὰ διαλύματα μετὸν αὐτὸν διαλύτην ἀναμιγνύονται, ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν, χωρὶς θερικὸν ἀποτέλεσμα. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ μερικὴ μοριακὴ ἐνθαλπὶς τόσοσ τοῦ διαλύτου ὅσον καὶ τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως.

β'. Διὰ τὴν αὐτὴν ὡσ ἄνω περίπτωσιν ἡ ἀνάμιξις δὲν συνεπάγεται μεταβολὴν εἰς τὸν ὄγκον τοῦ διαλύματος ἐν σχέσει πρὸσ τὸν ἀρχικὸν των. Τοῦτέστιν ὁ μερικὸς μοριακὸς ὄγκος τῶν συστατικῶν εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς συνθέσεως τοῦ διαλύματος.

Μία κατηγορία διαλυμάτων, μεταξὺ τῶν ὁποίων ὑδατικὰ διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν εἰς συγκεντρώσεις μικρότερας ἀπὸ 0,1m, ἔχουν εἰς μεγάλην προσέγγισιν τὰς ὡσ ἄνω δύο ἰδιότητες, χωρὶς ὅμως νὰ ὑπακούουν εἰς τοὺς ἐκτεθέντας νόμους τῶν ἰδανικῶν διαλυμάτων. Οὕτω εἰς συγκεντρώσιν  $x_2 \sim 10^{-6}$ , δὲν ὑπακούουν εἰς τὸν νόμον τοῦ Henry. Τὰ διαλύματα ταῦτα καὶ διὰ περιοχὴν  $x_2$  μεταξὺ  $10^{-3} - 10^{-6}$  εἰς τὴν ὁποίαν ἔχουν τὰς ὡσ ἄνω δύο ἰδιότητες, ἀποκλίνουν ὅμως τοῦ νόμου τοῦ Henry, ἐκλήθησαν ὑπὸ τοῦ Guggenheim (5) ἡμι-ἰδανικὰ διαλύματα, ὑπὸ δὲ τοῦ Hildebrand (3) ἀθερμικὰ διαλύματα. Εἰσ τὰ

διαλύματα ταῦτα ὁ συντελεστής ἐνεργότητος  $\gamma_2'$  διαφέρει τῆς μονάδος κατὰ 1–15%, ἀναλόγως τῆς συγκεντρώσεως. Εἶναι σαφές ὅτι τοῦτο ἀποτελεῖ κριτήριον ὅτι δὲν πρόκειται περὶ ἰδανικῶν διαλυμάτων. Ἀντιθέτως καὶ διὰ τὴν αὐτὴν περιοχὴν συγκεντρώσεων, ὁ συντελεστής ἐνεργότητος  $\gamma_1$  διαφέρει τῆς μονάδος κατὰ  $1/10^3$ – $1/10^4$ , δίδων οὕτω τὴν ἐντύπωσιν ἰδανικοῦ διαλύματος. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ὁ συντελεστής ἐνεργότητος τοῦ διαλύτου δὲν ἀποτελεῖ ἀσφαλές κριτήριον, τῆς ἰδανικότητος τοῦ διαλύματος. Εἶναι διὰ τοῦτο προτιμώτερον νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς κριτήριον ἀπὸ πλευρᾶς διαλύτου, ὁ λεγόμενος ὠσμωτικὸς συντελεστής τοῦ διαλύτου  $g$ , εἰσαχθεὶς ὑπὸ τοῦ Bjerrum (6). Ὁ συντελεστής οὕτως ὀρίζεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + gRT \ln x_1 \quad \text{ὅπου } g = 1 \text{ διὰ } x_1 \rightarrow 1 \quad (46)$$

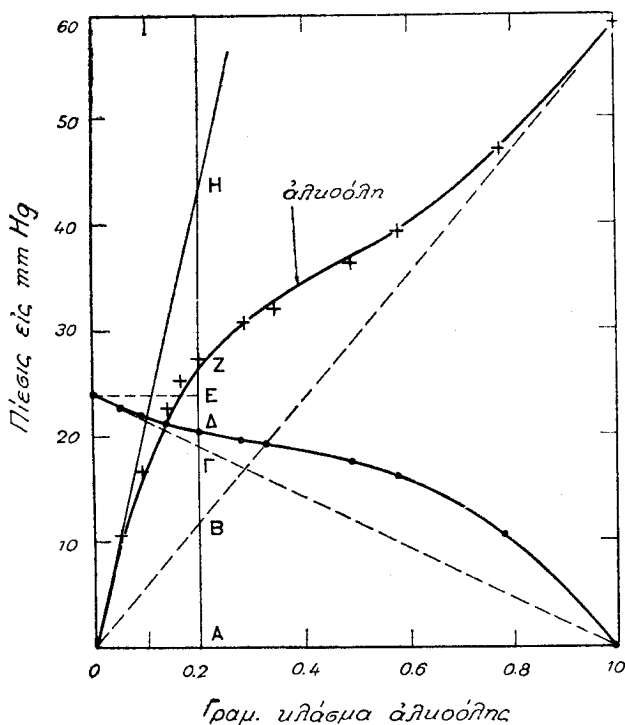
Ἐκ συνδυασμοῦ τῆς ἐξισώσεως 46 μὲ τὴν ἐξίσωσιν 41 προκύπτει:

$$\ln \gamma_1 = - (1-g) \ln x_1 \quad (47)$$

Εἰς τὸ Σχ. 7 παρίστανται αἱ μερικαὶ πιέσεις τοῦ συστήματος ὕδωρ-ἄλκοολη εἰς 25°C, ὡς ἐξάρτησις τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος τῆς ἄλκοολης. Ἐκ τῶν παρεχομένων στοιχείων οἱ διάφοροι συντελεσταὶ ἐνεργότητος καὶ ὁ ὠσμωτικὸς συντελεστής εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῶν. Οὕτω διὰ  $x_2 = 0,2$  ἔχομεν:

$$\gamma_2 = \frac{ZA}{BA} = 2,27 \quad \gamma_2' = \frac{ZA}{HA} = 0,60$$

$$\gamma_1 = \frac{\Delta A}{\Gamma A} = 1,074 \quad g = 1 + \frac{\ln 1,074}{\ln 0,80} = 1 - \frac{0,072}{0,223} = 0,68$$



Σχ. 7. Μερικαὶ πιέσεις τοῦ συστήματος ἄλκοολη-ὔδωρ εἰς 25°C. Δίδεται ὁ τρόπος ὑπολογισμοῦ τῶν τριῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος

Ἐκ τῶν παρεχομένων τιμῶν καθίσταται σαφές ὅτι τόσο ὁ συντελεστής  $\gamma_2'$  ὅσον καὶ ὁ  $g$  παρέχουν καλύτερον μέτρον τῶν ἀποκλίσεως τοῦ συστήματος τοῦτου παρὰ ὁ συντελεστής  $\gamma_1$ .

Διὰ τὴν περίπτωσιν μὴ ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων καὶ διὰ πολὺ ἀραιὰ διαλύματα ἰσχύει ἡ ἀκόλουθος ἀπλή ἐξάρτησις μεταξὺ  $\gamma_2'$  καὶ  $g$  (7):

$$-\ln \gamma_2' = 2(1-g) \quad (x_2 \ll 1) \quad (48)$$

### Πρακτικοὶ συντελεσταὶ ἐνεργότητος

Ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι εἰς ἀραιὰ διαλύματα ὑφίσταται εὐθύγραμμος ἐξάρτησις μεταξὺ γραμμομοριακοῦ κλάσματος καὶ συγκεντρώσεως  $m$  (κατὰ βάρους) ἢ  $c$  (κατ' ὄγκον) ὁ νόμος τοῦ Henry δύναται νὰ γραφῆ:

$$P_2 = k_2 \quad x_2 = k_m \quad m = k_c c \quad (48a)$$

Οὕτω εἶναι δυνατόν, νὰ ὀρισθῆ ἡ ἐνεργότης

$$a_m = \frac{P_2}{k_m} \quad \text{καὶ} \quad a_c = \frac{P_2}{k_c}$$

κατ' ἀναλογίαν ἔχομεν

$$\gamma_m = \frac{a_m}{m} \quad \text{καὶ} \quad \gamma_c = \frac{a_c}{c}$$

Ἀμφότεροι οἱ συντελεσταὶ  $\gamma_m$  καὶ  $\gamma_c$  τείνουν πρὸς τὴν μονάδα ὅταν ἀντιστοίχως αἱ  $m$  καὶ  $c$  τείνουν πρὸς τὸ μηδέν. Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις ἡ κατάστασις ἀναφορᾶς εἶναι ἡ ὑποθετικὴ κατάσταση, τὴν ὁποίαν θὰ εἶχε τὸ διάλυμα ἐάν συμπεριφερότο ἰδανικῶς καὶ διὰ  $m = 1$  ἢ  $c = 1$ . Εἶναι δηλαδὴ τὸ σημεῖον εἰς τὸ ὁποῖον ἡ εὐθεῖα προέκτασις τοῦ νόμου Henry τέμνει τὴν τεταγμένην εἰς  $m = 1$  ἢ  $c = 1$ .

Οἱ συντελεσταὶ  $\gamma_m$  καὶ  $\gamma_c$  ὀνομάζονται συνήθως πρακτικοὶ συντελεσταὶ ἐνεργότητος. Ἰδιαιτέρως συχνὰ χρησιμοποιεῖται ὁ συντελεστής  $\gamma_m$  εἰς διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν.

Εἶναι ἐκ τῶν ἤδη ἐκτεθέντων προφανές ὅτι χρειάζεται ἰδιαιτέρα προσοχὴ εἰς τὴν χρησιμοποίησιν τῶν διαφόρων συντελεστῶν ἐνεργότητος. Ἡ σύγχυσις εἰς τὴν χρησιμοποίησιν τῶν ἀποφεύγεται ἐάν σαφῶς καθορίζεται τὸ εἶδος τοῦ χρησιμοποιημένου συντελεστοῦ ἐνεργότητος. Ἄν καὶ οἱ πρακτικοὶ συντελεσταὶ ἐνεργότητος ἔχουν χρησιμοποιηθῆ εὐρύτατα, δὲν θὰ γίνη εἰς τὰ ἐπόμενα χρησιμοποίησις τούτων πρὸς ἀποφυγὴν συγχύσεως.

### Ἐξισώσεις τῶν Gibbs-Duhem καὶ Duhem-Margules

Διὰ τὴν θερμοδυναμικὴν περιγραφὴν μιᾶς φάσεως δυνάμεθα νὰ ἐκλέξωμεν οἰαδήποτε κατάλληλον σειρὰν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν μεταξὺ τῶν θερμοδυναμικῶν μεταβλητῶν. Οὕτω διὰ τὰς ἐντατικὰς ιδιότητες δυνατόν νὰ ἐπιλεγῆ ἡ σειρά  $T, P, x_1, x_2, \dots$ . Εἶναι ὁμως ἕξ ἴσου δυνατόν, καὶ πολλάκις τοῦτο εἶναι σκοπιμώτερον, νὰ ἐπιλεγῆ ἡ σειρά  $T, P, \mu_1, \mu_2, \dots$ . Ἄλλὰ διὰ τὴν προκειμένην περίπτωσιν ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀναγκαίων ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν εἶναι  $c + 1$ . Εἶναι ἐπομένως προφανές ὅτι μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν  $\mu_1, \mu_2, \dots$ , δηλ. τῶν χημικῶν δυναμικῶν,



πρέπει να υπάρχει δεσμευτική εξίσωση, ανάλογος προς την δεσμευτικήν εξίσ. 18 μεταξύ των γραμμοριακών κλασμάτων. Η εξίσωση, αυτή διατυπωθείσα το πρώτον υπό του Gibbs, έχει την μορφήν

$$\sum x \, d\mu_i = 0 \text{ σταθ. } P, T \quad (49)$$

Προκειμένου περι δύο συστατικών ή εξίσ. 49 γράφεται

$$x_1 \, d\mu_1 + x_2 \, d\mu_2 = 0 \quad (50)$$

Λαμβανομένων υπ' ὄψιν των εξίσ. 26, 31, 41, 42, κ.λ.π., ή εξίσ. 50 δύναται να γραφή και υπό τὰς ακόλουθους μορφάς :

$$x_1 \, d \ln P_1 + x_2 \, d \ln P_2 = 0 \quad (51)$$

$$x_1 \, d \ln a_1 + x_2 \, d \ln a_2 = 0 \text{ σταθ. } P, T \quad (52)$$

$$x_1 \, d \ln \gamma_1 + x_2 \, d \ln \gamma_2 = 0 \text{ σταθ. } P, T \quad (53)$$

$$x_1 \, d \ln \gamma_1 + x_2 \, d \ln \gamma_2' = 0 \quad (54)$$

Ἄπασαι αἱ ὡς ἄνω εξισώσεις δύναται να γραφοῦν και υπό την ακόλουθον μορφήν, διδομένην μόνον διὰ την περίπτωσιν τῆς εξίσ. 53

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{d x_2} = x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{d x_2} \quad (55)$$

Αἱ εξισώσεις με μεταβλητήν την P εἶναι γνωσταὶ ὡς εξισώσεις των Duhem-Margules, αἱ δὲ ὑπόλοιποι ὡς εξισώσεις των Gibbs-Duhem.

Ἐξισώσεις τῆς μορφῆς τῆς εξίσ. 55 δύναται να χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὸν θερμοδυναμικὸν ἔλεγχον πειραματικῶν δεδομένων. Βάσει τούτων ἐκ τῆς κλίσεως των καμπυλῶν, π.χ.  $\ln \gamma_1 - x_2$ , εἶναι δυνατὸν να ὑπολογισθῆ ἡ κλίσις τῆς ἀντιστοίχου καμπύλης, π.χ.  $\ln \gamma_2 - x_2$ .

Ἐτερον σημαντικὸν πρακτικὸν ἀποτέλεσμα των ὡς ἄνω εξισώσεων εἶναι ὅτι εἶναι δυνατὸς ὁ ὑπολογισμὸς μιᾶς ιδιότητος (μ, a, γ, P) ἐνὸς συστατικοῦ εἰς δεδομένην συγκέντρωσιν, ἐὰν εἶναι γνωστὴ ἡ ἀντίστοιχος ιδιότης τοῦ ἑτέρου συστατικοῦ μέχρι τῆς θεωρουμένης συγκεντρώσεως, ὡς ἐξάρτησις τῆς συγκεντρώσεως. Οὕτω δι' ὀλοκληρώσεως τῆς εξισώσεως 53 ἔχομεν :

$$\int_{x_2=1}^{x_2} d \ln \gamma_2 = - \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_2 \quad (56)$$

καὶ δεδομένου ὅτι  $\gamma_2 = 1$  διὰ  $x_2 \rightarrow 1$  ἔχομεν :

$$\ln \gamma_2 = - \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1 \quad (57)$$

Τὸ ὀλοκλήρωμα τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς εἶναι δυνατόν να ὑπολογισθῆ γραφικῶς ἐκ τοῦ διαγράμματος  $\frac{x_1}{x_2} \ln \gamma_1$  ἐφ' ὅσον εἶναι γνωσταὶ αἱ τιμαὶ τοῦ  $\gamma_1$  μέχρις τῆς συγκεντρώσεως  $x_1$ .

Πρέπει να σημειωθῆ ὅτι κατὰ την ὀλοκλήρωσιν τῆς ἀναλόγου εξίσ. 54 πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ  $\gamma_2'$ , πρέπει να ληφθῆ υπ' ὄψιν ὅτι  $\gamma_2' = 1$  διὰ  $x_2 \rightarrow 0$  καὶ ἐπομένως διὰ  $x_2 = 1$   $\gamma_2' = \frac{P_2^0}{k_2}$  (εξίσ. 44β). Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὸ ὀλοκλήρωμα τῆς εξισώσεως 57 δίδει ὄχι τὸν  $\ln \gamma_2'$  ἀλλὰ τὸν  $\ln \gamma_2' - \ln \frac{P_2^0}{k_2}$

Προκύπτει ἐπομένως πάλιν ὅτι  $\frac{\gamma_2'}{\gamma_2} = \frac{P_2^0}{k_2}$  (βλ. εξίσ. 45)

### Πειραματικαὶ μέθοδοι προσδιορισμοῦ των συντελεστῶν

Μετρήσεις τῆς ὀλικῆς πιέσεως καὶ τῆς συνθέσεως τῆς ὑπὲρ τὸ διάλυμα ἀερίου φάσεως παρέχουν τὰ ἀπαραίτητα δεδομένα διὰ τὸν ὑπολογισμὸν των διαφόρων συντελεστῶν ἐνεργότητος. Οὕτω ἐὰν διὰ  $y_1$  καὶ  $y_2$  παραστήσωμεν τὰ γραμμοριακὰ κλάσματα τῆς ἀερίου φάσεως καὶ Pτ τὴν ὀλικὴν πίεσιν ἔχομεν

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{a_1}{x_1} = \frac{p_1}{x_1 p_1^0} = \frac{y_1 P_T}{x_1 P_2^0} \\ \gamma_2 &= \frac{a_2 x_2}{x_2} = \frac{P_2}{x_2 P_2^0} = \frac{y_2 P_T}{x_2 P_2^0} \\ \gamma_2' &= \frac{a_2'}{x_2} = \frac{P_2}{x_2 k_2} = \frac{y_2 P_T}{x_2 k_2} \end{aligned} \quad (58)$$

Ἰδιαιτέρως ἀπλάϊ καθίστανται αἱ ἄνω εξισώσεις εἰς τὴν ἀζεοτροπικὴν σύνθεσιν διαλύματος εἰς τὴν ὁποίαν ἔχομεν  $x_1 = y_1$  καὶ  $x_2 = y_2$ , ἐπομένως

$$\gamma_1 = \frac{P_T}{P_1^0}, \quad \gamma_2 = \frac{P_T}{P_2^0}, \quad \gamma_2' = \frac{P_T}{k_2} \quad (59)$$

Αἱ εξισώσεις αὗται εὐρίσκουν ἰδιαιτέραν ἐφαρμογὴν εἰς τὸν προσδιορισμὸν των ἐμπειρικῶν σταθερῶν των εξισώσεων των διδομένων εἰς τὸ τέλος τοῦ παρόντος.

Προκειμένου περι διαλυμάτων εἰς τὰ ὁποῖα μόνον ὁ διαλύτης εἶναι πτητικὸς, ἢ ὅταν κατὰ τὴν κρυστάλλωσιν τοῦ διαλύτου τὸ ἕτερον των συστατικῶν παραμένει εἰς τὸ διάλυμα, ὁ συντελεστῆς ἐνεργότητος  $\gamma_1$  καὶ ὁ ὠσμωτικὸς συντελεστῆς  $g$  τοῦ διαλύτου δύναται να ὑπολογισθοῦν ἐκ μετρήσεων των σημείων ζέσεως καὶ πήξεως τοῦ διαλύματος καὶ ἐφαρμογῆς τῆς εξισώσεως :

$$\begin{aligned} \ln x_1 + \ln \gamma_1 = \ln a_1 = g \ln x_1 = - \frac{\Delta H^0}{RT_0^2} \Delta T - \\ - \frac{(\Delta T)^2}{RT_0^2} \left[ \frac{\Delta H^0}{T_0} - \frac{\Delta C_p}{2} \right] \end{aligned} \quad (60)$$

Εἰς ταύτην  $\Delta H^0$  θερμότης εξατμίσεως ἢ τήξεως,  $T_0$  σημεῖον ζέσεως ἢ πήξεως διαλύτου,  $\Delta T$  ἀνύψωσις σημείου ζέσεως ἢ ταπεινωσις σημείου πήξεως καὶ  $\Delta C_p$  διαφορά θερμοχωρητικότητος μεταξύ των ἐν ἰσορροπία φάσεων. Εἰς περίπτωσιν ἀραιῶν διαλυμάτων, δεδομένου ὅτι  $\frac{(\Delta T)^2}{T_0^2}$  εἶναι πολὺ μικρὸν, ὁ τελευταῖος ὅρος εἰς τὴν ὡς ἄνω εξίσωσιν δύναται να διαγραφῆ.

Εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν ὑπάρχουν δεδομένα ὠσμωτικῆς πιέσεως δύναται να ἐφαρμοσθῆ ἡ εξίσωσις :

$$\ln x_1 + \ln \gamma_1 = \ln a_1 = g \ln x_1 = - \frac{PV}{RT} \left( 1 - \frac{1}{2} \beta \Pi \right) \quad (61)$$

Διὰ μικρὰς ὠσμωτικὰς πιέσεις (ἀραιὰ σχετικῶς διαλύματα), δεδομένου ὅτι ὁ συντελεστῆς συμπίεσις  $\beta$  εἰς συμπεπυκνωμέναις φάσει εἶναι μι-

κρός, δύναται νὰ διαγραφῆ ὁ ὅρος ὁ περιέχων τὸν συντελεστὴν τοῦτον.

Ὁ συντελεστὴς  $\gamma'$ , εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῆ ἐκ μετρήσεων διαλυτότητος ἢ κατανομῆς εἰς δύο μὴ μίξιμους διαλύτας 1 καὶ 3. Ἐκ τῶν ἐξισώσεων 35, 36, 40 προκύπτει

$$\frac{\gamma'_{21}}{\gamma'_{23}} = \frac{x_{23} k_{23}}{x_{21} k_{21}} \quad (62)$$

Εἶναι φανερόν ὅτι, ἂν εἶναι γνωστοὶ οἱ συντελεσταὶ Henry τῆς οὐσίας 2 εἰς τοὺς διαλύτας 1 καὶ 3, διὰ μετρήσεως τῆς συγκεντρώσεως τῆς οὐσίας εἰς τὰς δύο φάσεις ὑπολογίζεται ὁ λόγος τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος. Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ὁ εἰς συντελεστὴς εἶναι γνωστὸς ὡς ἐξάρτησις τῆς συγκεντρώσεως, δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ἡ ἀπόλυτος τιμὴ τοῦ ἐτέρου.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ συντελεστοῦ  $\gamma_2$  δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὰς ἐξισώσεις 30, 37 καὶ 38 διὰ συνδυασμοῦ τῶν ὁποίων ἔχομεν :

$$\frac{\gamma_{21}}{\gamma_{23}} = \frac{x_{23}}{x_{21}} \quad (63)$$

Οὕτω οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος εἰς τὰς δύο φάσεις εὐρίσκονται εἰς ἀντίστροφον σχέσιν πρὸς τὰς συγκεντρώσεις τῆς οὐσίας εἰς τὰς φάσεις ταύτας.

Εἰς περιπτώσεις ἠλεκτρολυτῶν ὁ συντελεστὴς  $\gamma_2'$  ὑπολογίζεται ἐκ μετρήσεων Η.Ε.Δ. γαλβανικῶν στοιχείων. Γενικῶς ἐφ' ὅσον ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ ἑνὸς τῶν συστατικῶν εἶναι γνωστὸς μέχρι δεδομένης συγκεντρώσεως, ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ ἐτέρου εἰς τὴν συγκέντρωσιν ταύτην ὑπολογίζεται τῇ βοθητῇ τῆς ἐξισώσεως 57.

### Ἐξάρτησις τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν

Οἱ προηγούμενοι προσδιορισμοὶ προϋποθέτουν σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν. Ἰδιαίτερος οἱ κρυσκοπικοὶ καὶ ζεοσκοπικοὶ προσδιορισμοὶ παρέχουν τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος τοῦ διαλύτου ἢ τὸν ὠσμωτικὸν συντελεστὴν τούτου εἰς τὸ σημεῖον πήξεως καὶ ζέσεως τοῦ διαλύτου. Ἡ ἐξίσωσις ἢ παρέχουσα τὸν θερμικὸν συντελεστὴν τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν εἶναι :

$$\frac{d \ln f_1}{dT} = - \frac{H_1 - H_1^0}{RT^2} \quad (64)$$

Ἡ ποσότης  $H_1 - H_1^0$  παριστᾷ τὴν θερμότητα ἢ ὁποία δέον νὰ ἀπορροφηθῆ διὰ νὰ μὴ μεταβληθῆ ἡ θερμοκρασία κατὰ τὴν προσθήκην ἑνὸς γραμμομορίου ἐκ τοῦ καθαροῦ διαλύτου εἰς μεγάλην ποσότητα διαλύματος. Παριστᾷ δηλαδὴ τὴν μερικὴν μοριακὴν θερμότητα μίξεως τοῦ συστατικοῦ 1. Ἐνάλογος ὁρισμὸς ἐφαρμόζεται καὶ διὰ τὸ συστατικὸν 2. Ἡ ὁλοκλήρωσις τῆς σχέσεως ταύτης δίδει τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος εἰς τινὰ θερμοκρασίαν ἕαν εἶναι οὗτος γνωστὸς εἰς ἕτεραν τοιαύτην.

Ἡ ἐπίδρασις τῆς πίεσεως ἐπὶ τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος εἶναι γενικῶς ἀσήμαντος. Πάντως ἐφ' ὅσον ἀπαιτεῖται μεγάλη ἀκρίβεια δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, ἡ ἐξίσωσις

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dP} = \frac{v_1 - v_1^0}{RT} \quad (65)$$

εἰς τὴν ὁποίαν  $v_1 - v_1^0$  παριστᾷ τὸν μερικὸν μοριακὸν ὄγκον μίξεως τοῦ συστατικοῦ 1.

Εἰς ἡμι-ιδανικὰ ἢ ἀθερμικὰ διαλύματα εἰς τὰ ὁποῖα, ὡς ἐλέχθη,  $\Delta H = 0$  καὶ  $\Delta v = 0$ , ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως.

### Ἡμιεμπειρικὰ ἐξισώσεις συντελεστῶν ἐνεργότητος

Ἐπιτυχῆς ἀντιμετώπισις τοῦ προβλήματος τῶν διαλυμάτων ἀπὸ θεωρητικῆς πλευρᾶς ἐγένετο κυρίως ὑπὸ τοῦ van Laar (8) διὰ τῆς διατυπώσεως ἐξισώσεως στηριζομένη ἐπὶ τῆς θεωρίας van der Waals καὶ παρεχούσης τὴν τάσιν ἀτμῶν τῶν συστατικῶν διαλύματος. Ἐκτοτε ἡ θεωρία τῶν διαλυμάτων ἐξελίχθη ραγδαίως παρέχουσα πλείστας θεωρητικὰς ἐξισώσεις χρησίμους διὰ τὴν συσχέτισιν τῶν θερμοδυναμικῶν ἰδιοτήτων τῶν διαλυμάτων. Πλήρη θεωρητικὴν ἀνασκόπησιν τῶν διατυπώσεων θεωριῶν ὡς καὶ πλήρη βιβλιογραφικὴν ἐνημέρωσιν δίδει ὁ Hildebrand (3). Ἀπὸ πλευρᾶς πρακτικῶν ἐφαρμογῶν παραπέμπομεν εἰς τὸν Treybal (9).

Ἐνταῦθα δίδομεν ὑπὸ ἡμιεμπειρικὴν μορφήν τὰς ἀπλουστεράς ἐκ τῶν ἐξισώσεων τῶν ἀφορωσῶν εἰς τοὺς συντελεστὰς ἐνεργότητος.

$$\log \gamma_1 = \frac{A}{\left[1 + \frac{Ax_1}{Bx_2}\right]^2} \quad \text{καὶ} \quad \log \gamma_2 = \frac{B}{\left[1 + \frac{Bx_2}{Ax_1}\right]^2} \quad (66)$$

Αἱ A καὶ B εἶναι σταθεραὶ ἐξαρτώμεναι ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Αἱ ἐξισώσεις 66 δύναται νὰ γραφοῦν καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$A = \log \gamma_1 \left[1 + \frac{x_2 \log \gamma_2}{x_1 \log \gamma_1}\right]^2$$

$$B = \log \gamma_2 \left[1 + \frac{x_1 \log \gamma_1}{x_2 \log \gamma_2}\right]^2 \quad (67)$$

Ἡ χρησιμότης τῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων εἶναι προφανῆς. Ἀπὸ τὴν γνώσιν τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος εἰς τινὰ σύνθεσιν τοῦ διαλύματος δύναται, βάσει τῶν ἐξισώσεων 67, νὰ ὑπολογισθοῦν διὰ τινὰ θερμοκρασίαν αἱ σταθεραὶ A καὶ B καὶ ἐπομένως νὰ ἐφαρμοσθοῦν αἱ ἐξισώσεις 66. Ἰδιαίτερος ἀπλήθης μέθοδος προσδιορισμοῦ τῶν σταθερῶν A καὶ B εἶναι ἡ μέτρησις τῆς ὀλικῆς πίεσεως εἰς ἀζεοτροπικὴν σύνθεσιν ὅτε οἱ συντελεσταὶ  $\gamma_1$  καὶ  $\gamma_2$  προσδιορίζονται ταυτοχρόνως διὰ τῶν ἐξισώσεων 59.

Εἰς περιπτώσεις καθ' ἃς  $A = B$ , αἱ ἐξισώσεις 66 ἀπλοποιοῦνται εἰς τὰς :

$$\log \gamma_1 = Ax_2^2 \quad \text{καὶ} \quad \log \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (68)$$

Διαλύματα ὑπακούοντα εἰς τὰς τελευταίας ταύτας σχέσεις ὀνομάζονται *δμαλά* διαλύματα (Regular solutions) (47).

Εἰς περιπτώσιν ἀθερμικῶν διαλυμάτων, τῶν ὁποίων τὰ συστατικὰ διαφέρουν σημαντικῶς ὡς πρὸς τὸ μέγεθος τῶν μορίων των, αἱ ἀποκλίσεις τούτων ἐκ τῶν ἰδανικῶν διαλυμάτων δύναται νὰ ἀποδοθοῦν, κατὰ κύριον λόγον, εἰς τὸ διάφορον μέγεθος τῶν μορίων των.

Ὑπὸ τὰς προϋποθέσεις ταύτας αἱ ἰδιότητες τῶν

διαλυμάτων τούτων δύνανται να περιγραφούν, τουλάχιστον ήμισοποσοτικῶς, διὰ σχετικῶς ἀπλῶν ἐξισώσεων, εἰς τὰς ὁποίας μόνη νέα παράμετρος θὰ εἶναι ὁ λόγος τῶν ὄγκων τῶν μορίων τῶν συστατικῶν. Παριστῶντες διὰ  $r$  τὸν λόγον τοῦ ὄγκου τοῦ μορίου τοῦ συστατικοῦ 2 πρὸς τὸν ὄγκον τοῦ μορίου τοῦ συστατικοῦ 1, οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος δίδονται διὰ τῶν ἐξισώσεων:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{1}{1 + (r-1)x_2} + 1 - \frac{1}{1 + (r-1)x_2} \quad (69)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{r}{1 + (r-1)x_2} + 1 - \frac{r}{1 + (r-1)x_2}$$

Ἡ τελευταία μέθοδος εὐρίσκει ἐφαρμογὴν εἰς περιπτώσεις διαλυμάτων φυσικῶν καὶ συνθετικῶν πολυμερῶν εἰς ὠρισμένους ὀργανικοὺς διαλύτες (10).

#### S U M M A R Y

#### *Activities and Activity Coefficients of Liquid Solutions*

By TH. YANNAKOPOULOS

The basic laws of ideal and real liquid solutions are summarized. Attention is paid to the definition of the various activity coefficients with some emphasis on the so called rational coefficients. The methods of their determination are briefly discussed and some relations between them and the osmotic coefficient of the solvent are given.

Finally, some analytical expressions that lend to the correlation of the activity coefficient of a two-component system are given, being considered for the purpose of this paper as empirical equations.

(Laboratory of Physical Chemistry, University of Athens, Athens, Greece).

#### B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Lewis G. N.: *Z. Physic Chem.* **38**, 205, (1901).
2. Lewis and Randall: «*Thermodynamics, etc.*» *Mc Graw-Hill Book Company, New York*, 1923.
3. Hildebrand, J. H. and Scott, L. R.: «*The Solubility of Nonelectrolytes*», 3d ed., *Reinhold Publishing Corporation, New York*, 1950.
4. Zawidzki, v. J.: *Z. Physik. Chem.* **85**, 129 (1900).
5. Guggenheim, A. E.: «*Modern Thermodynamics. etc.*» *Methuen and Co. Ltd., London*, 1933.
6. Bjierrum, Z.: *Elektrochem* **24**, 325 (1918).
7. Guggenheim, A. E.: «*Thermodynamics*», *North-Holland Publishing Company, Amsterdam*, 1950.
8. van Laar, J. J.: *Z. Physik. Chem.* **72**, 723 (1910) καὶ **185**, 35 (1929).
9. Treybal, E. R.: «*Liquid Extraction*». *McGraw-Hill Book Company, Ink, New York*, 1951.
10. Flory, J. P.: *J. Chem. Phys.* **9**, 660 (1941) καὶ **10**, 51 (1942).

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν).

(Εἰσήχθη τῇ 10ῃ Ἀπριλίου 1958)