

$$y_2 = \frac{P_2^0 x_2}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0) x_2} \quad (10.18.13)$$

Ἐὰν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1) χρησιμοποιηθῇ διὰ τὰ συστατικά 2, ..., c ἡ ἐξίσωσις (10.7.10), ἀντὶ τῆς (10.7.3), ἔχομεν:

$$\mu_i^+(T) + RT \ln f_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(\gamma_i^* x_i) \quad (i = 2, \dots, c) \quad (10.18.14)$$

$$\text{εἴτε:} \quad f_i = \gamma_i^* x_i \exp \left[\frac{\mu_i^* - \mu_i^+}{RT} \right] \quad (10.18.15)$$

Θέτοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (15):

$$\exp \frac{(\mu_i^* - \mu_i^+)}{RT} = k_i(P, T) \quad (10.18.16)$$

λαμβάνομεν:

$$f_i = k_i \gamma_i^* x_i = k_i a_i^* \quad (10.18.17)$$

Ἐὰν ἡ ἀέριος φάσις θεωρηθῇ ὡς ἰδανικὴ, δηλαδὴ ἐὰν $f_i = P_i = P y_i$, ἡ ἐξίσωσις (17) γράφεται:

$$P_i = P y_i = k_i \gamma_i^* x_i = k_i a_i^* \quad (10.18.18)$$

Ἐὰν, πρὸς τούτους, καὶ τὸ διάλυμα θεωρηθῇ ὡς ἰδανικὸν ἀραιὸν καὶ συνεπῶς τεθῇ $\gamma_i^* = 1$, ἡ ἐξίσωσις (18) γράφεται:

$$P_i = P y_i = k_i x_i \quad (i = 2, \dots, c) \quad (10.18.19)$$

Ἡ ἐξίσωσις (19) ἀποτελεῖ τὴν ἔκφρασιν τοῦ νόμου τοῦ Henry.

Διὰ τὸν διαλύτην ἐξακολουθοῦν καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν νὰ ἰσχύουν αἱ ἐξισώσεις (5-7). Εἰδικώτερον διὰ διάλυμα ἐκ δύο συστατικῶν:

$$\alpha_1 = \gamma_1 x_1 = \frac{P_1}{P_1^0} = \frac{P(1 - y_2)}{P_1^0} \quad (10.18.20)$$

$$\alpha_2 = \gamma_2 x_2 = \frac{P_2}{P_2^0} = \frac{P y_2}{P_2^0} \quad (10.18.21)$$

$$P_1 = P_1^0 (1 - x_2) \quad (10.18.22)$$

$$P_2 = P_2^0 x_2 \quad (10.18.23)$$

$$a_2^* = \gamma_2^* x_2 = \frac{P_2}{k_2} = \frac{P_{V_2}}{k_2} \quad (\text{ἀέριος φάσις ιδανική}) \quad (10.18.24)$$

Κατὰ τρόπον ἀκριβῶς ὅμοιον πρὸς τὸν περιγραφέντα εἰς τὴν παράγραφον (6) δύναται νὰ δειχθῇ ὅτι, διὰ τὴν περιοχὴν εἰς τὴν ὁποίαν ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις (10.6.3) διὰ τὰ συστατικά 2, ..., c, ἰσχύει διὰ τὸν διαλύτην ἡ ἐξίσωσις (10.6.2), ἢ ἄλλως διὰ τὴν περιοχὴν, εἰς τὴν ὁποίαν διὰ τὰ ἐν διαλύσει συστατικά ἰσχύει ὁ νόμος τοῦ Henry, ἰσχύει διὰ τὸν διαλύτην ὁ νόμος τοῦ Raoult.

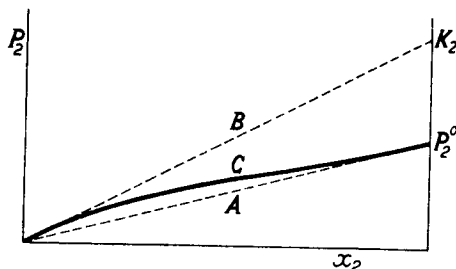
Οὕτως ἔχομεν :

$$P_1 = P_1^0(1 - x_2) \quad \left. \vphantom{P_1} \right\} \quad (\text{ἀέριος φάσις ἰδα-} \quad (10.18.25)$$

$$P_2 = k_2 x_2 \quad \left. \vphantom{P_2} \right\} \quad (\text{νική, } x_1 \rightarrow 1) \quad (10.18.26)$$

Ἡ ἐξίσωσις (25) δύναται νὰ γραφῇ καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} \quad (x_1 \rightarrow 1) \quad (10.18.27)$$



Σχῆμα 10.18.2. Οἱ νόμοι Raoult καὶ Henry ὡς ὀριακοὶ νόμοι.

ὡς ἀνεξάρτητος μεταβλητὴ δύναται νὰ ληφθῇ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα ἑνὸς τῶν συστατικῶν εἰς τὴν ὑγρὰν ἢ τὴν ἀέριον φάσιν. Κατὰ συνέπειαν θὰ διερευνηθῇ ἡ ἐξάρτησις τῆς θερμοκρασίας ἰσορροπίας, δηλαδὴ τῆς θερμοκρασίας ζέσεως τοῦ διαλύματος, ἀπὸ τὴν σύνθεσιν αὐτοῦ. Θὰ θεωρήσωμεν πρὸς τούτοις τὴν ἀέριον φάσιν ὡς ἰδανικὴν.

Εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις (1). Οὕτω, διὰ τὸ συστατικόν 2, ἔχομεν :

$$\mu_2^G = \mu_2^L \quad (10.18.28)$$

Ἐντεῦθεν, χρησιμοποιοῦντες τὴν ἐξίσωσιν (10.3.30), τροποποιουμένην κατάλληλως, καὶ τὴν (10.7.3), λαμβάνομεν :

$$\mu_2^{0G}(P, T) + RT \ln \nu_2 = \mu_2^{0L}(P, T) + RT \ln(\gamma_2 x_2) \quad (10.18.29)$$

Εἰς τὸ σχῆμα (2) παρίστανται αἱ γραμμαὶ Raoult (A) καὶ Henry (B), ὡς ὀριακοὶ νόμοι πραγματικῶν διαλυμάτων (C).

β) Ἴσοβαρῆς ἰσορροπία. Ἀνύψωσις σημείου ζέσεως. Εἰς τὴν περίπτωσηιν αὐτὴν ἡ ὀλικὴ πίεσις ὑπερῶν τοῦ διαλύματος θὰ θεωρηθῇ σταθερά. Ἐπομένως ἐὰν τὸ σύστημα ἀποτελεῖται ἐκ δύο συστατικῶν,

Διαιροῦντες τὴν τελευταίαν ἐξίσωσιν διὰ RT καὶ λαμβάνοντες τὸ διαφορικὸν αὐτῆς ἔχομεν :

$$d \ln \frac{y_2}{\gamma_2 x_2} = d \left[\frac{\mu_2^{0G} - \mu_2^{0L}}{RT} \right] \quad (10.18.30)$$

Ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἡ ἐξίσωσις (30) δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$d \ln \frac{y_2}{\gamma_2 x_2} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_2^{0L} - \mu_2^{0G}}{RT} \right) \right]_P dT = \frac{\Delta h_{2c}^0}{RT^2} dT \quad (10.18.31)$$

λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἐξισώσεως (9.5.9). Ἡ $\Delta h_{2c}^0 = h_2^{0G} - h_2^{0L}$ εἶναι ἡ θερμότης ἐξατμίσεως τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ 2. Ὁλοκληρώνοντες τὴν ἐξίσωσιν (31) μεταξὺ T_2^0 , τῆς θερμοκρασίας ζέσεως τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ 2 διὰ δεδομένην σταθερὰν πίεσιν (συνήθως μιᾶς ἀτμοσφαιρας), καὶ T_2 , λαμβάνοντες πρὸς τούτοις ὑπ' ὄψιν ὅτι εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_2^0 εἶναι $y_2 = x_2 = \gamma_2 = 1$, ἔχομεν :

$$\ln \frac{y_2}{\gamma_2 x_2} = \int_{T_2^0}^T \frac{\Delta h_{2c}^0}{RT^2} dT \quad (10.18.32)$$

Κατ' ἀκριβῶς ἀνάλογον τρόπον προκύπτει διὰ τὸ συστατικὸν 1 ἡ ἐξίσωσις :

$$\ln \frac{1 - y_2}{\gamma_1 (1 - x_2)} = \int_{T_1^0}^T \frac{\Delta h_{1c}^0}{RT^2} dT \quad (10.18.33)$$

Ὁλοκληρώνοντες τὰς ἐξισώσεις (32) καὶ (33) μετὰ τὴν παραδοχὴν ὅτι ἡ θερμότης ἐξατμίσεως εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας καὶ συμβολίζοντες τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ὀλοκληρώσεως διὰ λ_2 καὶ $-\lambda_1$ ἀντιστοίχως, δηλαδὴ γράφοντες :

$$\lambda_2 = \frac{\Delta h_{2c}^0}{R} \left(\frac{1}{T_2^0} - \frac{1}{T} \right), \quad \lambda_1 = \frac{\Delta h_{1c}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right) \quad (10.18.34)$$

λαμβάνομεν ἐκ τῶν ἐξισώσεων (32) καὶ (33) τὰς ἐξισώσεις :

$$y_2 = \frac{e^{\lambda_1 \gamma_2} - \gamma_1 \gamma_2}{e^{\lambda_1 \gamma_2} - e^{-\lambda_2 \gamma_1}} \quad (10.18.35)$$

$$x_2 = \frac{e^{\lambda_1} - \gamma_1}{e^{\lambda_1 + \lambda_2} \gamma_2 - \gamma_1} \quad (10.18.36)$$

Ἐάν, πρὸς τούτοις, καὶ τὸ διάλυμα θεωρηθῇ ὡς ἰδανικόν, αἱ ἐξισώσεις (35) καὶ (36) ἀνάγονται εἰς τὰς :

$$y_2 = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1} - e^{-\lambda_2}} \quad (10.18.37)$$

$$x_2 = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1 + \lambda_2} - 1} \quad (10.18.38)$$

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι διὰ τὴν κατασκευὴν τῶν ἀντιστοιχῶν διαγραμμάτων $y_2 = f(T)$ καὶ $x_2 = \varphi(T)$, πρέπει νὰ γνωρίζωμεν τὴν ἐξάρτησιν τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος ἀπὸ τὴν σύνθεσιν καὶ τὴν θερμοκρασίαν. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀπλῶν διαλυμάτων ἡ ἐξάρτησις τούτων ἀπὸ τὴν σύνθεσιν δίδεται ἀπὸ τὰς ἐξισώσεις (10.15.5-6).

Θεωρήσωμεν τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν διαλύματος, εἰς τὸ ὁποῖον τὰ ἐν διαλύσει συστατικὰ (ἐν ἡ περισσότερα) ἔχουν ἀμελητέαν τάσιν ἀτμῶν. Δεδομένου ὅτι $y_2 \simeq 0$ (ἢ $\sum_2^c y_i = 0$), ἡ ἐξίσωσις (33) γράφεται :

$$\ln(\gamma_1 x_1) = - \int_{T_1^0}^T \frac{\Delta h_{1c}^0 dT}{RT^2} = \frac{\Delta h_{1c}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right) \quad (10.18.39)$$

ἐάν θεωρηθῇ ἡ θερμότης ἐξατμίσεως ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας ἢ ληφθῇ ἡ μέση τιμὴ τῆς μεταξὺ τῶν θερμοκρασιῶν T_1^0 καὶ T .

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (10.8.3) καὶ (10.8.12) ἔχομεν :

$$\ln(\gamma_1 x_1) = - \phi \sum_2^c \frac{M_1}{1000} m_i \quad (10.18.40)$$

ἔπου ϕ ὁ πρακτικὸς ὠσμωτικὸς συντελεστὴς τοῦ διαλύτου. Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (39) γράφεται :

$$\phi \sum_2^c \frac{M_1}{1000} m_i = \frac{\Delta h_{1c}^0}{R} \frac{T - T_1^0}{TT_1^0} \quad (10.18.41)$$

Δοθέντος ὅτι ἡ Δh_{1c}^0 εἶναι πάντοτε θετικὴ, ἔπεται ὅτι $T > T_1^0$.

Ἐπομένως τὸ σημεῖον ζέσεως διαλύματος ἐκ μὴ πιητικῶν ἐν διαλύσει οὐσιῶν εἶναι ὑψηλότερον ἐκείνου τοῦ καθαροῦ διαλύτου.

Δι' ἐπαρκῶς ἀραιὰ διαλύματα, διὰ τὰ ὅποια ἰσχύει $T - T_1^0 \ll T_1^0$, δύνανται ἡ ἐξίσωσις (41) ν' ἀντικατασταθῇ ὑπὸ τῆς :

$$\phi \sum_2^c m_i = \frac{M_1}{1000} \frac{\Delta h_{1c}^0 (T - T_1^0)}{R(T_1^0)^2} \quad (10.18.42)$$

εἴτε :

$$T - T_1^0 = \phi \frac{M_1}{1000} \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta h_{1c}^0} \sum_2^c m_i \quad (10.18.43)$$

Εἰς περίπτωσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ διάλυμα ἀποτελεῖται ἐκ δύο συστατικῶν, ἡ ἐξίσωσις (43) γράφεται :

$$T - T_1^0 = \phi \frac{M_1}{1000} \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta h_{1c}^0} m_2 \quad (10.18.44)$$

Ὁ παράγων:
$$\frac{M_1}{1000} \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta h_{1c}^0} = k_z \quad (10.18.45)$$

ὀνομάζεται *ζεοσκοπικὴ σταθερὰ* τοῦ διαλύτου.

Αἱ ἐξισώσεις (41-44) παρέχουν τὴν δυνατότητα προσδιορισμοῦ τοῦ ὠσμωτικοῦ συντελεστοῦ ϕ ἐκ μετρήσεων τῆς ἀνυψώσεως τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ διαλύματος.

Αἱ αὐταὶ μετρήσεις χρησιμοποιοῦνται συνήθως διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς γραμμομοριακῆς μάζης M_2 τοῦ ἐν διαλύσει συστατικοῦ. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν καὶ δι' ἐπαρκῶς ἀραιὸν διάλυμα δεχόμεθα ὅτι $\phi \simeq 1$, δηλαδὴ θεωροῦμεν τὸ διάλυμα ὡς ἰδανικὸν ἀραιόν. Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (44) γράφεται :

$$T - T_1^0 = k_z m_2 \quad (10.18.46)$$

Ἄλλὰ:
$$m_2 = \frac{1000 n_2}{w_1} = \frac{w_2 1000}{w_1 M_2} \quad (10.18.47)$$

Ἄρα:
$$M_2 = \frac{1000 k_z w_2}{w_1 (T - T_1^0)} \quad (10.18.48)$$

§ 10.19. Ἐξίσωσις Duhem - Margules. Ἐλεγχος πειραματικῶν δεδομένων μετρήσεων τάσεως ἀτμῶν

Εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον θὰ θεωρήσωμεν ἐπίσης σύστημα ἑτερογενῆς ἐκ c συστατικῶν ὑπὸ συνθήκας συνυπάρξεως ἐν ἰσορροπία τῆς ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως καὶ θὰ ἐξετάσωμεν τοὺς περιορισμούς, τοὺς ὁποίους ἐπιβάλλει ἐπὶ τῶν μερικῶν πιέσεων (γενικώτερον πιητικότητων) ἡ ἐφαρμογὴ εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν τῆς ἐξισώσεως Gibbs - Duhem.

Τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ συστατικοῦ i εἰς τὴν ἀερίον φάσιν δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (10.3.13), ἦτοι :

$$\mu_i^G = \mu_i^+(T) + RT \ln f_i \quad (10.19.1)$$

Τὸ ὅλικόν διαφορικὸν τοῦ μ_i^G δύναται ἐπομένως νὰ γραφῆ :

$$d\mu_i^G = RT d \ln f_i + [R \ln f_i - s_i^+(T)] dT \quad (10.19.2)$$

δοθέντος ὅτι : $d\mu^+(T) = \frac{d\mu^+(T)}{dT} dT = -s^+(T) dT$ (ἐξίσωσις 9.5.8).

Ἡ ὑπαρξίς ἰσορροπίας προϋποθέτει :

$$\mu_i^G = \mu_i^L \quad (10.19.3)$$

Ἀλλὰ $\mu_i^L = h_i^L - Ts_i^L$ καὶ $\mu_i^+(T) = h_i^+(T) - Ts_i^+(T)$, (ἐξίσωσις 9.5.5) καὶ συνεπῶς ἡ ἐξίσωσις (3) γράφεται :

$$h_i^L - Ts_i^L = RT \ln f_i - Ts_i^+(T) + h_i^+(T) \quad (10.19.4)$$

Εἰσαγωγὴ τῆς ἐξισώσεως (4) εἰς τὴν (2) δίδει τὴν σχέσιν :

$$d\mu_i^G = RT d \ln f_i + \left[\frac{h_i^L - h_i^+}{T} - s_i^L \right] dT \quad (10.19.5)$$

Ἡ ἐξίσωσις Gibbs - Duhem (7.5.14), διηρημένη διὰ τοῦ ὀλικοῦ ἀριθμοῦ γραμμομορίων, διὰ τὴν ὑγρὰν φάσιν γράφεται :

$$\sum_1^c x_i d\mu_i^L + \bar{s} dT - \bar{v} dP = 0 \quad (10.19.6)$$

ὅπου \bar{s} καὶ \bar{v} ἡ μέση γραμμομοριακὴ ἔντροπία καὶ ὁ μέσος γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ διαλύματος.

Ἀλλὰ $\bar{s} = \sum_1^c x_i s_i$ καὶ $\bar{v} = \sum_1^c x_i v_i$ καὶ ἡ ἐξίσωσις (6) δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\sum_1^c x_i (d\mu_i^L + s_i^L dT - v_i^L dP) = 0 \quad (10.19.7)$$

Δι' ἀπειροστὰς μεταβάσεις, μὲ προϋπόθεσιν τὴν συνύπαρξιν ἐν ἰσορροπία τῶν δύο φάσεων, ἰσχύει $d\mu_i^G = d\mu_i^L$ καὶ ἐπομένως ἀντικατάστασις ἐκ τῆς ἐξίσωσεως (5) τοῦ $d\mu_i^L$ εἰς τὴν ἐξίσωσιν (7) δίδει :

$$\sum_1^c x_i d \ln f_i - \frac{\sum_1^c x_i (h_i^+ - h_i^L)}{RT^2} dT - \frac{v^L}{RT} dP = 0 \quad (10.19.8)$$

ὅπου $h_i^+(T) - h_i^L$ παριστᾷ τὴν μερικὴν γραμμομοριακὴν ἐνθαλπίαν ἐξατμίσεως τοῦ συστατικοῦ i , δηλαδὴ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐνθαλπίας τοῦ συστατικοῦ i κατὰ τὴν μετάβασιν ἐνὸς γραμμομορίου αὐτοῦ ἐξ ἀπείρου ποσότητος διαλύματος ὑπὸ θερμοκρασίαν T καὶ πίεσιν P εἰς τὴν ἀέριον φάσιν ὑπὸ μηδενικῆν πίεσιν, καὶ v^L τὸν μέσον γραμμομοριακὸν ὄγκον τοῦ διαλύματος.

Ἡ ἐξίσωσις (10.19.8) ὀνομάζεται *ἐξίσωσις Duhem - Margules*. Διαφέρει τῆς ἐξίσωσεως Gibbs - Duhem κατὰ τὸ ὅτι ἐμπεριέχει τὴν συνθήκην ἕτερογενεῶς ἰσορροπίας.

Ἡ ἐξίσωσις Duhem - Margules χρησιμοποιεῖται συνήθως ἢ ὑπὸ ἰσόθερμον ἢ ὑπὸ ἰσοβαρῆ μορφήν. Ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἡ ἐξίσωσις (8) ἀνάγεται εἰς τὴν :

$$\sum_1^c x_i d \ln f_i - \frac{v^L}{RT} dP = 0 \quad (10.19.9)$$

Ἡ τελευταία αὐτὴ ἐξίσωσις ἐφ' ὅσον $\frac{Pv}{RT} \ll 1$, (συνθήκη συνήθως πληρουμένη), δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\sum_1^c x_i d \ln f_i = 0 \quad (10.19.10)$$

ὑπὸ τὴν ὁποίαν εἶναι καὶ περισσότερον γνωστή. Εἶναι ὁμως σαφὲς ὅτι δὲν εἶναι δυνατόν τὰ dP καὶ dT νὰ ἐξισωθοῦν ἀμφοτέρωτερά πρὸς τὸ μηδέν, ἐὰν ἐπιθυμοῦμεν νὰ διατηρήσωμεν τὰς $c - 1$ μεταβλητὰς συνθέσεως ὡς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς, διότι σύστημα διφασικὸν ἐκ c συστατικῶν ἔχει c βαθμοὺς ἐλευθερίας καὶ κατὰ συνέπειαν ἐφ' ὅσον ἐπιβάλωμεν τὴν συνθήκην $dP = 0$ καὶ $dT = 0$, οἱ βαθμοὶ ἐλευθερίας μειοῦνται εἰς $c - 2$. Οὕτως εἰς περίπτωσιν δύο συστατικῶν, διὰ $dP = 0$ καὶ $dT = 0$, τὸ σύστημα οὐδένα βαθμὸν ἐλευθερίας διαθέτει, δὲν εἶναι ἄρα δυνατὴ ἡ μεταβολὴ τῆς συνθέσεώς του

ἐὰν ἐπιθυμοῦμεν τὸ σύστημα νὰ διατηρηθῆ ὡς ἑτερογενές, δηλαδὴ νὰ μὴ ἔξαφανισθῆ ἢ μία τῶν φάσεων.

Ἐπομένως ἢ κατὰ προσέγγισιν ἑξίσωσις (10) πρέπει νὰ θεωρηθῆ ὡς ἰσόθερμος, ὄχι ὅμως καὶ ἰσοβαρής.

Ἡ ἑξίσωσις (10) καθιστᾷ δυνατόν τὸν ὑπολογισμόν τῆς πτητικότητος ἐνὸς ἐκ τῶν συστατικῶν, ἐφ' ὅσον ἡ πτητικότης τῶν ὑπολοίπων εἶναι γνωστή. Διὰ δύο συστατικὰ ἡ ἑξίσωσις (10) γράφεται :

$$(1 - x_2) d \ln f_1 + x_2 d \ln f_2 = 0 \quad (10.19.11)$$

$$\eta : \quad (1 - x_2) \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_2} \right)_T + x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_T = 0 \quad (10.19.12)$$

Ἐὰν ἡ ἀέριος φάσις θεωρηθῆ ὡς ἰδανικὴ, αἱ ἑξισώσεις (11) καὶ (12) ἀνάγονται εἰς τὰς :

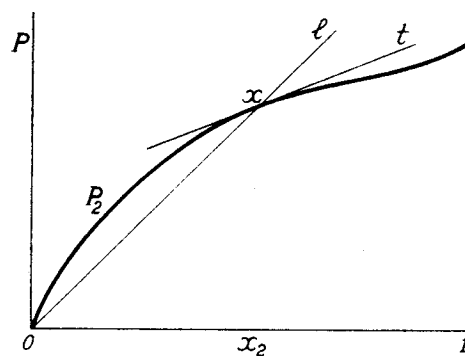
$$(1 - x_2) d \ln P_1 + x_2 d \ln P_2 = 0 \quad (10.19.13)$$

$$(1 - x_2) \left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial x_2} \right)_T + x_2 \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} \right)_T = 0 \quad (10.19.14)$$

Πρέπει νὰ σημειωθῆ ὅτι αἱ ἑξισώσεις (13) καὶ (14) ἰσχύουν δι' ἰδανικὰ καὶ μὴ διαλύματα, ἐφ' ὅσον ἡ ἀέριος φάσις συμπεριφέρεται ὡς ἰδανικὴ.

Ἡ ἑξίσωσις (14) γραφομένη ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\frac{\partial P_1 / \partial x_1}{P_1 / x_1} = \frac{\partial P_2 / \partial x_2}{P_2 / x_2} \quad (10.19.15)$$



Σχῆμα 10.19.1. Μέθοδος ἐλέγχου ἀκριβείας πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων διὰ τῆς ἑξίσωσεως (15).

δύναται ν' ἀποτελέσῃ ἀπλὴν μέθοδον ἐλέγχου τῆς ἀκριβείας πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων.

Ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ σχήματος (1), $\frac{\partial P_2}{\partial x_2}$ εἶναι ἡ κλίσις τῆς ἑφαπτομένης t εἰς σημεῖον x τῆς καμπύλης P_2, x_2 καὶ P_2/x_2 εἶναι ἡ κλίσις τῆς εὐθείας τῆς συνδεούσης τὸ σημεῖον x μετὰ τὴν ἀφετηρίαν τῶν ἀξόνων. Τὸ αὐτὸ δύναται νὰ λεχθῆ καὶ διὰ τὴν καμπύλην P_1, x_1 .

Οὕτω, μεταξὺ ἄλλων, ἐκ τῆς ἑξίσωσεως (15) προκύπτουν τὰ ἀκόλουθα κριτήρια :

α) Ὁ λόγος τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης μερικῆς πίεσεως, εἷς τι σημεῖον αὐτῆς, πρὸς τὴν κλίσιν τῆς εὐθείας τῆς συνδεούσης τὸ σημεῖον τοῦτο πρὸς τὸ σημεῖον τομῆς τῶν ἀξόνων, εἶναι ὁ αὐτὸς δι' ἀμφοτέρων τὰς καμπύλας μερικῶν πίεσεων.

$$\beta) \text{ Ἐὰν } \frac{\partial P_1}{\partial x_1} = \frac{P_1}{x_1}, \text{ τότε καὶ } \frac{\partial P_2}{\partial x_2} = \frac{P_2}{x_2}$$

Δηλαδή ἐὰν ἡ ἐφαπτομένη εἰς τὴν μίαν τῶν καμπυλῶν μερικῆς πίεσεως διέρχεται διὰ τῆς ἀφετηρίας τῶν ἀξόνων, τότε εἰς τὴν αὐτὴν σύνθεσιν ἡ ἐφαπτομένη τῆς ἄλλης καμπύλης πρέπει νὰ διέρχεται διὰ τῆς ἐτέρας ἀφετηρίας.

Μία ἄλλη, ἱκανοποιητικώτερα ἴσως, μέθοδος ἐλέγχου πειραματικῶν δεδομένων τάσεως ἀτμῶν, ὀφειλομένη εἰς τοὺς Redlich καὶ Kister, προκύπτει ὡς ἀκολούθως: ἡ ἔξιωσις (10.11.5) ἀναφερομένη εἰς διάλυμα ἐκ δύο συστατικῶν γράφεται, ἂν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ ἔξιωσις (10.18.7), ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\frac{\bar{G}_m^E}{RT} = (1 - x_2) \ln \left[\frac{P_1}{P_1^0(1 - x_2)} \right] + x_2 \ln \left(\frac{P_2}{P_2^0 x_2} \right) \quad (10.19.16)$$

Παραγωγίζοντες τὴν ἔξιωσιν (16) ὡς πρὸς x_2 λαμβάνομεν:

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \bar{G}_m^E}{\partial x_2} = (1 - x_2) \frac{\partial \ln P_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} + \ln \frac{P_1^0 P_2 (1 - x_2)}{P_2^0 P_1 x_2} \quad (10.19.17)$$

Ἄλλ' οἱ δύο πρῶτοι ὄροι τοῦ δευτέρου μέλους τῆς ἔξιώσεως (17) μηδενίζονται, λόγῳ τῆς ἔξιώσεως Duhem - Margules (14), καὶ συνεπῶς δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \bar{G}_m^E}{\partial x_2} = \ln \frac{P_1^0}{P_2^0} + \ln \frac{P_2(1 - x_2)}{P_1 x_2} \quad (10.19.18)$$

Ὁλοκληρώνοντες τὴν ἔξιωσιν (18) μεταξὺ $x_2 = 0$ καὶ x_2 καὶ λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ \bar{G}_m^E μηδενίζεται διὰ $x_2 = 0$, ἔχομεν:

$$\frac{\bar{G}_m^E(x_2)}{RT} = x_2 \ln \frac{P_1^0}{P_2^0} + \int_0^{x_2} \ln \frac{(1 - x_2)P_2}{x_2 P_1} dx_2 \quad (10.19.19)$$

Διὰ $x_2 = 1$, δεδομένου ὅτι καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ \bar{G}_m^E μηδενίζεται, ἡ ἔξιωσις (19) γράφεται:

$$\int_0^1 \ln \frac{(1-x_2)P_2}{x_2P_1} dx_2 = \ln \frac{P_2^0}{P_1^0} \quad (10.19.20)$$

Αί ως άνω εξισώσεις ισχύουν, ἐφ' ὅσον ἡ ἀέριος φάσις θεωρηθῆ ὡς ἰδανική. Ἐν ἐναντία περιπτώσει πρέπει ν' ἀντικατασταθοῦν αἱ μερικαὶ πιέσεις διὰ τῶν πτητικότητων.

Ἐπὺ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ ἀέριος φάσις εἶναι ἰδανική, ἔχομεν ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Dalton (ἐξίσωσις 10.3.25):

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{1-y_2}{y_2} \quad (10.19.21)$$

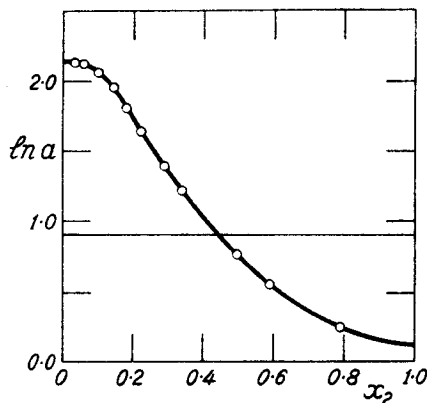
ὅπου y_2 τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ συστατικοῦ 2 εἰς τὴν ἀέριον φάσιν. Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἐξισώσεως (21), ἡ (20) γράφεται:

$$\int_0^1 \ln \alpha dx_2 = \ln \frac{P_2^0}{P_1^0} \quad (10.19.22)$$

ὅπου:

$$\alpha = \frac{(1-x_2)y_2}{x_2(1-y_2)} \quad (10.19.23)$$

καὶ P_2^0, P_1^0 αἱ τάσεις ἀτμῶν τῶν καθαρῶν συστατικῶν εἰς θερμοκρασίαν T .



Σχῆμα 10.19.2. Γραφικὸς ἔλεγχος τοῦ παράγοντος α εἰς τὴν περίπτωσιν μιγμάτων ὕδατος καὶ ἀλκοόλης εἰς 25°C.

Ἡ ἐξίσωσις (22) συνιστᾷ μέθοδον ἐλέγχου τῶν μετρήσεων τοῦ συναρτήσεως τῆς συγκεντρώσεως x_2 .

Εἰς τὸ σχῆμα (2) ὁ λογάριθμος τοῦ α παρίσταται γραφικῶς ἐναντι τοῦ x_2 διὰ μίγματα ὕδατος καὶ ἀλκοόλης εἰς 25°C. Ἐπίσης παρίσταται ἡ εὐθεῖα $\ln \alpha = \ln \frac{P_2^0}{P_1^0}$. Εἶναι προφανές, ὅτι ἡ εὐθεῖα μετ

ταγμένην $\ln \alpha = \ln \frac{P_2^0}{P_1^0}$ πρέπει νὰ

χωρίζῃ εἰς δύο ἴσα τμήματα τὸ ἔμβαδὸν τὸ ὀριζόμενον ὑπ' αὐτῆς καὶ τῆς καμπύλης, δοθέντος ὅτι τὸ ἔμβαδὸν τοῦ ὀρθογωνίου τοῦ ὀριζόμενου ὑπὸ τῆς εὐθείας καὶ τοῦ ἄξονος τῶν

x , δηλαδή τὸ γινόμενον $\ln \frac{P_2^0}{P_1^0} \times 1$ πρέπει, συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν

(22), νὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ ὀλοκλήρωμα $\int_0^1 \ln a \, dx_2$, ἤτοι πρὸς τὸ ἔμβαδὸν τὸ

ὀριζόμενον ὑπὸ τῆς καμπύλης καὶ τοῦ ἄξονος τῶν x .

§ 10.20. Ἀζεοτροπικαὶ καταστάσεις

Εἰς ἑκάστην ἀνοικτὴν φάσιν ἐκ c συστατικῶν αἱ $c + 2$ μεταβληταὶ P , T , μ_1, \dots, μ_c συνδέονται διὰ τῆς ἐξισώσεως Gibbs-Duhem, ἡ ὁποία ὑπὸ τὴν μορφήν (7.8.5) εἶναι :

$$\bar{s}dT - \bar{v}dP + \sum_1^c x_i d\mu_i = 0 \quad (10.20.1)$$

Θεωρήσωμεν τὴν ὑγρὰν φάσιν L καὶ τὴν ἀέριον G συστήματος ἐκ δύο συστατικῶν ἐν ἰσορροπία. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐξίσωσις (1), δι' ἑκάστην τῶν φάσεων, γράφεται :

$$\bar{s}^L dT - \bar{v}^L dP + (1 - x_2)d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (10.20.2)$$

$$\bar{s}^G dT - \bar{v}^G dP + (1 - y_2)d\mu_1 + y_2 d\mu_2 = 0 \quad (10.20.3)$$

Εἰς τὰς ἀνωτέρω ἐξισώσεις τὰ x_2 καὶ y_2 παριστοῦν τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα τοῦ συστατικοῦ 2 εἰς τὴν ὑγρὰν καὶ ἀέριον φάσιν ἀντιστοίχως. Εἶναι ἐπίσης προφανές ὅτι, λόγω τῆς παραδοχῆς περὶ ὑπάρξεως ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν δύο φάσεων, ἔχομεν: $dT^L = dT^G = dT$, $dP^L = dP^G = dP$, $d\mu_1^L = d\mu_1^G = d\mu_1$ καὶ $d\mu_2^L = d\mu_2^G = d\mu_2$.

Δι' ἀφαιρέσεως τῆς (2) ἐκ τῆς (3) λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν :

$$(\bar{s}^G - \bar{s}^L)dT - (\bar{v}^G - \bar{v}^L)dP + (x_2 - y_2)(d\mu_1 - d\mu_2) = 0 \quad (10.20.4)$$

Ἡ ἐξίσωσις (4) ὀδηγεῖ εἰς ἐνδιαφέροντα ἀποτελέσματα, διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ σύνθεσις τῶν δύο ἐν ἰσορροπία φάσεων εἶναι ἡ αὐτή, ὅτε δηλαδή ἰσχύει :

$$x_2 = y_2 \quad (10.20.5)$$

Τοιαῦτα συστήματα καλοῦνται *ἄζεοτροπικὰ συστήματα* ἢ *μίγματα* ἐκ τοῦ χαρακτηριστικοῦ ὅτι ἡ σύνθεσις των παραμένει ἀμετάβλητος κατὰ τὸν βρασμόν.

Θεωρήσωμεν πρῶτον ἰσοθέρμους μεταβολάς, διὰ τὰς ὁποίας ἡ ἐξίσωσις (4) γράφεται :

$$(\nabla^G - \nabla^L)dP = (x_2 - y_2)(d\mu_1 - d\mu_2) \quad (10.20.6)$$

Θεωρούντες ως ανεξάρτητον μεταβλητήν τὴν x_2 , γράφομεν τὴν ἐξίσωσιν (6) ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$(\nabla^G - \nabla^L) \frac{dP}{dx_2} = (x_2 - y_2) \left(\frac{d\mu_1}{dx_2} - \frac{d\mu_2}{dx_2} \right) \quad (10.20.7)$$

Διὰ τὰ ἀξεοτροπικὰ μίγματα ἢ ἐξίσωσις (7), λόγῳ τῆς (5), γράφεται:

$$\frac{dP}{dx_2} = 0 \quad T = \text{σταθ} \quad (10.20.8)$$

δοθέντος ὅτι $\nabla^G \neq \nabla^L$. Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι $\frac{d\mu_1}{dx_2} - \frac{d\mu_2}{dx_2} \neq 0$. Τοῦτο προκύπτει ἐκ τῆς συνθήκης εὐσταθείας (7.6.32), ἢ ὁποία εἶναι ἰσοδύναμος πρὸς τὴν $\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} > 0$ ἢ τὴν $\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} < 0$.

Συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (8) ἢ καμπύλη ὀλικῆς πίεσεως-συνθέσεως συστήματος ὑγρᾶς ἀερίου φάσεως ἐκ δύο συστατικῶν ἐμφανίζει μέγιστον ἢ ἐλάχιστον εἰς τὴν σύνθεσιν τὴν ἀνταποκρινομένην εἰς τὸ ἀξεοτροπικὸν μίγμα.

Κατ' ἀναλογίαν ὑπὸ συνθήκας σταθερᾶς πίεσεως λαμβάνομεν, ἀντὶ τῆς ἐξισώσεως (7), τὴν:

$$-(\bar{s}^G - \bar{s}^L) \frac{dT}{dx_2} = (x_2 - y_2) \left(\frac{d\mu_1}{dx_2} - \frac{d\mu_2}{dx_2} \right) \quad (10.20.9)$$

ἢ ὁποία διὰ τὸ ἀξεοτροπικὸν μίγμα ($x_2 = y_2$) γράφεται:

$$\frac{dT}{dx_2} = 0 \quad P = \text{σταθ}. \quad (10.20.10)$$

δεδομένου ὅτι $\bar{s}^G \neq \bar{s}^L$.

Συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (10), διὰ δεδομένην πίεσιν τὸ σημεῖον ζέσεως συστήματος ἐκ δύο συστατικῶν εἶναι μέγιστον ἢ ἐλάχιστον εἰς τὴν σύνθεσιν τοῦ ἀξεοτροπικοῦ μίγματος. Ὡς τελευταίαν περίπτωσιν ἂς θεωρήσωμεν συγχρόνους μεταβολὰς τῆς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως, εἰς τρόπον ὥστε τὸ μίγμα νὰ παραμείνῃ ἀξεοτροπικόν. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἢ ἐξίσωσις (4) γράφεται:

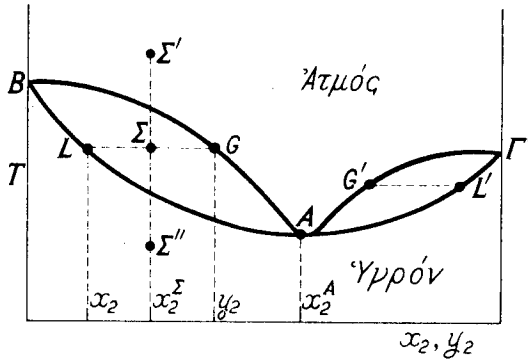
$$(\bar{s}^G - \bar{s}^L) dT - (\nabla^G - \nabla^L) dP = 0 \quad (10.20.11)$$

ἢ ὑπὸ τὴν ἰσοδύναμον μορφήν:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{s}^G - \bar{s}^L}{\bar{v}^G - \bar{v}^L} \quad (10.20.12)$$

ὁμοίαν πρὸς τὴν ἐξίσωσιν Clapeyron (9.9.5). Ἡ τελευταία αὕτη δίδει τὴν κλίσιν τῆς καμπύλης συνυπάρξεως συστήματος ἐκ δύο φάσεων καὶ ἑνὸς συστατικοῦ, ἐνῶ ἡ ἐξίσωσις (12) τὴν κλίσιν συνυπάρξεως ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως ἀξεοτροπικοῦ συστήματος, δηλαδὴ μὲ τὴν πρόσθετον συνθήκη τῆς ἐξισώσεως (5).

Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίσταται ἡ καμπύλη ζέσεως, $BLAL'\Gamma$, ($T = f(x_2)$) καὶ ἡ καμπύλη συμπυκνώσεως, $BGAG'\Gamma$ ($T = \varphi(y_2)$) συστήματος σχηματίζοντος ἀξεοτροπικὸν μίγμα. Ἡ ἄνω τῆς καμπύλης συμπυκνώσεως περιοχὴ (ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν)



Σχῆμα 10.20.1. Ἴσορροπία ἀτμῶν - ὑγροῦ, συστήματος ἐκ δύο συστατικῶν, σχηματίζοντος ἀξεοτροπικὸν μίγμα ($P = \text{σταθ.}$).

παριστᾷ τὴν ἀερίον φάσιν, ἡ δὲ κάτω τῆς καμπύλης ζέσεως τὴν ὑγρὰν φάσιν. Ἡ μεταξὺ τῶν καμπυλῶν περιοχὴ ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν συνύπαρξιν τῶν δύο φάσεων. Τὸ σημεῖον ἐπαφῆς A , ἐλάχιστον εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν, ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν ἀξεοτροπικὴν κατάστασιν ($x_2 = y_2$). Σημεῖα ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ τμήματος ἰσοθέριμον τῆς διφασικῆς περιοχῆς, π.χ. τοῦ τμήματος LG , χαρακτηρίζουν καταστάσεις τῆς αὐτῆς συνθέσεως ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως, διαφοροποιουμένας ὅμως ὡς πρὸς τὸν λόγον τῶν ἀριθμῶν γραμμομορίων τῶν ἐν ἰσορροπία φάσεων. Οὕτω τὸ σημεῖον Σ ἐπὶ τῆς ἰσοθέριμου LG παριστᾷ κατάστασιν ὀλικῆς συνθέσεως x_2^Σ , συνθέσεων δὲ x_2 καὶ y_2 τῆς ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως ἀντιστοίχως. Καταστάσεις κείμεναι ἐπὶ τῆς αὐτῆς καθέτου εἰς τὸν ἄξονα συνθέσεων χαρακτηρίζονται ἀπὸ τὴν αὐτὴν σύνθεσιν. Οὕτως, ἡ σύνθεσις τῆς ἀερίου καταστάσεως Σ' , ἡ ὀλικὴ τῆς διφασικῆς Σ καὶ τῆς ὑγρᾶς Σ'' εἶναι ἡ αὐτὴ, ἡ x_2^Σ . Ἐστώσαν n^Σ ὁ ὀλικὸς ἀριθμὸς γραμμομορίων τοῦ συστήματος εἰς τὴν κατάστασιν Σ , $n^L = n_1^L + n_2^L$ καὶ $n^G = n_1^G + n_2^G$ ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων τῶν δύο φάσεων (ὑγρᾶς καὶ ἀερίου) τῶν συνυπαρχουσῶν εἰς τὴν κατάστασιν ταύτην. Ἐξ ὀρισμοῦ ἔχομεν :

$$x_2^\Sigma = \frac{n_2^L + n_2^G}{n_2^L + n_2^G + n_1^L + n_1^G}, \quad x_2 = \frac{n_2^L}{n_2^L + n_1^L}, \quad y_2 = \frac{n_2^G}{n_2^G + n_1^G}$$

καὶ ἐπομένως :

$$(n^L + n^G) x_2^\Sigma = n^L x_2 + n^G y_2 (= n_2^L + n_2^G)$$

Ἡ τελευταία σχέσις μετασχηματιζομένη γράφεται ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\frac{n^L}{n^G} = \frac{y_2 - x_2^\Sigma}{x_2^\Sigma - x_2} \quad (10.20.13)$$

Ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ σχήματος (1), ἔχομεν $y_2 - x_2^\Sigma = (\Sigma G)$ καὶ $x_2^\Sigma - x_2 = (L \Sigma)$ καὶ συνεπῶς ἡ ἔξισσις (13) γράφεται :

$$\frac{n^L}{n^G} = \frac{(\Sigma G)}{(L \Sigma)} \quad (10.20.14)$$

Οὕτως ὁ λόγος τοῦ ἀριθμοῦ γραμμομορίων τῶν περιεχομένων εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, πρὸς τὸν ἀντίστοιχον ἀριθμὸν τῆς ἀερίου φάσεως, εἶναι ἴσος πρὸς τὸν ἀντίστροφον λόγον τῶν τμημάτων $L \Sigma$ καὶ ΣG . Ἐπομένως ἐὰν τὸ σημεῖον Σ κεῖται ἐγγὺς τῆς καμπύλης ζέσεως, τὸ σύστημα κεῖται σχεδὸν εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν. Τὸ ἀντίστροφον ἰσχύει, ὅταν τὸ Σ κεῖται πλησίον τῆς καμπύλης συμπυκνώσεως.

Ὡς ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ σχήματος (1) καθίσταται προφανές, συστήματα ἐμφανίζοντα ἄξεοτροπικὰς καταστάσεις (ἀκρότατα εἰς τὰ ἀντίστοιχα διαγράμματα) δὲν δύνανται νὰ διαχωρισθοῦν πλήρως εἰς τὰ συστατικά των, εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Βεβαίως μερικὸς διαχωρισμὸς εἶναι δυνατός. Οὕτω σύστημα συνθέσεως κειμένης ἀριστερὰ τῆς ἄξεοτροπικῆς συνθέσεως x_2^A δύναται νὰ διαχωρισθῇ διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως εἰς μίγμα συνθέσεως x_2^A καὶ εἰς τὸ καθαρὸν συστατικὸν 1 εἰς ποσότητα τόσην, ὅση πλεονάζει τῆς ἄξεοτροπικῆς. Ἐὰν ἡ σύνθεσις τοῦ συστήματος κεῖται δεξιὰ τῆς ἄξεοτροπικῆς, ἡ κλασματικὴ ἀπόσταξις θὰ ὀδηγήσῃ εἰς μίγμα ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν ἄξεοτροπικὴν κατάστασιν καὶ εἰς τὸ πλεονάζον συστατικὸν 2. Εἰς περιπτώσιν μεγίστου ἢ κλασματικῆς ἀπόσταξις θὰ ὀδηγήσῃ εἰς ἀνάλογον διαχωρισμὸν, ἢ σειρὰ ὅμως ἀποστάξεως θὰ εἶναι ἀντίστροφος (θὰ ἀποσταχθῇ πρῶτον τὸ πλεονάζον καθαρὸν συστατικόν, ὡς ἔχον μικρότερον σημεῖον ζέσεως).

Θεωροῦντες τὴν ἀέριον φάσιν ὡς ἰδανικὴν καὶ ἐφαρμόζοντες τὰς ἔξισσεις (10.18.32 - 33), λαμβάνοντες δὲ ὑπ' ὄψιν ὅτι εἰς τὴν ἄξεοτροπικὴν κατάστασιν ἰσχύει $x_2 = y_2$ καὶ $x_1 = y_1$, ἔχομεν :

$$\ln \gamma_2 = - \int_{T_2^0}^{T^A} \frac{\Delta h_{2e}^0}{RT^2} dT, \quad \ln \gamma_1 = - \int_{T_1^0}^{T^A} \frac{\Delta h_{1e}^0}{RT^2} dT \quad (10.20.15)$$

ὅπου T^A ἡ θερμοκρασία ζέσεως τοῦ ἀζεοτροπικοῦ μίγματος.

Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι αἱ θερμοότητες ἐξατμίσεως Δh_{2e}^0 καὶ Δh_{1e}^0 εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς θερμοκρασίας διὰ τὰς περιοχὰς $T_2^0 - T^A$ καὶ $T_1^0 - T^A$ ἀντιστοίχως, λαμβάνομεν δι' ὀλοκληρώσεως τὰς ἐξισώσεις :

$$\ln \gamma_2 = \frac{\Delta h_{2e}^0}{R} \left(\frac{1}{T^A} - \frac{1}{T_2^0} \right), \quad \ln \gamma_1 = \frac{\Delta h_{1e}^0}{R} \left(\frac{1}{T^A} - \frac{1}{T_1^0} \right) \quad (10.20.16)$$

Διὰ τῶν τελευταίων ἐξισώσεων οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος γ_1 καὶ γ_2 τῶν συστατικῶν εἰς τὴν υγρὰν φάσιν τῆς ἀζεοτροπικῆς καταστάσεως εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθοῦν, ἐφ' ὅσον εἶναι γνωσταὶ αἱ ἀντίστοιχοι θερμοότητες ἐξατμίσεως τῶν καθαρῶν συστατικῶν.

Ἐὰν ἀντὶ τῆς πίεσεως τηρηθῇ σταθερὰ ἡ θερμοκρασία, ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως (10.18.7) διὰ τὰ συστατικὰ 1 καὶ 2 εἰς τὴν ἀζεοτροπικὴν κατάστασιν δίδει τὰς ἐξισώσεις :

$$\gamma_1 = \frac{P}{P_1^0}, \quad \gamma_2 = \frac{P}{P_2^0} \quad (10.20.17)$$

ὅπου P ἡ ὀλικὴ πίεσις ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν ἀζεοτροπικὴν κατάστασιν καὶ P_1^0 , P_2^0 αἱ τάσεις ἀτμῶν τῶν καθαρῶν συστατικῶν 1 καὶ 2 εἰς τὴν ἐπιλεγείσαν σταθερὰν θερμοκρασίαν.

Ὑπενθυμίζεται ὅτι ἡ ἐξίσωσις (10.18.7) ἰσχύει, ἐὰν ἡ ἀέριος φάσις θεωρηθῇ ὡς ἰδανικὴ.

Δι' ἀπλᾶ διαλύματα, διὰ τὰ ὁποῖα ἰσχύουν αἱ ἐξισώσεις (10.15.5 - 6), αἱ (17) γράφονται :

$$\ln \frac{P}{P_1^0} = \frac{A_0}{RT} x_2^2, \quad \ln \frac{P}{P_2^0} = \frac{A_0}{RT} (1 - x_2)^2 \quad (10.20.18)$$

Οὕτως ἐὰν ἡ A_0 εἶναι γνωστὴ, δυνατόμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν πίεσιν καὶ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀζεοτροπικῆς καταστάσεως εἰς τὴν θεωρουμένην θερμοκρασίαν.

§ 10.21. Ίσορροπία μεταξύ υγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως

Ἡ θερμοδυναμικὴ ἐπεξεργασία συστημάτων τῆς κατηγορίας αὐτῆς εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν δοθείσαν εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας μεταξύ υγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως (§ 18). Εἰς τὴν παρούσαν παράγραφον θὰ περιορισθῶμεν εἰς τὴν ἐξέτασιν συστημάτων, τῶν ὁποίων τὰ συστατικὰ μίγνυνται πλή-

ρος εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, δὲν σχηματίζουσι ὅμως μικτοὺς κρυστάλλους εἰς τὴν στερεὰν κατάστασιν. Οὕτω κατὰ τὴν ψύξιν τοῦ διαλύματος ἀποβάλλονται βαθμιαίως καθαροὶ κρύσταλλοι ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος. Θὰ ἐξετάσωμεν πρῶτον τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας ὑγροῦ διαλύματος μετὰ τῆς στερεᾶς φάσεως τοῦ ἐν περισσεῖα συστατικοῦ τοῦ διαλύματος, δηλαδὴ τοῦ διαλύτου, ἀκολούθως δὲ τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας διαλύματος μετὰ τῆς στερεᾶς φάσεως ἑνὸς ἐκ τῶν ἐν διαλύσει συστατικῶν τούτου. Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ὀμιλοῦμεν, συνήθως, περὶ ταπεινώσεως τοῦ σημείου πήξεως, εἰς δὲ τὴν δευτέραν περὶ τῆς διαλυτότητος στερεῶν οὐσιῶν.

Ταπεινώσις σημείου πήξεως. Ἡ συνθήκη ἰσορροπίας ὑγροῦ διαλύματος καὶ τοῦ καθαροῦ στερεοῦ διαλύτου 1 εἶναι:

$$\mu_1^S(T, P) = \mu_1(T, P, x_1) \quad (10.21.1)$$

ὅπου $\mu_1^S(T, P)$ εἶναι τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ στερεοῦ διαλύτου εἰς θερμοκρασίαν T καὶ πίεσιν P καὶ $\mu_1(T, P, x_1)$ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ αὐτοῦ συστατικοῦ εἰς τὸ διάλυμα. Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (10.7.15) εἰς τὴν (1) ἔχομεν:

$$\mu_1^S(T, P) = \mu_1^{OL}(T, P) + RT \ln(\gamma_1 x_1) \quad (10.21.2)$$

ὅπου μ_1^{OL} εἶναι τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ συστατικοῦ 1 εἰς καθαρὰν ὑγρὰν κατάστασιν. Ἐὰν T_1^0 εἶναι τὸ σημεῖον τήξεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου ὑπὸ πίεσιν P , ἔχομεν διὰ τὴν ἰσορροπία μεταξὺ ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου τὴν συνθήκην:

$$\mu_1^S(T_1^0, P) = \mu_1^{OL}(T_1^0, P) \quad (10.21.3)$$

Διαιροῦντες τὴν ἐξίσωσιν (2) διὰ T , τὴν δὲ ἐξίσωσιν (3) διὰ T_1^0 καὶ ἀφαιροῦντες κατὰ μέλη τὰς προκυπτούσας ἐξισώσεις λαμβάνομεν:

$$\frac{\mu_1^S(T, P)}{T} - \frac{\mu_1^S(T_1^0, P)}{T_1^0} = \frac{\mu_1^{OL}(T, P)}{T} - \frac{\mu_1^{OL}(T_1^0, P)}{T_1^0} + R \ln(\gamma_1 x_1) \quad (10.21.4)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9.5.9) δι' ὀλοκληρώσεως μεταξὺ τῶν θερμοκρασιῶν T_1^0 καὶ T , ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν P , λαμβάνομεν:

$$\frac{\mu_1(T, P)}{T} - \frac{\mu_1(T_1^0, P)}{T_1^0} = - \int_{T_1^0}^T \frac{h_1}{(T')^2} dT' \quad (10.21.5)$$