

μεν δὲ τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν (2) μέχρι καὶ τοῦ δευτέρου ὄρου, δηλαδὴ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$Pv = RT + B(x_1, T)P \quad (10.3.32)$$

Πρὸς τούτοις ἀντὶ τῆς (31) θὰ χρησιμοποιήσωμεν τὰς (7.9.23-24), αἱ ὁποῖαι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν γράφονται :

$$v_1 = v - x_2 \frac{\partial v}{\partial x_2}, \quad v_2 = v + x_1 \frac{\partial v}{\partial x_1} \quad (10.3.33)$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (32) τὴν (5) καὶ λύοντες ὡς πρὸς  $v$  ἔχομεν :

$$v = \frac{RT}{P} + (B_{11}x_1^2 + 2B_{12}x_1x_2 + B_{22}x_2^2) \quad (10.3.34)$$

Παραγωγίζοντες τὴν τελευταίαν ὡς πρὸς  $x_2$  ὑπὸ  $P, T$  σταθερὰ καὶ εἰσάγοντες τὴν προκύπτουσαν ἐξίσωσιν, ὁμοῦ μετὰ τῆς (34), εἰς ἐκάστην τῶν ἐξισώσεων (33), λαμβάνομεν τὰς ἐξισώσεις :

$$v_1 = \frac{RT}{P} + B_{11} + bx_2^2 \quad (10.3.35)$$

$$v_2 = \frac{RT}{P} + B_{22} + bx_1^2 \quad (10.3.36)$$

$$\text{ὅπου:} \quad b = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (10.3.37)$$

\*Υπὸ τὴν προϋπόθεσιν ἰσχύος τῆς ἐξισώσεως (6), δηλαδὴ διὰ  $b=0$ , αἱ (35) καὶ (36) γράφονται :

$$v_1 = \frac{RT}{P} + B_{11} \quad (10.3.38)$$

$$v_2 = \frac{RT}{P} + B_{22} \quad (10.3.39)$$

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι ἐὰν ἐχρησιμοποιεῖτο ἡ (31) ἀντὶ τῶν (33), δηλαδὴ ἐὰν τὸ ἀέριον μίγμα ἀποτελεῖτο ἐκ περισσοτέρων συστατικῶν, ἐφ' ὅσον ἐχρησιμοποιεῖτο ὡς καταστατικὴ ἐξίσωσις ἡ (32) καὶ ὑπετίθετο ὅτι  $b=0$ , θὰ προέκυπτεν :

$$v_i = \frac{RT}{P} + B_{ii} \quad (10.3.40)$$

αποτέλεσμα δηλαδή ὅμοιον πρὸς τὸ ἐκφραζόμενον διὰ τῶν ἐξισώσεων (38) καὶ (39) διὰ τὴν περίπτωσηιν δύο μόνον συστατικῶν.

Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (40) εἰς τὴν (27) ἔχομεν, κατόπιν ὁλοκληρώσεως, τὴν ἐξίσωσιν :

$$f_i = P x_i \exp \left[ \frac{B_{ii} P}{RT} \right] \quad (10.3.41)$$

Συγκρίνοντας τὴν ἐξίσωσιν (41) πρὸς τὴν (9.6.15) καὶ λαμβάνοντας ὑπ' ὄψιν ὅτι εἰς τὴν τελευταίαν ἡ  $f$  ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν  $f_i^0$ , ἔχομεν :

$$f_i(T, P, x_i) = x_i f_i^0(T, P) \quad (10.3.42)$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις ἀποδεικνύει τὴν ἰσχύν τοῦ ὑπὸ τῶν Lewis καὶ Randall προταθέντος κανόνος, συμφώνως πρὸς τὸν ὁποῖον ἡ πτητικότης συστατικοῦ  $i$  εἰς μίγμα ἀερίων συγκεντρώσεως  $x_i$  ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν τοῦτο ἴσουςται πρὸς τὴν πτητικότητα τοῦ καθαροῦ τούτου συστατικοῦ, ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν (ὡς εἰς τὸ μίγμα), πολλαπλασιασμένην ἐπὶ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα  $x_i$ .

Εἰσαγωγή τῆς ἐξισώσεως (40) εἰς τὴν (28) δίδει, ἐντὸς τῆς περιοχῆς ἰσχύος τῆς (40) (χαμηλαὶ πιέσεις, ἰσχύς ἐξισώσεως 6), διὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τὴν ἐξίσωσιν :

$$\mu_i = \mu_i^+(T) + RT \ln(P x_i) + B_{ii} P \quad (10.3.43)$$

Αἱ ἐξισώσεις (13) καὶ (28) ἰσχύουν γενικῶς ἐπὶ πραγματικῶν ἀερίων μιγμάτων ἄνευ οὐδενὸς περιορισμοῦ, ἡ ἐξίσωσις (30) ἰσχύει δι' ἰδανικὰ μίγματα ἀερίων καὶ τέλος ἡ (43) διὰ μίγματα ἀερίων εἰς χαμηλὰς πιέσεις. Εἶναι ἅσαι θεμελιώδεις ἐξισώσεις.

Μὲ ἀφαιρητὴν ἐκάστην τῶν ἀνωτέρω ἐξισώσεων δύνανται νὰ προκύψουν αἱ ὑπόλοιποι μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες, ὡς καὶ αἱ ιδιότητες μίξεως, δι' ἐκάστην τῶν κατηγοριῶν, τὰς ὁποίας αὐταὶ ἀντιπροσωπεύουν.

Οὕτω δι' ἰδανικὰ μίγματα, διὰ μερικῆς παραγωγίσεως τῆς ἐξισώσεως (30) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ σύνθεσιν καὶ λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὴν ἐξίσωσιν (10.1.3), ἔχομεν :

$$-\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = s_i = s_i^+(T) - R \ln(P x_i) \quad (10.3.44)$$

Εἰσαγωγή τῶν ἐξισώσεων (30) καὶ (44) εἰς τὴν ἐξίσωσιν (10.1.1) δίδει διὰ τὴν μερικὴν γραμμομοριακὴν ἐνθαλπία τὴν ἐξίσωσιν :

$$h_i = h_i^+(T) \quad (10.3.45)$$

$$\delta\text{που} \quad s_i^+(T) = - \frac{d\mu_i^+(T)}{dT}$$

$$\text{και} \quad h_i^+(T) = \mu_i^+(T) - T \frac{d\mu_i^+(T)}{dT} \quad (10.3.46)$$

\*Η εξίσωση (45) δια μέρικτης παραγωγίσεως ως πρὸς T δίδει :

$$\left( \frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = c_{i, P} = \frac{dh_i^+(T)}{dT} = c_{i, P}^+ = - \frac{T d^2 \mu_i^+}{dT^2} \quad (10.3.47)$$

\*Επίσης εκ τῆς εξισώσεως (30), δια μέρικτης παραγωγίσεως ως πρὸς P και χρησιμοποίησεως τῆς εξισώσεως (10.1.2), προκύπτει :

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = v_i = \frac{RT}{P} = v_i^0 \quad (10.3.48)$$

\*Εκ τῶν (45), (47) και (48) προκύπτει ὅτι αἱ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες ἐνθαλπίας, θερμοχωρητικότητος και ὄγκου εἶναι, εἰς ἰδανικὸν ἀέριον μίγμα, ἀνεξάρτητοι τῆς συνθέσεως.

\*Η μερικὴ γραμμομοριακὴ ιδιότης μίξεως ἰδανικοῦ μίγματος (ἢ μεταβολὴ τῆς τιμῆς μιᾶς γραμμομοριακῆς ιδιότητος κατὰ τὴν ἰσόθερμον και ἰσοβαρῆ μεταφορὰν ἑνὸς γραμμομορίου τοῦ καθαροῦ τούτου συστατικοῦ εἰς δεδομένης συνθέσεως ἰδανικὸν μίγμα ἀπείρου ποσότητος, ὥστε κατὰ τὴν μεταφορὰν νὰ παραμείνη ἡ σύνθεσις ἀμετάβλητος), δηλαδὴ ἡ διαφορὰ :

$$\Delta z_i = z_i - z_i^0 \quad (10.3.49)$$

δύναται νὰ ὑπολογισθῇ δι' ἀφαιρέσεως, ἀντιστοίχως, τῶν (9.6.10), (9.6.26), (9.6.27) και (9.6.28) ἐκ τῶν (30), (44), (45) και (48). Οὕτω λαμβάνομεν :

$$\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln x_i \quad (10.3.50)$$

$$\Delta s_i = s_i - s_i^0 = - R \ln x_i \quad (10.3.51)$$

$$\Delta h_i = h_i - h_i^0 = 0 \quad (10.3.52)$$

$$\Delta v_i = v_i - v_i^0 = 0 \quad (10.3.53)$$

δπου ὁ δείκτης  $_i^0$  ἀναφέρεται εἰς τὸ καθαρὸν συστατικὸν  $i$ .

Διὰ τὰς μέσας γραμμομοριακὰς ιδιότητας μίξεως ἰδανικοῦ αερίου μίγματος προκύπτουν, ἐκ τῆς εἰσαγωγῆς τῶν εξισώσεων (50-53) εἰς τὴν (10.2.4), αἱ ἀκόλουθοι εξισώσεις :

$$\Delta \bar{G}_m = \sum_1^c x_i RT \ln x_i \quad (10.3.54)$$

$$\Delta \bar{s}_m = - \sum_1^c x_i R \ln x_i \quad (10.3.55)$$

$$\Delta \bar{H}_m = 0 \quad (10.3.56)$$

$$\Delta \bar{v}_m = 0 \quad (10.3.57)$$

Ἐκ τῶν (56) καὶ (57) προκύπτει ὅτι ὁ σχηματισμὸς ἰδανικοῦ μίγματος ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν δὲν συνοδεύεται ἀπὸ μεταβολὴν εἰς τὸν ὄγκον καὶ τὴν ἐνθαλπίαν.

Διὰ πραγματικὰ ἀέρια μίγματα ὑπὸ πιέσεις κειμένας ἐντὸς τῆς περιοχῆς ἰσχύος τῆς ἐξισώσεως (43) λαμβάνομεν ἐξ αὐτῆς, δι' ἀναλόγου μαθηματικῆς ἐπεξεργασίας, διὰ τὰς μερικὰς γραμμομοριακὰς ιδιότητας τοῦ μίγματος τὰς ἀκολουθούσας ἐξισώσεις :

$$s_i = s_i^+(T) - R \ln(P x_i) - \frac{dB_{ii}}{dT} P \quad (10.3.58)$$

$$h_i = h_i^+(T) + \left[ B_{ii} - T \frac{dB_{ii}}{dT} \right] P \quad (10.3.59)$$

$$c_{i,P} = c_{i,P}^+(T) - \frac{d^2 B_{ii}}{dT^2} TP \quad (10.3.60)$$

$$v_i = \frac{RT}{P} + B_{ii} \quad (10.3.61)$$

Αἱ μερικαὶ καὶ μέσαι γραμμομοριακαὶ ιδιότητες μίξεως δύνανται νὰ προκύψουν κατ' ἀκριβῶς ἀνάλογον τρόπον, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἰδανικοῦ μίγματος.

Οὕτω, διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (43) καὶ (58-61) μετὰ τῶν (9.6.16) καὶ (9.6.31), (9.6.33), (9.6.35-36), προκύπτουν αἱ ἐξισώσεις :

$$\Delta \mu_i = RT \ln x_i \quad (10.3.62)$$

$$\Delta s_i = - R \ln x_i \quad (10.3.63)$$

$$\Delta h_i = 0 \quad (10.3.64)$$

$$\Delta c_{i,P} = 0 \quad (10.3.65)$$

$$\Delta v_i = 0 \quad (10.3.66)$$

Προφανώς αἱ μέσαι γραμμομοριακαὶ ιδιότητες μίξεως λαμβάνουν τὰς αὐτὰς τιμὰς ὡς καὶ εἰς τὰ ἰδανικὰ μίγματα, δηλαδὴ ἀποδίδονται διὰ τῶν ἐξισώσεων (54 - 57). Τοῦτο δὲν ἐκπλήσσει, δεδομένου ὅτι διὰ τὴν παραγωγὴν τῆς ἐξισώσεως (43) ἐκ τῆς ἐξισώσεως (32), ἰσχυροῦσης διὰ χαμηλᾶς πιέσεως, ἐλήφθη ὑπ' ὄψιν ἡ ὑπόθεσις ἢ ἐκφραζομένη ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (6), κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ἀλληλεπίδρασις μεταξὺ δύο σωματιδίων A καὶ B ἰσοῦται πρὸς τὴν μέσην τιμὴν τῶν ἀλληλεπιδράσεων μεταξὺ τῶν σωματιδίων A, A ἀφ' ἑνὸς καὶ τῶν σωματιδίων B, B ἀφ' ἑτέρου.

Διὰ πραγματικὰ μίγματα γενικῶς δύνανται ἐκ τῆς ἐξισώσεως (13) νὰ παραχθοῦν κατὰ τὸν ἐκτεθέντα τρόπον αἱ ὑπόλοιποι μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες. Οὕτως ἔχομεν :

$$s_i = s_i^+(T) - R \ln f_i - RT \left[ \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right]_{P, x_i} \quad (10.3.67)$$

$$h_i = h_i^+(T) - RT^2 \left[ \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right]_{P, x_i} \quad (10.3.68)$$

$$v_i = RT \left[ \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right]_{T, x_i} \quad (10.3.69)$$

$$c_{i, P} = c_{i, P}^+(T) - 2RT \left[ \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right]_{P, x_i} - RT^2 \left[ \frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial T^2} \right]_{P, x_i} \quad (10.3.70)$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (13) καὶ (67 - 69) μετὰ τῶν ἐξισώσεων (9.6.14) καὶ (9.6.22), (9.6.24 - 25) δύνανται νὰ προκύψουν αἱ ἐξισώσεις διὰ τὰς μερικὰς καὶ μέσας γραμμομοριακὰς ιδιότητες μίξεως. Συγκεκριμένως διὰ τὴν μερικὴν καὶ μέσην γραμμομοριακὴν ἐλευθέραν ἔνθαλπian μίξεως ἔχομεν :

$$\Delta G_i = \Delta \mu_i = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (10.3.71)$$

$$\Delta \bar{G}_m = \sum_1^c x_i \Delta \mu_i = \sum_1^c x_i RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (10.3.72)$$

Ἐὰν τέλος ὡς ἀφετηρία χρησιμοποιηθῇ ἡ ἐξίσωσις (28), λαμβάνομεν διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ὑπὸ σταθερὰ P καὶ  $x_i$  :

$$s_i = s_i^+(T) - R \ln x_i - R \ln P - \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_{P', x_i} - \frac{R}{P'} \right] dP' \quad (10.3.73)$$

Ἡ γραμμομοριακὴ ἔντροπία τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ  $i$  προκύπτει διὰ παραγωγίσεως τῆς (9.6.8) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, εἶναι δέ :

$$s_i^0 = s_i^+(T) - R \ln P - \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial v_i^0}{\partial T} \right)_{P', x_i} - \frac{R}{P'} \right] dP' \quad (10.3.74)$$

Οὕτως ἐκ τῶν (73) καὶ (74) ἔχομεν τὰς :

$$s_i - s_i^0 = -R \ln x_i + \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial v_i^0}{\partial T} \right)_{P', x_i} - \left( \frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_{P', x_i} \right] dP' \quad (10.3.75)$$

$$\Delta \bar{s}_m = -R \sum_1^c x_i \ln x_i + \sum_1^c x_i \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial v_i^0}{\partial T} \right)_{P', x_i} - \left( \frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_{P', x_i} \right] dP' \quad (10.3.76)$$

Τέλος διὰ τὰς  $\Delta h_i$  καὶ  $\Delta \bar{h}_m$  λαμβάνομεν :

$$\Delta h_i = \int_0^P \left[ \Delta v_i - T \left( \frac{\partial \Delta v_i}{\partial T} \right)_{P', x_i} \right] dP' \quad (10.3.77)$$

$$\Delta \bar{h}_m = \sum_1^c x_i \int_0^P \left[ \Delta v_i - T \left( \frac{\partial \Delta v_i}{\partial T} \right)_{P', x_i} \right] dP' \quad (10.3.78)$$

Ἐκτεταμένας συζητήσεις προεκάλεσεν εἰς τὸ παρελθὸν ἡ προσπάθεια φυσικῆς ἐρμηνείας τῆς ἐξίσωσος (76) καὶ τῆς ἀναλόγου δι' ἰδανικὸν μίγμα (55). Ἡ ἐξίσωσις (76) ἀποτελεῖ τὴν ἔκφρασιν τῆς μεταβολῆς τῆς ἔντροπίας τῆς συνυφασμένης μετὰ τὴν ἀνάμειξιν π.χ. δύο ἀερίων, ὑπὸ  $P, T$  σταθερά, εὐρισκομένων ἀρχικῶς εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Ὑποθέσωμεν ὅτι τὰ δύο ἀέρια εἶναι τόσον ὅμοια, ὥστε δὲν εἶναι δυνατὴ πειραματικὴ διάκρισις μεταξὺ των. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐξίσωσις (55) εὐρίσκει ἐφαρμογὴν. Ὑποθέσωμεν, ἐν συνεχείᾳ, ὅτι πρόκειται περὶ ἀναμίξεως δύο ἀκριβῶς ὁμοίων ἀερίων. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἔχομεν :

$$x_1 = 1 \quad \text{καὶ} \quad \Delta \bar{s}_m = 0$$

Πρὶν ἢ θεμελιωθῆ ἡ κβαντομηχανικὴ ἦτο δύσκολον νὰ κατανοηθῆ διατὶ ἡ ἔντροπία μίξεως ἔπρεπε νὰ παρουσιάσῃ μίαν ἀσυνεχῆ μεταβολὴν μεταξὺ τῆς περιπτώσεως, κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ δύο ἀέρια εἶναι ἀκριβῶς ὅμοια καὶ ἐπομένως  $\Delta S_m = 0$ , καὶ τῆς περιπτώσεως κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ δύο ἀέρια εἶναι τόσον ὅμοια, ὥστε πειραματικὴ διάκρισις μεταξὺ τούτων νὰ καθίσταται ἀδύνατος, ἐμφανίζεται ὁμως ἔντροπία μίξεως ἴση πρὸς:

$$-R [x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln (1-x_1)]$$

ὡς τοῦτο προκύπτει ἐκ τῆς (55) προκειμένου περὶ δύο συστατικῶν. Ἡ διαφορὰ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις πηγάζει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι δύο μόρια τοῦ αὐτοῦ εἴδους δὲν δύνανται νὰ διακριθοῦν. Μόρια ὁμως διαφόρου εἴδους, ἔστω καὶ λίαν ὅμοια, διαφέρουν ἀλλήλων εἰς τὸν ἀριθμὸν νετρονίων ἢ πρωτονίων καὶ ἠλεκτρονίων, εἶναι ἐπομένως κατ' ἀρχὴν διακρισίμα, ἔστω καὶ ἂν πειραματικῶς ἡ διάκρισις εἶναι ἀδύνατος. Εἶναι ἄρα κατ' ἀνάγκην ἀσυνεχῆς ἡ μετάβασις ἀπὸ τῆς περιπτώσεως δύο λίαν ὁμοίων μοριακῶν εἰδῶν εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ μόρια εἶναι ἀπολύτως ὅμοια.

## § 10.4. Διαλύματα

Εἰς τὴν παροῦσαν καὶ τὰς ἐπομένας παραγράφους τοῦ Κεφαλαίου τούτου θὰ ἔξετασθοῦν συμπεπυκνωμένα (ὑγρά ἢ στερεὰ) ὁμοιογενῆ συστήματα ἐκ δύο ἢ περισσοτέρων συστατικῶν. Ὁ ὅρος διαλύματα θὰ προτιμηθῆ διὰ τὰ συστήματα αὐτά, ἀντὶ τοῦ ὅρου μίγματα, τοῦ τελευταίου ὅρου χρησιμοποιεθέντος κυρίως διὰ συστήματα εἰς τὴν ἀέριον φάσιν.

Πρὸς τούτοις τὰ διαλύματα, κυρίως ὡς ὑγρά, θὰ ἔξετασθοῦν ἐν ἰσορροπία πρὸς ἐτέρας φάσεις, ὡς τὴν ἀέριον, τὴν στερεὰν ἢ ἄλλην ὑγράν.

Ἐπενθυμίζομεν τὸ περιεχόμενον τῆς παραγράφου (7.9), ὡς καὶ τῆς παραγράφου (1) τοῦ παρόντος Κεφαλαίου, τὸ ὁποῖον εἰς τὴν περιοχὴν τῶν διαλυμάτων, ὡς καὶ τῶν μιγμάτων, συστημάτων κατ' ἐξοχὴν ἀνοικτῶν, εὐρίσκει ἰδιαιτέραν ἐφαρμογὴν. Οὕτως ἡ γενικευμένη ἐξίσωσις Gibbs - Duhem, εἴτε ὑπὸ τὴν μορφήν τῆς ἐξίσωσεως (7.9.11) ἢ τῶν συναφῶν ἐξισώσεων (7.9.12 - 14), ἐκφράζει τὸν τρόπον συνδέσεως μεταξὺ τῶν μερικῶν γραμμομοριακῶν ιδιοτήτων ἑνὸς διαλύματος (ἢ μίγματος). Ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ ἐφαρμογὴ αὐτῆς εἰς τὴν περίπτωσιν διαλύματος ἐκ δύο συστατικῶν. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐξίσωσις (7.9.14), ἰσχύουσα ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν, γράφεται:

$$x_1 \left( \frac{\partial z_1}{\partial x_2} \right)_{P, T} + x_2 \left( \frac{\partial z_2}{\partial x_2} \right)_{P, T} = 0 \quad (10.4.1)$$

Δεδομένου ὅτι  $x_1 + x_2 = 1$ , ἡ (1) δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\left(\frac{\partial z_1}{\partial x_2}\right)_{P,T} \Big/ \left(\frac{\partial z_2}{\partial x_2}\right)_{P,T} = -\frac{x_2}{1-x_2} \quad (10.4.2)$$

Ούτως αϊ κλίσεις τῶν καμπυλῶν  $z_1 = z_1(x_2)$  καὶ  $z_2 = z_2(x_2)$  δὲν εἶναι ἀνεξάρτητοι διὰ δεδομένην σύνθεσιν τοῦ διαλύματος, ἀλλὰ συνδέονται συμφῶνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (2). Διὰ σύνθεσιν  $x_1 = x_2 = 0.5$  αϊ κλίσεις εἶναι ἴσαι καὶ ἀντίθετοι. Ἡ ἐμφάνισις ἀκροτάτου (μεγίστου ἢ ἐλαχίστου) εἰς τὴν μίαν τῶν καμπυλῶν ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἐμφάνισιν ἀκροτάτου (ἐλαχίστου ἢ μεγίστου) εἰς τὴν ἑτέραν τῶν καμπυλῶν καὶ εἰς τὴν αὐτὴν σύνθεσιν τοῦ διαλύματος.

Περισσότερον ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ συμπεριφορὰ τῶν μερικῶν γραμμομοριακῶν ἰδιοτήτων εἰς περίπτωσιν ἐξόχως ἀραιοῦ διαλύματος. Οὔτως ἐκ τῆς (2) προκύπτει ὅτι διὰ  $x_2 \rightarrow 0$  ὑφίστανται δύο δυνατότητες :

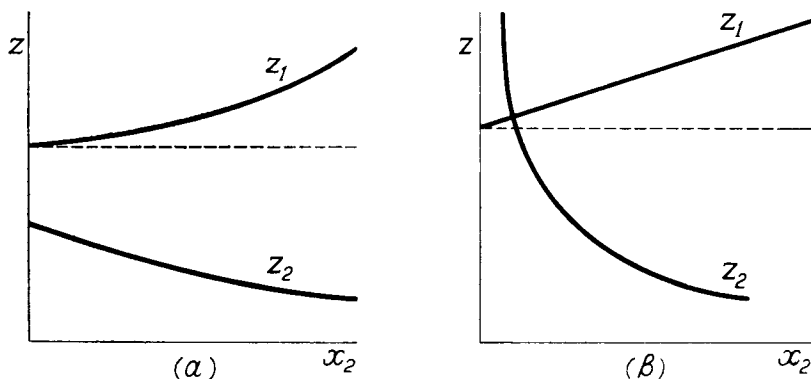
$$\text{ἢ } \frac{\partial z_1}{\partial x_2} \rightarrow 0, \quad \text{ἢ } \frac{\partial z_2}{\partial x_2} \rightarrow \infty$$

Ἀναλυτικώτερον, εἶναι δυνατὰ αϊ ἀκόλουθοι δύο περιπτώσεις :

$$\alpha) \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial z_1}{\partial x_2} = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial z_2}{\partial x_2} = \alpha \neq 0 \quad (10.4.3)$$

$$\beta) \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial z_1}{\partial x_2} = \alpha, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial z_2}{\partial x_2} = -\infty \quad (10.4.4)$$

Αἱ δύο ὡς ἄνω περιπτώσεις παρίστανται διαγραμματικῶς εἰς τὸ σχῆμα (1).



Σχῆμα 10.4.1. Συμπεριφορὰ τῶν μερικῶν γραμμομοριακῶν ἰδιοτήτων εἰς τὴν περιοχὴν ἐξόχως ἀραιοῦ διαλύματος.



Ἡ ἀντίθετος βεβαίως συμπεριφορὰ ἀπαντᾶται διὰ  $x_2 \rightarrow 1$ . Λεπτομερεστέρα μελέτη τῶν διαλυμάτων προϋποθέτει τὴν γνώσιν τῆς ἐξαρτήσεως τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ  $\mu_i$  ἑκάστου τῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος ἀπὸ τὴν σύνθεσιν αὐτοῦ. Ἡ ἐξάρτησις αὕτη δὲν προβλέπεται ἀπὸ τὴν θερμοδυναμικὴν. Δύναται νὰ προκύψῃ πειραματικῶς ἢ ἐκ τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς. Ἐξ ἀμφοτέρων τῶν πηγῶν δικαιολογεῖται ἡ εἰσαγωγή ἐνὸς συστήματος μὲ ἐξόχως ἀπλᾶς ιδιότητος, τοῦ ἰδανικοῦ διαλύματος, τὸ ὁποῖον, ὡς θὰ ἴδωμεν, διευκολύνει τὴν μελέτην τῶν διαλυμάτων τόσο ἐν τὴν περιοχὴν ὑψηλῆς ἀραιώσεως (ἰδανικῶν ἀραιῶν), ὅσον καὶ καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τῆς συνθέσεώς των (πραγματικῶν διαλυμάτων).

Εἰς τὰς ἀκολουθοῦσας παραγράφους θὰ ἐξετασθοῦν κεχωρισμένως αἱ ὡς ἄνω κατηγορίαι διαλυμάτων.

### § 10.5. Ίδανικά δαλύματα

Ὡς ἐπανελημμένως ἐλέχθη, δὲν ὑφίσταται, ἀπὸ θερμοδυναμικῆς πλευρᾶς, διαφορὰ μεταξὺ μίγματος καὶ διαλύματος. Εἶναι ἐπομένως λογικὸν νὰ ἐπεκτείνωμεν τὴν ἔννοιαν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου μίγματος καὶ εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὑγροῦ μίγματος, δηλαδὴ τοῦ διαλύματος. Κατ' ἀναλογίαν ἡ ἐξίσωσις (10.3.30) θὰ ἠδύνατο νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὸν ὄρισμόν τοῦ ἰδανικοῦ διαλύματος. Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἔχει τὴν μορφήν:

$$\mu_i(P, T, x_i) = \mu_i^+(T) + RT \ln P + RT \ln x_i \quad (10.5.1)$$

Ὑφίσταται ἐν τούτοις μία βασικὴ διαφορὰ μεταξὺ τῆς ἀερίου φάσεως ἀφ' ἐνὸς καὶ τῆς συμπεπυκνωμένης ἀφ' ἑτέρου. Αὕτη ἀφορᾷ εἰς τὴν διάφορον ἐξάρτησιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ἐκ τῆς πίεσεως, ἀναγομένην εἰς τὴν διάφορον ἐξάρτησιν τοῦ ὄγκου ἀπὸ τὴν πίεσιν, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, εἰς τὰς δύο περιπτώσεις. Ὡς ἐλέχθη εἰς τὴν παράγραφον (3.8), ὁ ὄγκος ἐνὸς ἀερίου εἶναι κατὰ προσέγγισιν ἀνάλογος τοῦ ἀντιστρόφου τῆς πίεσεως ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, ἐνῶ εἰς τὰς συμπεπυκνωμένας φάσεις ὁ ὄγκος εἶναι κατὰ προσέγγισιν ἀνάλογος τῆς πίεσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀερίων, ἡ τοιαύτη ἐξάρτησις, ἰσχύουσα ἀπολύτως διὰ τὸ ἰδανικὸν ἀέριον, ὀδηγεῖ εἰς τὴν ἐμφάνισιν τοῦ ὡς πρὸς τὴν πίεσιν λογαριθμικοῦ ὄρου εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1). Ἀντιθέτως, εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν συμπεπυκνωμένων φάσεων, ἡ προαναφερθεῖσα ἐξάρτησις τοῦ ὄγκου ἀπὸ τὴν πίεσιν εἰς χαμηλὰς πιέσεις ὀδηγεῖ, κατὰ τὴν ἔκφρασιν τῆς ἀντιστοίχου ἐξαρτήσεως τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ἀπὸ τὴν πίεσιν (ἐξίσωσις 9.7.11), εἰς τὴν ἐμφάνισιν γραμμικοῦ ὄρου, ὁ ὁποῖος μάλιστα δύναται νὰ παραμεληθῇ.

Δεδομένου ὅτι εἰς συμπεπυκνωμένας φάσεις ἡ ἐπίδρασις τῆς πίεσεως ἐπὶ

τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ αὐτῶν ἀφ' ἑνὸς μὲν εἶναι ἀμελητέα, τουλάχιστον διὰ μετρίας πιέσεις, ἀφ' ἑτέρου δὲ συνήθως δὲν εἶναι γνωστή, εἶναι προτιμότερον διὰ τὰς φάσεις αὐτὰς ἢ ἐξίσωσις (1) νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\mu_i(P, T, x_i) = \mu_i^0(P, T) + RT \ln x_i \quad (10.5.2)$$

Εἰς αὐτὴν ἡ συνάρτησις  $\mu_i^0(P, T)$  παριστᾷ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ συστατικοῦ  $i$  διὰ  $x_i \rightarrow 1$  ὑπὸ  $P$  καὶ  $T$  σταθερά. Ἐπομένως παριστᾷ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ συστατικοῦ  $i$  εἰς καθαρὰν κατάστασιν καὶ εἰς τὴν αὐτὴν φάσιν (ὑγρὰν ἢ στερεὰν) πρὸς τὴν τοῦ διαλύματος καὶ ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν. Ἡ κατάστασις αὕτη ἀποτελεῖ τὴν κατάστασιν ἀναφορᾶς διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τοῦ συστατικοῦ  $i$ . Εἰς ὀρισμένας περιπτώσεις ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς ἐπιλέγεται ἡ κατάστασις τοῦ καθαρῶν συστατικοῦ  $i$  ὑπὸ θερμοκρασίαν τὴν αὐτὴν πρὸς τὴν τοῦ διαλύματος, ἀλλὰ ὑπὸ πίεσιν ἴσην πρὸς τὴν μονάδα, συνήθως ἴσην πρὸς μίαν ἀτμόσφαιραν.

Αἱ βάσει τῶν δύο ὡς ἄνω καταστάσεων ἀναφορᾶς ὑπολογιζόμεναι τιμαὶ χημικοῦ δυναμικοῦ διαφέρουν ἐλάχιστα, τουλάχιστον εἰς τὴν περιοχὴν τῶν συνήθως ἐπὶ τοῦ διαλύματος ἀσκουμένων πιέσεων. Ἐν τούτοις ἡ κρῶτη ἐκ τῶν ὡς ἄνω ὀρισθειῶν καταστάσεων ἀναφορᾶς, ἢ ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν πρὸς τὰς τοῦ διαλύματος, θὰ υἱοθετηθῆ ἔνταυθα, ὡς ὀδηγοῦσα εἰς ἀπλουστεράς ἐκφράσεις τῶν μερικῶν καὶ μέσων γραμμομοριακῶν ἰδιοτήτων διαλύσεως.

Ἡ ἐξίσωσις (2) ἀποτελεῖ τὸν ὀρισμὸν τοῦ ἰδανικοῦ διαλύματος. Ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τὰ χημικὰ δυναμικὰ τῶν  $c$  συστατικῶν τοῦ διαλύματος δὲν εἶναι ἀμοιβαίως ἀνεξάρτητα, ἀλλὰ συνδέονται διὰ τῆς ἐξισώσεως Gibbs-Duhem, θὰ δεῖξωμεν ὅτι ἐὰν διάλυμα εἶναι ἰδανικὸν ὡς πρὸς τὰ  $c - 1$  συστατικά, εἶναι ἀναγκαίως ἰδανικὸν καὶ ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν  $c$ .

Ἡ ἐξίσωσις Gibbs-Duhem (7.5.14), ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν καὶ κατόπιν διαιρέσεως διὰ τοῦ ὀλικοῦ ἀριθμοῦ γραμμομορίων, γράφεται :

$$\sum_1^c x_i d\mu_i = 0 \quad (10.5.3)$$

Διαφόρισις τῆς ἐξισώσεως (2), ὑπὸ  $P, T$  σταθερά, ὀδηγεῖ εἰς τὰς ἐξισώσεις :

$$d\mu_i = \frac{RT}{x_i} dx_i \quad (i = 1, 2, \dots, c - 1) \quad (10.5.4)$$

Εἰσαγωγὴ τῶν ἐξισώσεων (4) εἰς τὴν (3) δίδει :

$$x_c d\mu_c + \sum_1^{c-1} RT dx_i = 0 \quad (10.5.5)$$

Ἄλλα  $\sum_1^c x_i = 1$  καὶ ἐπομένως :

$$dx_c + \sum_1^{c-1} dx_i = 0 \quad (10.5.6)$$

εἴτε :

$$-RTdx_c = \sum_1^{c-1} RTdx_i \quad (10.5.7)$$

Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (7) εἰς τὴν (5) λαμβάνομεν :

$$d\mu_c = RT \frac{dx_c}{x_c} \quad (10.5.8)$$

Ὁλοκλήρωσις τῆς ἐξισώσεως (8) δίδει :

$$\mu_c = \mu_c(P, T) + RT \ln x_c \quad (10.5.9)$$

ὅπου  $\mu_c(P, T)$  σταθερὰ ὀλοκληρώσεως, συνάρτησις τῆς  $P$  καὶ  $T$  μόνον. Δοθέντος ὅτι ἡ ἐξίσωσις (9) ἰσχύει καὶ διὰ  $x_c = 1$ , ἔχομεν :

$$\mu_c(P, T) = \mu_c^0(P, T) \quad (10.5.10)$$

Εἰσαγωγή τῆς ἐξισώσεως (10) εἰς τὴν (9) δίδει διὰ τὸ συστατικὸν  $c$  τὴν σχέσιν :

$$\mu_c = \mu_c^0(P, T) + RT \ln x_c \quad (10.5.11)$$

ἢ ὅποια εἶναι ἡ αὐτὴ πρὸς τὴν (2). Ἐπομένως καὶ τὸ συστατικὸν  $c$  συμπεριφέρεται ὡς ἰδανικόν.

Αἱ ὑπόλοιποι γραμμομοριακαὶ ιδιότητες, ὡς καὶ αἱ μερικαὶ καὶ μέσαι γραμμοριακαὶ ιδιότητες διαλύσεως, δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2) κατὰ τὸν εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων μιγμάτων ἐκτεθέντα τρόπον (§ 10.3).

Οὕτω, λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν ὅτι εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἡ κατάστασις ἀναφορᾶς εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως, ἔχομεν :

$$s_i = - \left[ \frac{\partial \mu_i^0(P, T)}{\partial T} \right]_P - R \ln x_i = s_i^0(P, T) - R \ln x_i \quad (10.5.12)$$

$$h_i = \mu_i^0(T, P) + T s_i^0(T, P) = h_i^0(T, P) \quad (10.5.13)$$

$$v_i = v_i^0(P, T) \quad (10.5.14)$$

(Υπενθυμίζομεν ότι τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα εἶναι ἀνεξάρτητον τῆς πίεσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας).

Διὰ τὰς μερικὰς γραμμομοριακὰς ιδιότητες διαλύσεως,  $\Delta z_i = z_i - z_i^0$ , δεδομένου ὅτι εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἡ κατάστασις ἀναφορᾶς εἶναι ἡ τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν μὲ τὴν τοῦ διαλύματος, ἔχομεν ἐκ τῶν ἐξισώσεων (2) καὶ (12-14):

$$\Delta \mu_i = RT \ln x_i \quad (10.5.15)$$

$$\Delta s_i = -R \ln x_i \quad (10.5.16)$$

$$\Delta h_i = 0 \quad (10.5.17)$$

$$\Delta v_i = 0 \quad (10.5.18)$$

Τέλος διὰ τὰς μέσας γραμμομοριακὰς ιδιότητες διαλύσεως,  $\Delta \bar{z}_m = \sum_1^c x_i \Delta z_i$  λαμβάνομεν ἐκ τῶν (15-18) τὰς ἐξισώσεις:

$$\Delta \bar{G}_m = RT \sum_1^c x_i \ln x_i \quad (10.5.19)$$

$$\Delta \bar{s}_m = -R \sum_1^c x_i \ln x_i \quad (10.5.20)$$

$$\Delta \bar{h}_m = 0 \quad (10.5.21)$$

$$\Delta \bar{v}_m = 0 \quad (10.5.22)$$

Προκύπτει οὕτως ὅτι ἡ μερική γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία καὶ ὁ μερικός γραμμομοριακὸς ὄγκος τῶν συστατικῶν ἰδανικοῦ διαλύματος εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς συνθέσεως αὐτοῦ (ἐξισώσεις 13-14). Ἡ μερική καὶ μέση γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία μίξεως (ἐξισώσεις 17,21), ὡς καὶ ὁ μερικός καὶ μέσος γραμμομοριακὸς ὄγκος μίξεως (ἐξισώσεις 18,22) ἰσοῦνται πρὸς τὸ μηδέν, ὡς ἀκριβῶς καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ἰδανικῶν ἀερίων μιγμάτων.

Διὰ τὸν ὄρισμὸν τοῦ ἰδανικοῦ διαλύματος εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθῇ, ἀντὶ τῆς ἐξισώσεως (2), ἡ ἀνάλογος τῆς (19):

$$\Delta G_m = RT \sum_1^c n_i \ln \left( \frac{n_i}{\sum n_i} \right) \quad (10.5.23)$$

δεδομένου ὅτι  $\Delta \bar{G}_m = \frac{\Delta G_m}{\sum n_i}$ .

Διὰ παραγωγίσεως τῆς (23) ὡς πρὸς  $n_i$ , ὑπὸ P, T σταθερά, προκύπτουν

όλα αι ύπόλοιποι ιδιότητες τών ιδανικών διαλυμάτων. Ίδιαιτέρως άπλοϋς είναι ο ύπολογισμός εις περιπτώσιν ιδανικού διαλύματος εκ δύο συστατικών.

Ή είσαγωγή τής έννοιας του ιδανικού διαλύματος εις την θερμοδυναμικήν μελέτην τών διαλυμάτων εν γένει δικαιολογείται δια πολλούς λόγους, εκ τών όποιων αναφέρομεν τους ακόλουθους: Ή συμπεριφορά του ούτως όρισθέντος διαλύματος είναι ή άπλουστέρα δυνατή, τόσον από φυσικής όσον και από μαθηματικής άπόψεως. Θεωρητικώς προβλέπεται ή συμπεριφορά αυτή κατά την άνάμixin λίαν όμοίων συστατικών, ως π.χ. ισοτόπων. Πειραματικώς διαπιστοϋται ή ύπαρξις κατά προσέγγισιν ιδανικών διαλυμάτων, ως π.χ. τών προερχομένων δι' άναμίξεως βενζολίου και βρωμοβενζολίου, διαδοχικών μελών όμολόγων σειρών, άντιπόδων κλπ. Τέλος, αι όμοιότητες πραγματικών διαλυμάτων προς τα ιδανικά είναι περισσότερο χαρακτηριστικά τών διαφορών των. Ούτως είναι χρήσιμος πάντοτε ή σύγκρισις ένός πραγματικού διαλύματος προς έν αντίστοιχον ύποθετικόν ιδανικόν τής αυτής σύνθεσεως και υπό την αυτήν πίεσιν και θερμοκρασίαν.

### § 10.6. Ίδανικά άραιά διαλύματα

Ο χαρακτηρισμός ένός διαλύματος ως άραιού προϋποθέτει την εις το διάλυμα παρουσίαν ένός εκ τών συστατικών εν μεγάλη περισσειά. Το συστατικόν τουτο όνομάζομεν διαλύτην και χαρακτηρίζομεν συνήθως δια του δείκτου 1.

Πειραματικώς διαπιστοϋται ότι όλα τα διαλύματα, με εξαίρεσιν τα ήλεκτρολυτικά, ύπακούουν, δια  $x_1 \rightarrow 1$ , εις την έξίσωσιν:

$$\mu_i(P, T, x_i) = \mu_i(P, T) + RT \ln x_i \quad (i = 1, \dots, c) \quad (10.6.1)$$

Ή κατάσταση αναφοράς,  $\mu_i(P, T)$ , είναι διάφορος δια τόν διαλύτην άφ' ένός και τα έν διαλύσει συστατικά άφ' έτέρου. Δεδομένου ότι ή έξίσωσις (1) ισχύει δια  $x_1 = 1$ , δυνάμεθα δια τόν διαλύτην να γράψωμεν αυτήν υπό την μορφήν:

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) + RT \ln x_i \quad x_1 \rightarrow 1 \quad (10.6.2)$$

ή όποία είναι όμοία προς την (10.5.2) Έπομένως ως κατάσταση αναφοράς δια τόν διαλύτην λαμβάνεται ή του καθαρού διαλύτου υπό πίεσιν και θερμοκρασίαν τας του διαλύματος.

Ή έξίσωσις όμως (1), ως εκ του όρισμού του άραιού διαλύματος, δέν δύναται να ισχύση δια  $x_i \rightarrow 1$ , όπου  $i = 2, \dots, c$ . Έπομένως δια τα έν

διαλύσει συστατικά δὲν δύναται νὰ ἔχη φυσικὴν σημασίαν ἀνάλογον ἐκείνης, τὴν ὁποίαν ἔχει διὰ τὸν διαλύτην. Διὰ τὰ συστατικά αὐτὰ παριστᾶ μίαν ὀριακὴν ποσότητα διὰ  $x_1 \rightarrow 1$ . Ἐπομένως, διὰ τὰ ἐν διαλύσει συστατικά, ἡ ἐξίσωσις (1) γράφεται :

$$\mu_i = \mu_i^* (P, T) + RT \ln x_i, \quad (i = 2, \dots, c) \quad (10.6.3)$$

$$\delta\text{που:} \quad \mu_i^* (P, T) = \lim_{x_1 \rightarrow 1} (\mu_i - RT \ln x_i) \quad (10.6.4)$$

Αἱ τοιαῦται καταστάσεις ἀναφορᾶς εἶναι ὑποθετικά, δεδομένου ὅτι ἀντιστοιχοῦν πρὸς καταστάσεις εἰς τὰς ὁποίας τὰ συστατικά 2, ..., c θὰ ἠδύναντο νὰ εὐρεθοῦν, ἐὰν διετήρουν τὴν ἰδανικὴν τῶν συμπεριφορὰν μέχρι τῆς καταστάσεως τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ 1. Αἱ καταστάσεις αὗται ἀναφορᾶς χαρακτηρίζονται συνήθως ὡς ἀπείρως ἀραιαὶ καταστάσεις.

Τὰ διαλύματα αὐτὰ διὰ τὴν περιοχὴν  $1 - \epsilon \leq x_1 \leq 1$ , ὅπου  $\epsilon$  μικρὸς θετικὸς ἀριθμὸς, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἐξίσωσις (3) ἀληθεύει, ὀνομάζονται ἰδανικὰ ἀραιά. Τὸ εὖρος τῶν συγκεντρώσεων, ἢ ἄλλως τὸ μέγεθος τοῦ ἀριθμοῦ  $\epsilon$ , ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (1) καὶ (3) αἱ ὑπόλοιποι γραμμομοριακαὶ ιδιότητες τῶν συστατικῶν, ὡς καὶ αἱ μερικαὶ καὶ μέσαι γραμμομοριακαὶ ιδιότητες διαλύσεως τῶν ἰδανικῶν ἀραιῶν διαλυμάτων, δύνανται νὰ προκύψουν κατὰ τὸν συνήθη τρόπον.

Αἱ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες διὰ τὸν διαλύτην ἐκφράζονται διὰ τῶν ἰδίων ἀκριβῶς ἐξισώσεων ὡς καὶ εἰς τὰ ἰδανικὰ διαλύματα, ὡς τοῦτο ἄλλωστε προκίπτει ἐκ τῆς πλήρους συμπτώσεως τῶν ἐξισώσεων (2) καὶ (10.5.2).

Αἱ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες τῶν ἐν διαλύσει συστατικῶν, προκύπτουσαι ἐκ τῆς ἐξισώσεως (3), γράφονται :

$$s_i = s_i^* (T, P) - R \ln x_i, \quad s_i^* (T, P) = - \frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \quad (10.6.5)$$

$$h_i = h_i^* (T, P), \quad h_i^* = \mu_i^* + T s_i^* \quad (10.6.6)$$

$$v_i = v_i^* (T, P) \quad (10.6.7)$$

ὅπου  $s_i^* (P, T)$ ,  $h_i^* (P, T)$  καὶ  $v_i^* (P, T)$  αἱ τιμαὶ τῶν ἀντιστοίχων μεγεθῶν εἰς τὰς ἀπείρως ἀραιὰς καταστάσεις ἀναφορᾶς.

Ὡς προκίπτει ἐκ τῶν ἐξισώσεων (6) καὶ (7), ἡ μερική γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία καὶ ὁ μερικὸς γραμμομοριακὸς ὄγκος εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς συνθέσεως τοῦ διαλύματος εἰς τὴν περιοχὴν ὀρισμοῦ τοῦ ἰδανικοῦ ἀραιοῦ διαλύματος.

Αί μερικοί γραμμομοριακοί ιδιότητες διαλύσεως ( $z_i - z_i^0$ ) διά τὰ ἐν διαλύσει συστατικά, ὡς προκύπτουν ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ των καὶ τῶν ἐξισώσεων (3) καὶ (5-7), δίδονται διά τῶν ἐξισώσεων:

$$\Delta\mu_i = \mu_i^* - \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (10.6.8)$$

$$\Delta s_i = s_i^* - s_i^0 - R \ln x_i \quad (10.6.9)$$

$$\Delta h_i = h_i^* - h_i^0 \quad (10.6.10)$$

$$\Delta v_i = v_i^* - v_i^0 \quad (10.6.11)$$

Σημειώνομεν τὴν διαφορὰν μεταξύ τῶν ἐξισώσεων (10.5.15-18), αἱ ὁποῖαι, ὡς ἐλέχθη, ἰσχύουν διά τὸν διαλύτην, καὶ τῶν ἐξισώσεων (8-11), αἱ ὁποῖαι ἀναφέρονται εἰς τὰ ἐν διαλύσει συστατικά. Αἱ πρῶται δίδουν τὴν μεταβολὴν εἰς τὰς ἀντιστοίχους ιδιότητες κατὰ τὴν μεταφορὰν ἑνὸς γραμμομορίου καθαροῦ διαλύτου εἰς διάλυμα συγκεντρώσεως κειμένης ἐντὸς τῆς περιοχῆς ὁρισμοῦ τοῦ ἰδανικοῦ ἀραιοῦ διαλύματος, ποσότητος δὲ τοιαύτης (ἀπείρου), ὥστε ἡ προσθήκη ἑνὸς γραμμομορίου νὰ μὴ μεταβάλλῃ τὴν συγκέντρωσιν. Εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν αἱ ἐξισώσεις (8-11) δίδουν τὴν μεταβολὴν τῆς ἀντιστοίχου ιδιότητος κατὰ τὴν μεταφορὰν ἑνὸς γραμμομορίου καθαροῦ συστατικοῦ ἰ εἰς διάλυμα ἀπείρου ποσότητος καὶ συγκεντρώσεως κειμένης εἰς τὴν περιοχὴν ὁρισμοῦ τοῦ ἰδανικοῦ ἀραιοῦ διαλύματος.

Αἱ μέσαι γραμμομοριακοί ιδιότητες διαλύσεως ὑπολογίζονται δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (10.2.4), ἡ ὁποία εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν γράφεται:

$$\Delta Z_m = x_1 \Delta z_1 + \sum_2^c x_i \Delta z_i \quad (10.6.12)$$

Οὕτω λαμβάνομεν:

$$\Delta \bar{C}_m = \sum_2^c x_i (\mu_i^* - \mu_i^0) + RT \sum_1^c x_i \ln x_i \quad (10.6.13)$$

$$\Delta \bar{s}_m = \sum_2^c x_i (s_i^* - s_i^0) - R \sum_1^c x_i \ln x_i \quad (10.6.14)$$

$$\Delta \bar{h}_m = \sum_2^c x_i (h_i^* - h_i^0) \quad (10.6.15)$$

$$\Delta \bar{v}_m = \sum_2^c x_i (v_i^* - v_i^0) \quad (10.6.16)$$

Σημειώνομεν τὴν διαφορὰν μεταξὺ τῶν γραμμομοριακῶν ιδιοτήτων διαλύσεως πρὸς σχηματισμὸν ἰδανικοῦ διαλύματος (10.5.19-22) καὶ τῶν ἀντιστοιχῶν πρὸς σχηματισμὸν ἰδανικοῦ ἀραιοῦ διαλύματος. Ἐπίσης ἐκ τῶν (15) καὶ (16) προκύπτει ὅτι ἡ ἀνάμιξις δύο ἀραιῶν ἰδανικῶν διαλυμάτων, ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν, δὲν συνοδεύεται μὲ μεταβολὴν εἰς τὴν ἐνθαλπίαν καὶ τὸν ὄγκον.

### § 10.7. Πραγματικά διαλύματα. Συντελεσταὶ ἐνεργότητος

Ὡς ἤδη ἐλέχθη, ὁ ἀριθμὸς τῶν διαλυμάτων τὰ ὁποῖα, ἔστω καὶ κατὰ προσέγγισιν, συμπεριφέρονται ὡς ἰδανικά, εἶναι πολὺ μικρὸς. Ἡ συμπεριφορὰ τῶν πλείστων τῶν διαλυμάτων, τῶν ὀνομαζομένων *πραγματικῶν διαλυμάτων*, εἶναι διάφορος τῆς διὰ τὰ ἰδανικά διαλύματα περιγραφείσης. Γενικῶς ἡ ἐξάρτησις τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τῶν συστατικῶν πραγματικοῦ διαλύματος ἐκ τῆς συνθέσεως, ὑπὸ P, T σταθερά, δὲν δύναται νὰ προκύψῃ ἀποκλειστικῶς ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς. Ἐπιβάλλει βεβαίως αὕτη ὠρισμένους περιορισμούς, ἐκ τῶν ὁποίων ὁ πλέον σημαντικὸς εἶναι ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως Gibbs · Duhem (10.5.3). Περαιτέρω ἅπαντα τὰ μὴ ἠλεκτρολυτικά διαλύματα συμπεριφέρονται ἀσυμπτωτικῶς (διὰ  $x_1 \rightarrow 1$ ) ὡς ἰδανικά ἀραιὰ διαλύματα.

Ἡ μελέτη πραγματικῶν διαλυμάτων διευκολύνεται, ἐὰν χρησιμοποιηθῇ ὡς σύστημα ἀναφορᾶς, πρὸς σύγκρισιν τῶν ιδιοτήτων του: α) διάλυμα ὑποθετικὸν εὐρισκόμενον ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν καὶ ἔχον τὴν αὐτὴν πρὸς τὸ πραγματικὸν σύνθεσιν, ὑπακοῦον ὅμως, ὡς πρὸς τὴν ἐξάρτησιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ἁπάντων τῶν συστατικῶν του, εἰς τὴν ἐξίσωσιν (10.5.2), δηλαδὴ συμπεριφερόμενον ὡς ἰδανικόν, β) διάλυμα ἐπίσης ὑποθετικόν, ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν, πίεσιν καὶ σύνθεσιν, συμπεριφερόμενον ὅμως εἰς τὴν σύνθεσιν αὐτὴν ὡς ἰδανικὸν ἀραιὸν διάλυμα, δηλαδὴ ὑπακοῦον ὡς πρὸς τὰ συστατικά 2, . . . , c εἰς τὴν ἐξίσωσιν (10.6.3) καὶ βεβαίως τὴν ἐξίσωσιν (10.6.2) ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν 1, τὸν διαλύτην.

Εἰς ἑκατέραν τῶν περιπτώσεων εἶναι χρήσιμος ἡ εἰσαγωγή νέων συναρτήσεων, ὡς τῶν τοῦ *προσθέτου χημικοῦ δυναμικοῦ*, τοῦ *συντελεστοῦ ἐνεργότητος* καὶ τῆς *ἐνεργότητος* δι' ἕκαστον τῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος.

Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ὀρίζομεν ὡς πρόσθετον χημικὸν δυναμικόν,  $\mu_i^{\mathcal{R}}$ , συστατικοῦ i, τὴν διαφορὰν τῆς τιμῆς τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τοῦ συστατικοῦ i εἰς τὸ δεδομένον πραγματικὸν διάλυμα καὶ ἐκείνης εἰς τὸ ὑποθετικὸν σύστημα ἀναφορᾶς, δηλαδὴ τὸ ἀντίστοιχον ἰδανικὸν διάλυμα. Οὕτω, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἐξισώσεως (10.5.2), ἔχομεν διὰ τὸ πρόσθετον χημικὸν δυναμικὸν  $\mu_i^{\mathcal{R}}$ :