

ρουμένων σωματιδίων οφείλεται εις τὰς ὠθήσεις τῶν μορίων τοῦ διαλύτου, ἅτινα ἐν πλήρη συμφωνίᾳ μετὰ τὰς ἀντιλήψεις τῆς κινητικῆς θεωρίας, εὐρίσκονται ἐν συνεχεῖ κινήσει. Ἡ συνιστώσα τῶν ὠθήσεων τούτων εἶναι κατὰ τοὺς λογισμοὺς τῆς πιθανότητος τόσον μεγαλύτερα, ὅσον μικρότερον τὸ αἰωρούμενον σωματίδιον. Διὰ πολὺν μέγαν σωματίον αἱ ἐξ ὄλων τῶν πλευρῶν ἐξασκούμεναι ὠθήσεις ἀναρροῦσι σχεδὸν ἀλλήλας, ἐνῶ διὰ μικρὰ σωματίον ἡ πιθανότης συμμετρικῶν ὠθήσεων γίνεται μικρότερα ὥστε τὸ κολλοειδὲς σωματίον νὰ ὑφίσταται μονοπλεύρους ὠθήσεις προκαλοῦσας τὴν κίνησιν τοῦ Brown.

Ἐὰν διαιρέσωμεν τὸν χῶρον εἰς ἴσους ὄγκους καὶ παρατηρήσωμεν τὸν ἀριθμὸν τῶν κατ' ὄγκον κινουμένων κολλοειδῶν σωματιδίων θὰ ἐξακριβώσωμεν, ὅτι ἐνίοτε λαμβάνει χώραν μετάβασις σωματιδίων ἀφ' ἑνὸς στοιχείου τοῦ χῶρου ἐνθα ἡ συγκέντρωσις τῶν σωματιδίων εἶναι μικρὰ εἰς ἄλλο στοιχείον ὅπου ἡ συγκέντρωσις εἶναι μεγάλη, ὅπως ἀντιθέτως πρὸς τὴν μακροσκοπικὴν ῥοὴν τῶν φαινομένων. Παρατηροῦμεν δηλαδή, ὅτι συμβαίνουν ἀφ' ἑαυτῶν φαινόμενα συνδεδεμένα μετὰ ἐλλάττωσιν τῆς ἐντροπίας.

Τοῦτο δὲν ἀποτελεῖ παράβασιν τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ αξιώματος· διότι ἀκριβῶς ἡ στατιστικὴ αὐτοῦ ἐρμηνεία, ἡ ἀναγωγὴ αὐτοῦ εἰς φαινόμενα πιθανότητος, προβλέπει τοιοῦτου εἴδους μεταβάσεις, ὅταν ὁ θεωρούμενος ἀριθμὸς τῶν σωματιδίων εἶναι μικρὸς. Ἀνωτέρω εἶδομεν, ὅτι ὅταν τὰ δοχεῖα A καὶ B περιέχουσι 4 μόνον ἄτομα τότε ὑφίσταται ἡ πιθανότης $\left(\frac{1}{2}\right)^4$ ἤτοι $\frac{1}{16}$ νὰ συσσωρευθῶσι καὶ τὰ τέσσαρα διὰ τινὰ χρονικὴν στιγμήν εἰς τὸν χῶρον A, δηλαδή νὰ δημιουργήσωσι ἀφ' ἑαυτῶν διαφορὰς πιέσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Γ'.

Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΙΣ ΔΙΑΛΥΣΕΩΣ

§ 1. Χαρακτηρισμὸς τῶν πραγματικῶν διαλυμάτων.

Ἐὰν φέρωμεν εἰς ἐπαφὴν δύο ὑγρά, ἅτινα μίγνυνται εἰς ὅλας τὰς ἀναλογίας θὰ παρατηρήσωμεν, ὅτι κατ' ἀρχὰς ταῦτα ἀποτελοῦσι δύο στοιβάδας, αἵτινες σὺν τῷ χρόνῳ δι' ἀμοιβαίας διαχύσεως εἰσχωροῦν εἰς ἀλλήλας μέχρι τελείας ἐξισώσεως τῶν συνθέσεων των καὶ σχηματισμοῦ ἑνὸς ὁμογενοῦς διαλύματος. Τὸ φαινόμενον τοῦτο λαμβάνει χώραν ἀφ' ἑαυτοῦ καὶ θὰ ἠδύνητο καταλλήλως ἐκμεταλλεῖται νὰ ἀποδώσῃ ποσὸν τι

ὠφελίμου ἔργου. Ἀπὸ θερμοδυναμικῆς ἀπόψεως χαρακτηρίζομεν ὡς αἰτίαν τοῦ φαινομένου τῆς διαλύσεως τὸ γεγονός, ὅτι ἡ ἐλευθέρως ἐνεργεια τοῦ ἀρχικοῦ συστήματος (δηλ. τῶν δύο μὴ εἰσέτι ἀναμιχθεῖσων φάσεων) εἶναι μεγαλύτερα τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας τοῦ τελικοῦ συστήματος, δηλαδή τοῦ διαλύματος. Ἡ ἀμοιβαία διάλυσις τῶν δύο φάσεων ἐπρεπε νὰ συμβῆ, διότι οὕτω ἡ ἐλευθέρως ἐνεργεια τοῦ συστήματος ἐλαττοῦται, ἡ ἐντροπία αὐτοῦ ἀξιάναται καὶ τὸ σύστημα περιπίπτει εἰς μίαν πιθανωτέραν κατάστασιν.

Κινητικῶς δυνάμεθα νὰ παραβάσωμεν τὸ φαινόμενον τῆς διαλύσεως τῶν δύο φάσεων μετὰ τὴν ἀμοιβαίαν διείσδυσιν δύο ἀερίων διὰ διαχύσεως καὶ νὰ παραδεχθῶμεν, ὅτι ἡ ἐκ τῆς θερμικῆς κινήσεως τῶν ἀτόμων προερχομένη τάσις αὐτῶν πρὸς ἐξάπλωσιν ὑφίσταται ἀκόμη καὶ εἰς τὴν ὑγρὰν καὶ στερεὰν κατάστασιν, ὡς ἄλλως τε ἀποδεικνύει ἡ ὑπαρξίς τάσεως τινὸς ἀτμῶν ὑπεράνω τῆς ὑγρᾶς ἢ στερεᾶς φάσεως. Ἡ παραδοχὴ μιᾶς τάσεως πρὸς ἐξάπλωσιν ἢ διασπορὰν δὲν ἐπαρκεῖ ὅμως νὰ ἐξηγήσῃ τὰ φαινόμενα τῆς διαλύσεως, διότι ἡ παρατήρησις διδάσκει, ὅτι πλεῖστα ὅσα ὑγρά καὶ στερεὰ δὲν δεικνύουν οὐδεμίαν τάσιν ἀμοιβαίας διαλύσεως, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ ἀέρια, τὰ ὅποια ἄνευ διακρίσεως μίγνυνται εἰς πάσας τὰς ἀναλογίας.

Ὡς δεῦτερος βασικὸς συντελεστής, ὅστις καθορίζει τὴν ἀμοιβαίαν διαλυτότητα δύο φάσεων πρέπει νὰ θεωρηθῆ καὶ ὁ λόγος τῶν δυνάμεων συνοχῆς τῶν μορίων μιᾶς ἐκάστης τῶν φάσεων ὡς πρὸς τὰς δυνάμεις τὰς ὁποίας ἐξασκοῦν ἐπ' ἀλλήλων τὰ δύο ἑτερογενῆ μέρη. Ὅσον μικρότερος ὁ λόγος αὐτός, τόσον μεγαλύτερα διαλυτότητα τῶν δύο φάσεων πρέπει νὰ ἀναμείνωμεν. Ἐκ τοῦ ἀπλοῦ αὐτοῦ συλλογισμοῦ προκύπτει ὁ ποιοτικὸς κανὼν, ὅτι ἡ ἀμοιβαία διαλυτότης δύο οὐσιῶν εἶναι τόσον μεγαλύτερα, ὅσον συγγενέστερα εἶναι αἱ δύο οὐσίαι ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως.

Πράγματι παρατηρεῖται, ὅτι αἱ ὀργανικαὶ οὐσίαι εἶναι εὐδιάλυτοι εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες καὶ ἀδιάλυτοι εἰς ὕδωρ, τὸ ὅποῖον εὐχερῶς διαλύει ἄλατα. Ὄργανικαὶ ἐνώσεις καθίστανται ἀφ' ἑτέρου διαλυταὶ εἰς ὕδωρ, ὅταν προσεθῶσι εἰς αὐτὰς ομάδες, αἵτινες ἔχουσι χημικὴν συγγένειαν πρὸς τὸ ὕδωρ ὡς OH, HSO₃, κ. τ. λ. Τὰ μέταλλα, ὡς ἔχοντα τελείως ἰδιόρρυθμον ἐσωτερικὴν κατασκευὴν, δὲν διαλύονται οὔτε εἰς ὕδωρ οὔτε εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες, δεικνύουσι ὅμως μεγάλην ἀμοιβαίαν διαλυτότητα, ὡς δεικνύει ὁ σχηματισμὸς κραμάτων.

Πέραν τῶν γενικῶν καὶ ποιοτικῶν αὐτῶν κανόνων καὶ τινων ἄλλων περιορισμένης μόνον ἰσχύος, δὲν καταρωθῶθῃ μέχρι σήμερον νὰ ἀναπτύχθῃ θεωρία, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὁποίας θὰ ἠδύνητο τις νὰ προείπῃ τὸ μέγεθος τῆς διαλυτότητος οὐσίας τινὸς εἰς διαλύτας.

Πλήθος πειραματικῶν δεδομένων μᾶς πείθει, ὅτι ἡ εἰς διαλύτην τινὰ

διαλυθείσα ουσία εύρισκται εἰς κατάστασιν λεπτοτάτου, μοριακοῦ διαμερισμοῦ. Τὰ μόρια τοῦ διαλύτου παρεμβalόμενα μεταξὺ τῶν μορίων τῆς οὐσίας προκαλοῦν σκεδασμὸν αὐτῆς μέχρι μοριακῶν διαστάσεων, διότι οὔτε διὰ τοῦ μικροσκοπίου οὔτε διὰ τοῦ ὑπερμικροσκοπίου δύναται νὰ παρατηρηθῇ ἀνομοιογένειά τις. Τὸ δὲ φαινόμενον τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως, δηλαδὴ τῆς πίεσεως τὴν ὁποίαν τὰ ἐν διαλύσει σωματίδια ἐξασκοῦν ἐπὶ τῶν παρεῖων τοῦ δοχείου, ἐπιτρέπει νὰ προσδιορίσωμεν ἀπ' εὐθείας τὸν βαθμὸν τοῦ διαμερισμοῦ, ἥτοι τὸ μέγεθος τῶν ἐν διαλύσει σωματιδίων. Καὶ τοῦτο διότι, ὡς πάραυτα θέλομεν εἶδει, τὸ ἐν διαλύσει σῶμα εἰς τὰ πραγματικὰ διαλύματα συμπεριφέρεται ὡς νὰ εὐρίσκετο εἰς ἀέριον κατάστασιν ὑπὸ τὰς συνθήκας ὄγκου καὶ θερμοκρασίας τοῦ διαλύματος.

§ 2. Ὄσμωτικὴ πίεσις καὶ ὠσμωτικὰ διαφράγματα.

Ὁ Βοτανικὸς Pfeffer (1848) παρατήρησε πρῶτος τὸ φαινόμενον τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως εἰς ἐνδοκυτταρικά ὑγρά, δώσας τὴν πραγματικὴν ἐρμηνεῖαν αὐτοῦ.

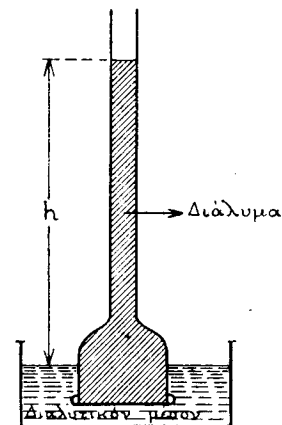
Ὅτι πράγματι οὐσία τις ἐν διαλύσει ἐξασκεῖ πίεσιν ἐπὶ τῶν παρεῖων τοῦ δοχείου τοῦ περιλαμβάνοντος τὸ διάλυμα, καθίσταται προφανὲς ἐὰν χωρίσωμεν τὸ διάλυμα τοῦτο ἀπὸ τὸ καθαρὸν διαλυτικὸν μέσον διὰ μιᾶς λεγομένης ἡμιπερατῆς μεμβράνης ἢ ὠσμωτικοῦ διαφράγματος, τὸ ὁποῖον ἔχει τὴν ιδιότητα νὰ εἶναι διαπερατὸν μὲν διὰ τὰ μόρια τοῦ διαλύτου, ἀδιαπερατὸν δὲ διὰ τὰ μόρια τοῦ ἐν διαλύσει σώματος. Τότε παρατηρεῖται, ὅτι τὸ διαλυτικὸν μέσον εἰσρέει διὰ τῆς μεμβράνης εἰς τὸ διάλυμα, ἀνερχομένης οὕτω τῆς στάθμης ἐν αὐτῷ (βλέπε σχημ. 29). Ἡ εἰσροὴ τοῦ διαλύτου εἰς τὴν ὠσμωτικὴν κυψέλην, ὡς θέλομεν ὀνομάσει τὸ δοχεῖον, παύει, ὅταν ἡ ὑδροστατικὴ πίεσις τῆς στήλης h γίνῃ ἴση πρὸς τὴν ὠσμωτικὴν πίεσιν τοῦ διαλύματος.

Δυνατὸν νὰ ἐκπλήξῃ τὸ γεγονός, ὅτι παρ' ὅτι τὸ διάλυμα παρουσιάζει πίεσιν ἐκ τῶν ἔσω πρὸς τὰ ἔξω, προερχομένην ἐκ τῶν ὠθήσεων τῶν ἐν διαλύσει μορίων, ἐν τούτοις λαμβάνει χώραν εἰσροὴ διαλυτικοῦ μέσου ἐναντίον τῆς φορᾶς τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως. Τοῦτο ὅμως συμβαίνει, διότι τὰ μόρια τοῦ ἐν διαλύσει σώματος ἀνακλώμενα ἐπὶ τοῦ ὠσμωτικοῦ διαφράγματος ὠθοῦν τὰ πρὸ αὐτῶν μόρια τοῦ διαλύτου πρὸς τὰ ἔξω καὶ ὑποκινοῦν οὕτω τὰ ἐκεῖθεν τοῦ διαφράγματος μόρια τοῦ ὕδατος νὰ ἀναπληρώσουν τὰ δημιουργούμενα κενά, διερχόμενα διὰ τοῦ φράγματος.

Ἄλλὰ καὶ διὰ τῆς λεγομένης ἐνδοπίεσεως εἶναι δυνατὸν νὰ δώσῃ τις παραστατικὴν ἐρμηνεῖαν τοῦ φαινομένου αὐτοῦ. Εἶναι γνωστὸν, ὅτι εἰς ὅλα τὰ ὑγρά ὑπάρχει δύναμις τις, ἥτις κατευθύνεται ἀπὸ τῆς ἐπιφα-

νείας πρὸς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ ὑγροῦ. Διὰ διαλύσεως οὐσίας τινὸς ἢ πίεσις αὕτη ἐλαττοῦται, διότι ἐναντίον αὐτῆς δρᾷ ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις τοῦ διαλυθέντος σώματος, ἥτις κατευθύνεται ἐκ τῶν ἔσω πρὸς τὰ ἔξω. Συνεπῶς, ὅταν τὸ διάλυμα ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ διαλυτικὸν μέσον, μέσῳ μιᾶς ἡμιπερατῆς μεμβράνης, εἶναι ὡς ἐὰν ἤρχοντο εἰς ἐπαφὴν δύο ὑγρά, τὴν ἐπιφάνειαν τῶν ὁποίων βαρύνουν διάφοραι πίεσεις. Ἀποτέλεσμα αὐτοῦ εἶναι ἡ ἀνύψωσις τῆς στάθμης τοῦ ἐντὸς ὑγροῦ, μέχρις ὅτου ἡ ὑδροστατικὴ πίεσις ἀντισταθμίση τὴν διαφορὰν τῶν δύο πίεσεων.

Πλεῖστα ὄργανικα μεμβράνια, ὡς καὶ τὰ τοιχώματα κυττάρων, ἔχουσι τοιαύτας ιδιότητες ἡμιπερατῶν διαφραγμάτων. Ἐπίσης ὠρισμένα δυσδιάλυτα ἄλατα ὡς ὁ σιδηροκυανιοῦχος χαλκός, εἶναι κατάλληλα πρὸς κατασκευὴν ὠσμωτικῶν κυττάρων. Πρὸς τοῦτο ἐμβαπτίζομεν πορῶδες δοχεῖον περιέχον σιδηροκυανιοῦχον κάλιον ἐντὸς δευτέρου δοχείου περιέχοντος διάλυμα θεϊκοῦ χαλκοῦ. Τὰ δύο διαλύματα, εἰσδύοντα εἰς τοὺς πόρους τοῦ δοχείου, συναντῶνται καὶ σχηματίζουν ἕξμα σιδηροκυανιοῦχου χαλκοῦ, ὅπερ παραμένει προσηρητημένον ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων καὶ χωρίζει τὰ δύο διαλύματα δίκην μεμβράνης. Τὸ δοχεῖον αὐτὸ δύναται τότε νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς ὠσμωτικὸν κύτταρον πρὸς μέτρησιν τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως διαλύματός τινος.



Σχ. 29.

Μετρήσεις γινόμεναι διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς, ἔφερον εἰς φῶς τὰς ἑξῆς κανονικότητας:

1) Ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις διαλύματός τινος, μετρούμενη ὡς ὑδροστατικὴ στήλη εἰς τὸ ὠσμωτικὸν κύτταρον, εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν τοῦ διαλύματος.

2) Ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος, ἐκπεφρασμένην εἰς ἀριθμὸν γραμμομορίων τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας εἰς τὴν μονάδα τοῦ ὄγκου.

Ἐὰν χαρακτηρίσωμεν τὴν ὠσμωτικὴν πίεσιν διὰ τοῦ συμβόλου π , θὰ ἔχωμεν:

$$\pi = k \cdot c \cdot T \quad (132)$$

ἐνθα c σημαίνει τὴν συγκέντρωσιν, ἥτοι $c = \frac{n}{v}$ καὶ k τὸν συντελεστὴν τῆς ἀναλογίας. Δι' αὐτὸν εὐρέθῃ πειραματικῶς, ὅτι ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν μὲ τὴν σταθερὰν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων R . Ἡ ἐξίσωσις (132) δύναται συνεπῶς νὰ γραφῇ ὡς ἑξῆς:

$$\pi = c \cdot RT$$

καὶ ἐπειδὴ

$$\pi = \frac{n}{v} \cdot RT,$$

ἔχομεν

$$\pi \cdot v = nRT. \quad (133)$$

Ἐξ αὐτῶν βλέπομεν, ὅτι ἡ ἐξίσωσις ἡ περιγράφουσα τὴν κατάστασιν τοῦ ἐν διαλύσει σώματος εἶναι ἡ αὐτὴ μετὰ τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν τῶν ἰδανικῶν αερίων (13). Πρέπει λοιπὸν νὰ συμπεράνωμεν, ὅτι τὸ ἐν διαλύσει σῶμα εὐρίσκεται εἰς τὴν αὐτὴν κατάστασιν, εἰς τὴν ὁποίαν θὰ εὐρίσκητο ἐὰν ἐξαερούμενον κατελάμβανεν ὄγκον ἴσον μετὰ τὸν ὄγκον τοῦ διαλύματος εἰς τὴν θερμοκρασίαν T .

Ἡ μεγάλη πρακτικὴ σημασία τῆς διαπιστώσεως αὐτῆς ἔγκειται εἰς τὴν δυνατότητα προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους οὐσιῶν, αἵτινες δὲν δύνανται νὰ ἐξαερωθῶσι ἄνευ ἀποσυνθέσεως, ὡς εἶναι ὅλαι σχεδὸν αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις μεγάλου μοριακοῦ βάρους. Πρὸς τοῦτο ἀναζητοῦμεν τὸν κατάλληλον διαλύτην, διαλύομεν ἐν αὐτῷ ὄρισμένον ἀριθμὸν γραμμαρίων τῆς οὐσίας καὶ προσδιορίζομεν τὸ ὕψος τῆς στήλης, εἰς τὸ ὁποῖον φθάνει ὁ εἰσρέων διαλύτης εἰς ὠσμωτικὸν τι κύτταρον. Οὕτω προσδιορίζεται ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις π τοῦ διαλύματος καὶ ἐξ αὐτῆς, γνωστῆς οὐσῆς τῆς θερμοκρασίας, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἐξισώσεως (133) τὸ n , δηλ. ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων, τὸν ὁποῖον ἀντιπροσωπεύουν τὰ διαλυθέντα γραμμάτια τῆς οὐσίας, ἀφοῦ ἰσχύει:

$$n = \frac{gT}{M}$$

Ἡ μέθοδος ὅμως αὕτη προσδιορισμοῦ ἀγνώστου μοριακοῦ βάρους δὲν εἶναι ἀκριβής, διότι αἱ χρησιμοποιούμεναι μεμβράναι καθίστανται σὺν τῷ χρόνῳ διαπεραταὶ καὶ διὰ τὰς ἐν διαλύσει οὐσίας καὶ διότι ὁ χρόνος, ὅστις παρέρχεται ἕως ὅτου ἡ στήλη φθάσῃ εἰς τὸ ὕψος τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν ὠσμωτικὴν πίεσιν τοῦ διαλύματος, εἶναι πολὺ μακρὸς.

Κατωτέρω θέλομεν εἶδει, ὅτι ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις διαλύματος τινος ἐπιφέρει ἐλάττωσιν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου, ἥτις συνεπάγεται ἀνύψωσιν τοῦ σημείου τῆς ζέσεως καὶ ταπείνωσιν τοῦ σημείου τῆς τήξεως αὐτοῦ. Ἐκ τῶν διαφορῶν δὲ αὐτῶν προσδιορίζεται τὸ μοριακὸν βᾶρος τῆς οὐσίας μετ' ἀκριβείας.

§ 3. Αἱ διὰ διαλύσεως οὐσίας τινὸς προκαλούμεναι μεταβολαὶ τῶν σταθερῶν τοῦ διαλύτου.

Ἡ κυριώτερα μεταβολὴ σταθερᾶς, ἥτις παρατηρεῖται κατὰ τὴν διάλυσιν οὐσίας τινὸς μὴ πτητικῆς εἰς διαλύτην, εἶναι ἡ ἐλάττωσις τῆς

τάσεως τῶν ἀτμῶν αὐτοῦ. Τὸ διάλυμα ἔχει μικροτέραν τάσιν ἀτμῶν τῆς τοῦ καθαροῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ ἐξ αὐτοῦ προκύπτει ἀναγκαστικῶς, ὡς κατωτέρω θέλομεν δεῖξει, ὅτι τὸ μὲν σημεῖον τῆς τήξεως τοῦ διαλύματος κεῖται εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν, τὸ δὲ σημεῖον ζέσεως εἰς ὑψηλοτέραν τῆς τοῦ διαλύτου.

Ἐκτὸς τῆς ἀπ' εὐθείας πειραματικῆς ἀποδείξεως τῆς ταπείνωσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου διὰ διαλύσεως οὐσίας τινός, αὕτη δύναται νὰ παραχθῇ κατὰ τὸν ἐξῆς ποιοτικὸν μὲν, ἀλλὰ λίαν παραστατικὸν τρόπον:

Ἡ ἐπιφάνεια τοῦ διαλύματος μιᾶς μὴ πτητικῆς οὐσίας δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ὠσμωτικὸν διάφραγμα, κατ' ὅσον αὕτη εἶναι διαπερατὴ μὲν διὰ τὰ μόρια τοῦ διαλύτου, τὰ ὁποῖα ἐλευθέρως διερχόμενα πρὸς τὴν μίαν καὶ τὴν ἄλλην κατεύθυνσιν δημιουργοῦσι συγκέντρωσιν τινα εἰς τὴν ἀέριον φάσιν ἀνταποκρινομένην εἰς τὴν τάσιν ἀτμῶν αὐτοῦ, ἀδιαπέρατος δὲ διὰ τὰ μόρια τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας, ἀφοῦ θεωροῦμεν αὐτὰ ὡς μὴ πτητικά. Κατ' ἀκολουθίαν ἡ ἀέριος φάσις ἀπ' ἐνός καὶ τὸ διάλυμα ἀπ' ἑτέρου παριστῶσι τὰς δύο πλευράς, τὴν τοῦ καθαροῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ τοῦ διαλύματος ὠσμωτικῆς κυψέλης, τῆς ὁποίας ἡ ἡμιπερατὴ μεμβράνη εἶναι ἡ ἐπιφάνεια τοῦ διαλύματος. Οὕτω, συμφώνως πρὸς τὰ ἀναπτυχθέντα εἰς τὴν 2^{αν} παραγράφον, τὰ μόρια τοῦ καθαροῦ διαλυτικοῦ μέσου δηλ. τῆς ἀερίου φάσεως πρέπει νὰ εἰσχωρήσῃ διὰ τοῦ διαφράγματος εἰς τὸ διάλυμα, ἵνα ἀραιώσῃ αὐτό. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἡ ἰσορροπία μεταξὺ ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως, παρισταμένη διὰ τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν αὐτῆς, διαταράσσεται διὰ διαλύσεως τῆς οὐσίας καὶ πρέπει, ἵνα ἀποκατασταθῇ ἐκ νέου, νὰ ἐπέλθῃ ἐλάττωσις τοῦ κατὰ κυβικὸν ἑκατοστὸν ποσοῦ τῶν μορίων τῆς ἀερίου φάσεως. Ἄρα ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος, παριστῶσα τὴν νέαν ἰσορροπίαν μεταξὺ ἀερίου φάσεως καὶ διαλύματος, θὰ εἶναι μικροτέρα τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ διαλύτου.

Τὸ μέγεθος τῆς ἐλαττώσεως αὐτῆς ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μέγεθος τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως τοῦ διαλύματος. Τὴν ἐξάρτησιν αὐτὴν δίδει ἡ ἐξίσωσις τοῦ van't Hoff:

$$\pi = \frac{\rho}{M_0} RT \ln \frac{p_0}{p_1} \quad (134)$$

ἔνθα p_0 , M_0 , ρ σημαίνουν τὴν τάσιν ἀτμῶν, τὸ μοριακὸν βᾶρος, τὸ εἰδικὸν βᾶρος τοῦ διαλύτου καὶ p_1 τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος. Ἡ παραγωγή τῆς ἐξισώσεως τοῦ van't Hoff, ἥτις ἰσχύει μόνον δι' ἀραιὰ διαλύματα, γίνεται ὡς ἐξῆς:

Εἰς ὠσμωτικὴν κυψέλην τοῦ σχήματος (30) εὐρίσκεται ἐπὶ τῆς πλευρᾶς A ὁ καθαρὸς διαλύτης καὶ εἰς τὴν πλευρᾶν B τὸ διάλυμα, χωριζόμενον διὰ κινητοῦ ἐμβόλου M τοῦ ὁποίου ἡ παρεῖα ὑποτίθεται ὅτι ἔχει

τάς ημιπερατάς ιδιότητας ενός ωσμωτικού διαφράγματος. Τῇ βοήθειᾳ τοῦ δοχείου τούτου θέλομεν υποβάλλει τὸ σύστημα διάλυμα - διαλύτης εἰς κυκλικὴν μεταβολὴν διὰ τῶν ἑξῆς τεσσάρων βαθμίδων :

1) Προσφέροντες τὸ ποσὸν θερμότητος $-Q$ εξατμίζομεν n γραμμομόρια τοῦ διαλύτου.

2) Φέρομεν εἰς συγκοινωνίαν τὸ δοχεῖον A μετὰ τοῦ δοχείου E καὶ διὰ μετατοπίσεως τοῦ ἐμβόλου ἐλαττοῦμεν τὴν πίεσιν τῶν εξατμισθέντων n γραμμομορίων ἀπὸ τῆς τιμῆς p_0 (τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ διαλύτου) εἰς τὴν τιμὴν p_i (τάσιν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος). Τὸ ἀέριον ἐκτονούμενον παράγει τὸ ἔργον $A = nRT \ln \frac{p_0}{p_i}$.

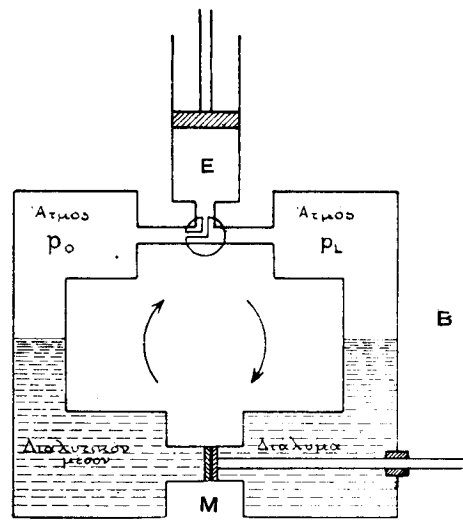
3) Ἀποκαθιστῶμεν, διὰ στροφῆς τῆς στρόφιγγος, τὴν συγκοινωνίαν τοῦ δοχείου E μετὰ τοῦ δοχείου B καὶ συμπυκνοῦμεν τὰ n γραμμομόρια τοῦ διαλύτου, ἐμφανιζομένου τοῦ ποσοῦ θερμότητος $+Q$, ἴσου πρὸς τὸ ποσόν, ὅπερ κατηναλώσαμεν διὰ τὴν εξατμίσιν των. Τὸ ποσὸν τοῦ διαλύματος θεωροῦμεν ἀρκούντως μεγάλο, ὥστε ἡ προσθήκη τῶν n γραμμομορίων τοῦ διαλύτου νὰ μὴ ἀλλοιώνη τὴν συγκέντρωσιν αὐτοῦ.

4) Διὰ μετατοπίσεως τοῦ ἐμβόλου M τοῦ φέροντος τὸ ὠσμωτικὸν διάφραγμα μεταφέρομεν τὰ n γραμμομόρια τοῦ διαλύτου ἀπὸ τὸ δοχεῖον τοῦ διαλύματος εἰς τὸ δοχεῖον τοῦ καθαροῦ διαλύτου. Πρὸς τοῦτο πρέπει νὰ καταβάλλω-

μεν ἔργον, ἴσον πρὸς τὸ γινόμενον $\pi \cdot dV$, ἔνθα π σημαίνει τὴν ὠσμωτικὴν πίεσιν τοῦ διαλύματος καὶ dV τὸν ὄγκον τοῦ διαλύτου, ὅστις περιέχει n γραμμομόρια αὐτοῦ, τοὔτεστιν $\frac{M_0 n}{\rho}$, ἔνθα ρ παριστᾷ τὴν πυ-

κνότητα αὐτοῦ. Ἡ μεταφορὰ αὕτη ἐπιτυγχάνεται διὰ μετακινήσεως τοῦ ἐμβόλου, καθόσον ἡ παρεῖα αὐτοῦ εἶναι διαπερατὴ μόνον διὰ τὰ μόρια τοῦ διαλύτου καὶ ἀδιαπέρατος διὰ τὰ μόρια τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας.

Οὕτω ἐπανερχεται τὸ σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν αὐτοῦ κατάστασιν καὶ πρέπει, συμφώνως πρὸς τὸ πρῶτον ἀξίωμα τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα ὄλων



Σχ. 30.

τῶν μετατραπέντων ποσῶν ἐνεργείας νὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν, ἦτοι :

$$-Q + nRT \ln \frac{p_0}{p_i} + Q - \pi dV = 0$$

καὶ ἔξ αὐτοῦ

$$nRT \ln \frac{p_0}{p_i} - \pi \frac{nM_0}{\rho} = 0$$

καὶ

$$\pi = \frac{\rho}{M_0} RT \ln \frac{p_0}{p_i} \quad (134)$$

Ἡ διερεύνησις τῆς ἐξισώσεως (134), ἥτις εἶναι ἀναγκαία ἀπόρροια τοῦ πρώτου ἀξιώματος τῆς Θερμοδυναμικῆς, μᾶς πείθει, ὅτι ἡ ὑπαρξίς ὠσμωτικῆς πίεσεως ἐν τῷ διαλύματι ἐπιφέρει μεταβολὴν εἰς τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου. Διότι τότε μόνον τὸ π ἔχει τιμὰς θετικὰς καὶ διαφόρους τοῦ μηδενός, ὅταν ἰσχύη $p_0 > p_i$, δηλ. ὅταν τὸ διάλυμα ἔχη μικροτέραν τάσιν ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ διαλυτικοῦ μέσου.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἐξάρτησιν τῆς ταπεινώσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας, εὐρέθη ὑπὸ τοῦ Raoult ἐμπειρικῶς, ὅτι ἡ σχετικὴ ταπείνωσις, ἀναφερομένη εἰς τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος, ἰσοῦται μὲ τὸν λόγον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων τοῦ διαλύτου n_0 πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν μορίων τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας n_i , ἦτοι :

$$\frac{n_0}{n_0} = \frac{p_0 - p_i}{p_i} \quad (135)$$

Ὁ νόμος τοῦ Raoult δύναται νὰ παραχθῇ ἐκ τῆς γενικῆς ἐξισώσεως (134) τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως τοῦ van't Hoff, κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον ἐκ τοῦ ὁποῖου ἐμφαίνεται, ὅτι ὁ κανὼν αὐτὸς ἰσχύει μόνον δι' ἀραιὰ διαλύματα.

Ἐπειδὴ ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν καὶ τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (133), θὰ ἰσχύη ἡ ἰσότης :

$$c RT = \frac{\rho}{M_0} RT \ln \frac{p_0}{p_i}$$

καὶ δι' ἀπλοποιήσεως

$$c = \frac{\rho}{M_0} \ln \frac{p_0}{p_i}$$

Θέτοντες ἀντὶ τῆς συγκεντρώσεως c τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας τὸ ἴσον τῆς $\frac{n_0}{V}$ καὶ ἀντὶ $\frac{\rho}{M_0}$ τὸ ἰσοδύναμον $\frac{n_0}{V}$ φθάνομεν εἰς τὴν παράστασιν :

$$\frac{n_0}{n_0} = \ln \frac{p_0}{p_i}$$

ἥτις δύναται νὰ γραφῆ καὶ ὡς ἐξῆς :

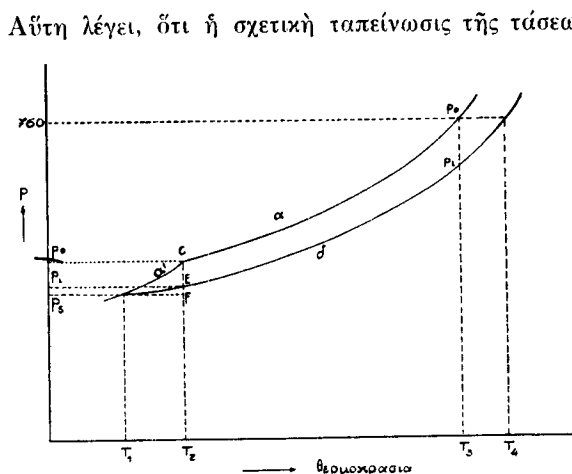
$$\frac{n_d}{n_i} = \ln \left(\frac{p_0 - p_i}{p_i} + 1 \right)$$

Δι' ἀραιὰ ὁμως διαλύματα, ὅταν δηλαδή ἡ ταπείνωσις τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν εἶναι μικρά, τὸ δεξιὸν μέλος τῆς ἐξισώσεως δύναται νὰ ἀντικατασταθῆ διὰ τῆς παραστάσεως $\frac{p_0 - p_i}{p_i}$ πρὸς τὴν ὁποίαν ἐξισοῦται τόσον περὶσσότερον, ὅσον ἡ διαφορὰ $p_0 - p_i$ τείνει πρὸς τὸ μηδέν. Οὕτω φθάνομεν εἰς τὸν ἐμπειρικὸν τύπον τοῦ Raoult,

$$\frac{n_d}{n_i} = \frac{p_0 - p_i}{p_i}$$

ἐκ τοῦ ὁποίου δι' ἀλγεβρικῶν μετατροπῶν καταλήγομεν εἰς τὴν παράστασιν :

$$\frac{n_i}{n_0 + n_i} = \frac{p_0 - p_i}{p_0} \quad (136)$$



Σχ. 31.

Αὕτη λέγει, ὅτι ἡ σχετικὴ ταπείνωσις τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου ἰσοῦται μὲ τὸ μοριακὸν κλάσμα τοῦ διαλύματος, δηλαδή μὲ τὸν λόγον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἐν διαλύσει μορίων πρὸς τὸν ὅλκον ἀριθμὸν τῶν μορίων τοῦ διαλύτου καὶ τῆς διαλυθείσης οὐσίας.

Ὁ νόμος τοῦ Raoult ἐπιβεβαιοῦται, ὡς ἤδη ἐλέγχθη, πειραματικῶς καὶ ἰσχύει δι' ὅλας ἐν γένει τὰς οὐσίας καὶ τὰς θερμοκρασίας, ἀρκεῖ αἱ συγκεντρώσεις νὰ εἶναι ἀρκούντως μικραί. Ὁ προσδιορισμὸς τῆς μοριακῆς συγκεντρώσεως καὶ κατ' ἀκολουθίαν τοῦ μοριακοῦ βάρους οὐσίας τινὸς ἀνήχθη οὕτω εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὑπ' αὐτῆς προκαλουμένης ταπείνωσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν οἰουδήποτε διαλυτικοῦ μέσου.

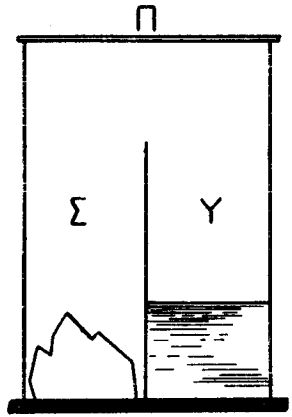
Μετὰ μεγαλυτέρας ὁμως ἀκριβείας γίνεται ὁ προσδιορισμὸς τοῦ σημείου τῆς τήξεως καὶ τοῦ σημείου τῆς ζέσεως τοῦ διαλύματος, ἅτινα δὲν συμπίπτουν μετὰ τῶν σημείων τήξεως καὶ ζέσεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου, λόγῳ τῆς διαφορᾶς εἰς τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν αὐτῶν.

Τὰς σχέσεις αὐτὰς θέλομεν παραγάγει ἀκολούθως.

Ἡ καμπύλη α τοῦ σχημ. 31 παριστᾷ τὴν πορείαν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου, συναρτήσῃ τῆς θερμοκρασίας. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_2 ἡ καμπύλη ἀλλάζει ἀποτόμως τὴν πορείαν αὐτῆς. Ἡ καμπύλη α' παριστᾷ τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου ἐν στερεᾷ καταστάσει. Τὸ σημεῖον τῆς τομῆς τῶν δύο καμπυλῶν c παριστᾷ τὴν θερμοκρασίαν, ἔνθα ἡ ὑγρὰ καὶ ἡ στερεὰ φάσις εὐρίσκονται ἐν ἰσορροπίᾳ. Τὸ σημεῖον c εἶνε τὸ σημεῖον τῆς τήξεως τοῦ διαλύτου.

Ὅτι εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σημείου τῆς τήξεως ἡ ὑγρὰ καὶ ἡ στερεὰ φάσις πρέπει νὰ ἔχουσι τὴν αὐτὴν τάσιν ἀτμῶν ἀποδεικνύεται διὰ τοῦ ἐξῆς συλλογισμοῦ :

Ἐπιθεώρομεν πρὸς στιγμὴν, ὅτι ἡ στερεὰ φάσις τοῦ διαλύτου π.χ. ὁ πάγος ἔχει πίεσιν ἀτμῶν μικροτέραν τῆς ὑγρᾶς φάσεως, δηλαδή τοῦ ὕδατος καὶ ὅτι ποσότητές τινες αὐτῶν εὐρίσκονται εἰς δύο χωρισμένα διαμερίσματα τοῦ δοχείου Π σχημ. 32 εἰς τὴν σταθερὰν θερμοκρασίαν 0° . Ἐπειδὴ οἱ δύο χώροι Y καὶ Σ συγκοινωνοῦν διὰ τῆς ἀερίου φάσεως ἐπέρχεται ἐξίσωσις τῶν δύο πιέσεων οὕτως ὥστε ὑπεράνω τῆς στερεᾶς μὲν φάσεως νὰ ἀποκατασταθῆ μετ' ὀλίγον πίεσις μεγαλυτέρα, ὑπεράνω δὲ τῆς ὑγρᾶς, πίεσις μικροτέρα τῆς πίεσεως, ἥτις ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν ἐκάστης τῶν φάσεων. Ἡ κατάσταση αὕτη δὲν δύναται νὰ παραμείνῃ, ὡς μὴ ἀντιστοιχοῦσα εἰς ἰσορροπίαν. Πρὸς ἀποκατάστασιν αὐτῆς ἐξατμίζεται εἰς τὸ διαμερίσμα Y ὑγρὸν, ἵνα δημιουργήσῃ τὴν ὑπεράνω αὐτοῦ ὠφειλομένην τάσιν. Εἰς τὸ διαμερίσμα Σ, ἔνθα ἡ πίεσις εἶναι μεγαλυτέρα τῆς πίεσεως τῆς ἀνταποκρινομένης εἰς τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν τοῦ πάγου, ἐπέρχεται μερικὴ συμπύκνωσις τῶν ἀτμῶν ὑπὸ σχηματισμὸν πάγου, μέχρις ὅτου ἡ πίεσις ὑπεράνω αὐτοῦ προσλάβῃ τὴν κανονικὴν τῆς τιμὴν. Συνολικῶς ἐπέρχεται αὐξησης τῆς στερεᾶς φάσεως εἰς βάρος τῆς ὑγρᾶς διὰ ἰσοθέρμου ἀποστάξεως. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται μέχρι τελείας ἐξαφανίσεως τῆς ὑγρᾶς φάσεως. Τὸ αὐτὸ θὰ συνέβαινε, ἀλλ' εἰς ἀντίθετον φορᾶν, ἐάν παραδεχόμεθα, ὅτι ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ πάγου εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς τήξεως εἶναι μεγαλυτέρα τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ ὕδατος. Δι' ἰσοθέρμου ἀποστάξεως θὰ ἐξηφανίζετο τελικῶς ἡ στερεὰ φάσις. Ἐξ αὐτῶν συμπεραίνομεν, ὅτι αἱ δύο φάσις δὲν δύναται νὰ συνυπάρξωσι ἐν θερμικῇ ἰσορροπίᾳ, εἰμὴ μόνον ὅταν ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τῶν εἶναι ἡ αὐτὴ.



Σχ. 32.

Εἰς θερμοκρασίαν τινά, ἔστω T_3 , ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ φθάνει τὴν τιμὴν τῶν 760, δηλαδή τὴν ἐξωτερικὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν. Ἡ θερμοκρασία αὕτη εἶναι ἡ θερμοκρασία ζέσεως τοῦ ὑγροῦ.

Ἡ καμπύλη τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος δ, ἐπειδὴ, συμπύκνωσις πρὸς τὰ λεχθέντα, εἶναι δι' ὅλας τὰς θερμοκρασίας χαμηλοτέρα τῆς τοῦ καθαροῦ διαλύτου, τέμνει τὴν καμπύλην τῆς στερεᾶς φάσεως εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_1 χαμηλοτέραν τῆς τοῦ σημείου c. T_2 . Τοῦτο ση-

μαίνει, ότι τὸ σημεῖον τῆς ἰσορροπίας τοῦ στερεοῦ διαλύτου μετὰ τοῦ διαλύματος, δηλαδή ἡ θερμοκρασία τοῦ σημείου τῆς τήξεως τοῦ διαλύματος θὰ εἶναι ταπεινωτέρα τῆς τοῦ καθαροῦ διαλύτου.

Ἄφ' ἑτέρου ἡ καμπύλη δ φθάνει τὴν τιμὴν τῶν 760 εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_4 , μεγαλύτεραν τῆς θερμοκρασίας T_3 . Ἄρα τὸ διάλυμα ζέει ὑψηλότερα τοῦ καθαροῦ διαλύτου. Διὰ διαλύσεως οὐσίας τινὸς εἰς διαλύτην προκαλεῖται συνεπῶς ταπείνωσις τοῦ σημείου τῆς τήξεως καὶ ἀνύψωσις τοῦ σημείου τῆς ζέσεως αὐτοῦ, ὡς ἀναγκαία ἀκολουθία τῆς ἐλαττώσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλυτικοῦ μέσου.

Νῦν θέλομεν παραγάγει τὰς σχέσεις, αἰτίνες ὑπάρχουσι μεταξὺ τῶν δύο μεταβλητῶν αὐτῶν.

Πρὸς ἀνεύρεσιν τῆς σχέσεως μεταξὺ $T_4 - T_3$ καὶ $p_0 - p_1$, δηλαδή τῆς διαφορᾶς τῶν σημείων ζέσεως τοῦ διαλύματος καὶ τοῦ διαλύτου ἀφ' ἑνὸς καὶ τῆς ἐλαττώσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν ἀφ' ἑτέρου, ὑπενθυμίζομεν, ὅτι ἡ ἐξάρτησις τῆς τάσεως ἀτμῶν ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας παρίσταται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως τῶν Clausius - Clapeyron (27)

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2},$$

ἐνθα Q σημαίνει τὴν λανθάνουσαν θερμότητα ἐξατμίσεως τοῦ διαλύτου καὶ T τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν τὴν ἀνταποκρινομένην εἰς τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν p . Παρατηροῦμεν, ὅτι διὰ μικρομεταβολὰς τῆς θερμοκρασίας dT ἡ κλίσις τῆς καμπύλης τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν δύναται νὰ θεωρηθῇ ἡ αὐτὴ μετὰ τὴν κλίσιν τῆς καμπύλης τοῦ διαλύματος. Ὡστε δυνάμεθα νὰ θέσωμεν ἀντὶ:

$$\frac{dp}{p} = \frac{Q}{RT^2} dT$$

μετὰ τὸ ὁποῖον ἰσοῦται ἡ ἐξίσωσις (27) τὸ κατὰ προσέγγισιν ἴσον αὐτῆς:

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{Q}{RT^2} (T_3 - T_4)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη παριστᾷ τὴν ζητουμένην ἐξάρτησιν τῆς παρατηρουμένης ἀνυψώσεως τοῦ σημείου ζέσεως ἀπὸ τὴν σχετικὴν ταπείνωσιν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου. Ἀντικαθιστώντες τὸ ἀριστερὸν μέλος διὰ τοῦ μοριακοῦ κλάσματος (κανὼν τοῦ Raoult) ἔχομεν,

$$\frac{n_1}{n_0 + n_1} = \frac{Q}{RT^2} (T_3 - T_4)$$

ὅπερ διὰ ἀραιὰ διαλύματα δύναται νὰ γραφῇ καὶ ὡς ἐξῆς:

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{Q}{RT^2} (T_3 - T_4)$$

Θέτοντες ἀντὶ τοῦ λόγου $\frac{n_1}{n_0}$ τὴν συγκέντρωσιν c , δηλαδή τὸν ἀριθμὸν τῶν γραμμομορίων κατὰ 1000 gr. τοῦ διαλύτου καὶ λύοντες τὴν ἐξίσωσιν ὡς πρὸς τὴν διαφορὰν τῆς θερμοκρασίας ἔχομεν,

$$\Delta T = \frac{RT^2 M_0}{Q 1000} \cdot c \quad (137)$$

ἐνθα M_0 σημαίνει τὸ μοριακὸν βάρος τοῦ διαλύτου. Ἡ ἐξίσωσις (137) ἰσχύει διὰ μικρὰς συγκεντρώσεις καὶ λέγει, ὅτι ἡ διὰ διαλύσεως οὐσίας τινὸς προκαλουμένη ἀνύψωσις τοῦ σημείου τῆς ζέσεως εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος. Ὁ συντελεστὴς τῆς ἀναλογίας ὀρίζεται ὑπὸ τῆς θερμότητος ἐξατμίσεως, τῆς θερμοκρασίας τῆς ζέσεως, καὶ τοῦ μοριακοῦ βάρους κατὰ τὴν παράστασιν:

$$\frac{RT^2}{Q 1000}$$

καὶ παριστᾷ τὴν ἀνύψωσιν τοῦ σημείου ζέσεως, τὴν ὁποίαν παρατηροῦμεν, ὅταν ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος ἰσοῦται μετὰ τὴν μονάδα. Ἡ σταθερὰ αὕτη, ὀνομαζομένη μοριακὴ σταθερὰ ἀνυψώσεως τοῦ σημείου ζέσεως, ἔχει διαφόρους τιμὰς διὰ τοὺς διαφόρους διαλύτες, ὡς δεικνύει ὁ πίναξ 13.

Πίναξ 13.

Σταθεραὶ μοριακῆς ἀνυψώσεως τοῦ σημείου ζέσεως.

Διαλύτης	Σταθερὰ	
	Ἐμπειρικῶς	Θερμodynamικῶς ὑπολογισθεῖσα
H ₂ O	0.52	0.516
CH ₃ CH ₂ OH	1.20	1.19
NH ₃	0.34	0.33
SnCl ₄	9.43	9.78
SO ₂	1.45	1.44
CH ₃ COCH ₃	1.725	1.720
C ₆ H ₅ NH ₂	3.69	3.65
CH ₃ COOH	3.07	3.14
Καμφορὰ	6.09	—

Ἐπειδὴ ἡ συγκέντρωσις τῆς οὐσίας ἐν τῷ διαλύματι συνδέεται μετὰ τοῦ μοριακοῦ βάρους αὐτῆς διὰ τῆς σχέσεως:

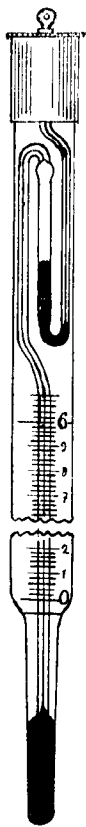
$$c = \frac{g_{T_1} \cdot 1000}{g_{T_0} \cdot M_1}$$

ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἀγνώστου μοριακοῦ βάρους τῆς οὐσίας ἀνάγεται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἀνυψώσεως τοῦ σημείου τῆς ζέσεως τοῦ διαλύτου τῆς προκληθείσης διὰ διαλύσεως ὠρισμένου ἀριθμοῦ γραμμαρίων τῆς οὐσίας εἰς ποσόν τι τοῦ διαλύτου. Ὁ προσδιορισμὸς αὐτὸς ἀποβαίνει τόσον ἀκριβέστερος, ὅσον ἀκριβεστέρα ἢ μέτρησις τῆς διαφορᾶς ΔT καὶ ὅσον μεγαλύτερα ἢ σταθερὰ τοῦ διαλύτου τῆς μοριακῆς ἀνυψώσεως τοῦ σημείου τῆς ζέσεως αὐτοῦ.

Διὰ τὴν ἀκριβῆ μέτρησιν τοῦ σημείου τῆς ζέσεως ἡ τήξεως διαλύματός τινος κατεσκευάσθησαν ὑπὸ τοῦ Beckmann θερμομέτρα ἐπιτρέποντα τὸν προσδιορισμὸν τῆς θερμοκρασίας μέχρι 0,001°. Ἴνα δὲ δύναται τὸ θερμομέτρον τοῦτο νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ διαφορῶν διαλύτας, οἷτινες ἔχουσι διάφορον σημεῖον ζέσεως, χωρὶς νὰ ἀυξηθῇ ὑπερβολικῶς τὸ μήκος αὐτοῦ, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον καὶ τεχνικῶς δέν εἶναι δυνατὸν, ἀλλὰ καὶ πρακτικῶς θὰ ἐπέφερε μεγάλας πειραματικὰς δυσχερείας, μεταβάλλομεν ἐκάστοτε καταλλήλως τὴν πλήρωσιν τοῦ δοχείου τοῦ ὑδραργύρου, μεταφέροντες ποσότητά τινα εἰς τὸ ὑπερκείμενον δοχεῖον ἢ ἀντιθέτως ἐξ αὐτοῦ εἰς τὸ κάτω δοχεῖον (βλέπε σχ. 33). Διὰ τῶν μεταγγίσεων αὐτῶν ἠυθμιζομεν τὸ θερμομέτρον, οὕτως ὥστε νὰ δύναται τοῦτο νὰ χρησιμοποιηθῇ εἰς λίαν διαφορούσας θερμοκρασίας.

Ἡ παραγωγή τῆς σχέσεως, ἣτις ὑφίσταται μετὰ τῆς ταπεινώσεως τοῦ σημείου τῆς τήξεως τοῦ διαλύτου καὶ τῆς συγκεντρώσεως τῆς ἐν αὐτῷ διαλυθείσης οὐσίας ἐπιτυγχάνεται κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸν προηγούμενον:

Ἡ ἐλάττωσις τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου $p_0 - p_1$ εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_2 διὰ διαλύσεως τῆς οὐσίας, ἦτοι τὸ τμήμα CF, ἐμφανίζεται ὡς διαφορὰ τῶν τμημάτων CF καὶ EF (σχημ. 31). Τὸ μὲν τμήμα CF παριστᾷ τὴν ἐλάττωσιν τῆς τάσεως ἀτμῶν τῆς στερεᾶς φάσεως τοῦ διαλύτου, διὰ ταπεινώσεως τῆς θερμοκρασίας ἀπὸ τοῦ σημείου τῆς τήξεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου T_2 μέχρι τοῦ σημείου τῆς τήξεως τοῦ διαλύματος T_1 , τὸ δὲ τμήμα EF παριστᾷ τὴν ἐλάττωσιν τῆς τάσεως ἀτμῶν



Σχ. 33.

τοῦ διαλύματος εἰς τὰς δύο ἀναφερθείσας θερμοκρασίας. Ἄρα δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$p_0 - p_1 = \Delta p_s - \Delta p_l$$

Διὰ τὴν μεταβολὴν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τῆς στερεᾶς φάσεως Δp_s διὰ μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας ἀπὸ T_2 εἰς T_1 , θὰ ἰσχύη ἡ σχέσις τῶν Clausius - Clapeyron:

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{Q_s}{RT^2}$$

ἢ

$$\frac{dp_s}{p} = \frac{Q_s}{RT^2} dT \quad (138)$$

ἐνθα Q_s παριστᾷ τὴν λανθάνουσαν θερμότητα ἐξαχνώσεως τοῦ διαλύτου, δηλαδὴ τὴν θερμότητα μετατροπῆς τῆς στερεᾶς φάσεως εἰς ἀέριον. Διὰ τὸ Δp_l , τὴν ταπεινώσιν τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ διαλύματος, δυνάμεθα νὰ θέσωμεν τὴν αὐτὴν ἐξάρτησιν ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, ὅπως καὶ διὰ τὸν καθαρὸν διαλύτην, διότι, ὡς παρατηροῦμεν, διὰ ἀραιὰ διαλύματα ἡ καμπύλη τοῦ διαλύτου ἔχει τὴν αὐτὴν κλίσιν μὲ τὴν τοῦ διαλύματος. Ἐξ αὐτῶν προκύπτει, ὅτι

$$\frac{d \ln p_l}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

καὶ

$$\frac{dp_l}{p} = \frac{Q}{RT^2} dT \quad (139)$$

ἐνθα Q σημαίνει τὴν λανθάνουσαν θερμότητα ἐξατμίσεως τοῦ διαλύτου. Ἀφαιροῦντες τὰς ἐξισώσεις (138) καὶ (139) κατὰ μέλη ἔχομεν:

$$\frac{dp}{p} = \left(\frac{Q_s}{RT^2} - \frac{Q}{RT^2} \right) dT$$

καὶ

$$\frac{dp}{p} = \frac{Q_s - Q}{RT^2} dT$$

Τὸ μὲν ἀριστερὸν μέλος τῆς ἐξισώσεως παριστᾷ τὴν σχετικὴν ταπεινώσιν τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ διαλύτου, ἦτοι $\frac{p_0 - p_1}{p_0}$ τὸ δὲ δεξιὸν τὴν λανθάνουσαν θερμότητα τήξεως αὐτοῦ (μὲ τὴν ὁποίαν πρέπει νὰ ἰσοῦται ἡ διαφορὰ $Q_s - Q$) πολλαπλασιασμένην ἐπὶ $\frac{dT}{RT^2}$.

Θέτοντες ἀντὶ τῆς σχετικῆς ταπεινώσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τὸ ἴσον μοριακὸν κλάσμα, ἔχομεν:

$$\frac{n_i}{n_0 + n_i} = \frac{Q_\sigma}{RT^2} dT$$

ἔνθα Q_σ σημαίνει τὴν θερμότητα τήξεως τοῦ διαλύτου. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς προκύπτει δι' ἀναλόγων μετατροπῶν, ὡς ἐδείχθη εἰς τὴν σελ. 159 ὁ τύπος:

$$\Delta T = \frac{RT^2 \cdot M_0}{Q_\sigma \cdot 1000} \cdot c \quad (140)$$

διαφέρων τοῦ τύπου (137) κατὰ τὸ ὅτι ἀντὶ τῆς λανθανούσης θερμότητος ἑξαμίσεως ἐμφανίζεται ἡ λανθάνουσα θερμότης τήξεως Q_σ τοῦ διαλύτου. Ὁ πίναξ 14 περιέχει τὰς μοριακὰς ταπεινώσεις τοῦ σημείου τήξεως σειρᾶς διαλυτικῶν μέσων, τῶν ὁποίων ἡ φυσικὴ σημασία εἶναι ἀνάλογος τῆς σημασίας τῆς μοριακῆς σταθερᾶς τῆς ἀνυψώσεως τοῦ σημείου τῆς ζέσεως. Ἡ σταθερὰ παριστᾷ τὴν ταπείνωσιν τοῦ σημείου τήξεως τοῦ διαλύτου τὴν ὁποίαν θὰ παρετήρη τις, ἐὰν ἡ περιεκτικότης τοῦ διαλύματος ἦτο ἴση πρὸς ἓν γραμμομόριον κατὰ λίτρον.

Πίναξ 14.

Σταθεραὶ μοριακῆς ταπεινώσεως τοῦ σημείου τήξεως.

Διαλύτης	Σταθερὰ	
	Ἐμπειρικῶς	Θερμοδυναμικῶς ὑπολογισθεῖσα
H ₂ O	1.85	1.859
C ₆ H ₅ NH ₂	5.87	6.76
C ₆ H ₆	5.12	5.07
C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	8.0	8.2
Καμφορὰ	39.8	—
Ναφθαλίνη	6.9	7.0

Ἐκ τῶν ἀριθμῶν αὐτῶν συνάγομεν, ὅτι ἡ ἀκρίβεια προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους οὐσίας τινὸς διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ σημείου τῆς τήξεως τοῦ διαλύματος θέλει εἶναι τόσον ἀκριβεστέρα, ὅσον μεγαλυτέρα ἡ μοριακὴ σταθερὰ τοῦ διαλύτου. Εἰς τὴν σειρὰν τῶν διαλυτῶν κατέχει ἀπὸ τῆς ἀπόψεως αὐτῆς ἡ καμφορὰ ἐξέχουσαν θέσιν, καθόσον ἡ σταθερὰ αὐτῆς ἔχει τὴν μεγάλην τιμὴν 39.8. Τὸ γεγονός τοῦτο χρησιμοποιεῖ ἡ μικρομετρικὴ μέθοδος τοῦ Rast διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ μοριακοῦ βάρους μὲ συνήθη θερμόμετρα, ἀφοῦ ἡ παρατηρουμένη ταπείνωσις τοῦ σημείου τῆς τήξεως τῆς καμφορᾶς εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε νὰ δύναται νὰ προσδιορισθῇ καὶ δι' αὐτῶν μετ' ἀκριβείας.

§ 4. Περὶ κλασματικῆς ἀποστάξεως.

Ἐκτὸς τῆς μέχρι τοῦδε πραγματευθείσης περιπτώσεως διαλύσεως οὐσίας τινὸς μὴ πτητικῆς εἰς διαλύτην, ἔχοντα εἰς συνήθη θερμοκρασίαν αἰσθητὴν τάσιν ἀτμῶν, πλείστα ὅσα διαλύματα ἀποτελοῦνται ἐκ δύο ἢ περισσοτέρων συστατικῶν, ἐχόντων τάσιν ἀτμῶν τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους. Τὸ ἐρώτημα, ὅπερ προέχει ἀπὸ πρακτικῆς ἀπόψεως, ἐνδιαφερούσης κυρίως τὸν ὀργανικὸν χημικόν, εἶναι ἐὰν καὶ ὑπὸ ποιῶν ὄρων τὰ μίγματα αὐτὰ δύναται νὰ ἀποχωρισθῶσι διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως εἰς τὰ συστατικὰ αὐτῶν. Τὴν ἀπάντησιν εἰς τὸ ἐρώτημα τοῦτο δίδει ἡ σπουδὴ τῆς συνθέσεως τῆς ἀερίου φάσεως, συναρτήσῃ τῆς συνθέσεως τῆς ὑγρᾶς φάσεως τοῦ μίγματος.

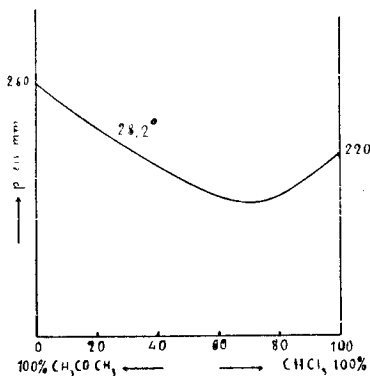
Θὰ ἀσχοληθῶμεν μὲ διαλύματα δύο ὑγρῶν, ἅτινα μίγνυνται εἰς ὅλας τὰς ἀναλογίας. Διὰ τὰ διαλύματα ἢ μίγματα ταῦτα ἰσχύει ὁ νόμος ἀμοιβαίας ταπεινώσεως τῆς τάσεως ἀτμῶν. Ἡ μερικὴ τάσις ἀτμῶν ἐκάστου τῶν συστατικῶν ὑπεράνω τοῦ διαλύματος εἶναι πάντοτε μικροτέρα τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν. Τὸ ἀκριβὲς τοῦ ἰσχυρισμοῦ αὐτοῦ δύναται νὰ ἀποδειχθῇ διὰ τῆς εἰς ἀντίφασιν πρὸς τὸ δεῦτερον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα ἀπαγωγῆς:

Ἐὰν ἡ μερικὴ τάσις ἀτμῶν ἐνὸς τῶν συστατικῶν ἦτο π. χ. μεγαλυτέρα τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ, θὰ ἐπήρχετο, δι' ἰσοθέρμον ἀποστάξεως εἰς δοχεῖον ὅμοιον πρὸς τὸ δοχεῖον Π, (σχῆμα 32) ἀφθόρμητος ἀποχωρισμὸς τῶν συστατικῶν. Τοῦτο ὅμως θὰ ἦτο ἡ ἀντιστροφὴ τοῦ πράγματι ἀφ' ἑαυτοῦ ἐπισυμβαίνοντος φαινομένου τῆς ἀναμίξεως τῶν συστατικῶν καὶ θὰ συνωδεύετο ὑπὸ συνολικῆς ἐλαττώσεως τῆς ἐντροπίας, πράγμα τὸ ὁποῖον ἀντίκειται εἰς τὸ δεῦτερον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα. Ἀφ' ἑτέρου ἡ μερικὴ τάσις ἀτμῶν ἐκάστου τῶν συστατικῶν ὑπεράνω τοῦ διαλύματος δὲν δύναται νὰ εἶναι ἴση πρὸς τὴν τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ, διότι τότε δὲν θὰ ἐπήρχετο ἀνάμειξις δι' ἀποστάξεως, ὡς πράγματι παρατηρεῖται, ἀλλὰ τὸ σύστημα θὰ παρέμενε στάσιμον εἰς μίαν λίαν ἀπίθανον κατάστασιν. Ἐξ αὐτῶν προκύπτει, ὅτι ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ πρέπει νὰ εἶναι πάντοτε μεγαλυτέρα τῆς μερικῆς τάσεως αὐτοῦ ὑπεράνω τοῦ διαλύματος.

Προκειμένον περὶ τῆς ἐξαρθήσεως τῆς ὀλικῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ διαλύματος, ἦτις εἶναι ἴση πρὸς τὸ ἄθροισμα τῶν μερικῶν πιέσεων τῶν δύο συστατικῶν, ἀπὸ τὴν σύνθεσιν τοῦ μίγματος, συναντῶμεν τὰς ἐξῆς τρεῖς περιπτώσεις:

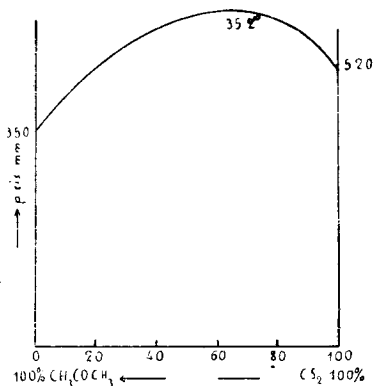
1. Διὰ προσθήκης μικρᾶς ποσότητος τοῦ συστατικοῦ Α εἰς τὸ συστατικὸν Β ἡ ὀλικὴ τάσις τοῦ διαλύματος πίπτει κάτωθεν τῆς

τιμής τῆς τάσεως τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ Β. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει διὰ προσθήκης ποσότητός τινος τοῦ Β εἰς τὸ συστατικὸν Α. Ἡ καμπύλη ἢ παριστώσα τὴν ἐξάρτησιν τῆς ὀλικῆς τάσεως τοῦ διαλύματος ἀπὸ τὴν ἀναλογίαν τῶν δύο συστατικῶν διέρχεται δι' ἐνὸς ἐλαχίστου ὡς δεικνύει ἡ καμπύλη τοῦ σχήματος 34. Τὴν περίπτωσιν αὐτὴν συναντῶμεν πάντοτε, ὅταν οἱ ἀτμοὶ τῶν δύο συστατικῶν εἶναι εὐδιάλυτοι εἰς τὰς ὑγρὰς φάσεις τῶν ἄλλων, ὡς π. χ. μίγματα μυρμηκικοῦ δξέως καὶ ὕδατος ἢ χλωροφορμίου καὶ ἀκετόνης.



Σχ. 34.

ἀντιστρόφως παράγονται διαλύματα τῶν ὁποίων ἡ ὀλικὴ τάσις ἀτμῶν εἶναι μεγαλύτερα τῶν καθαρῶν συστατικῶν Α καὶ Β. Ἡ καμπύλη διέρχεται, ὡς δεικνύει τὸ σχημ. 35 δι' ἐνὸς μεγίστου δι' ὄρισμένην σύνθεσιν τοῦ ὑγροῦ, χαρακτηριστικὴν διὰ τὸ ἐκάστοτε μίγμα. Παραδείγματα τοιαύτης ἐξαρτήσεως ἀποτελοῦν τὰ μίγματα ὕδατος μετὰ προπυλικῆς ἀλκοόλης, ὡς καὶ ἀκετόνης - διθειανθρακός.

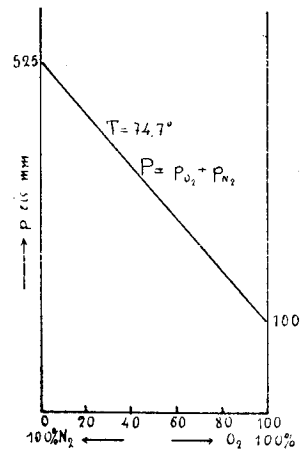


Σχ. 35.

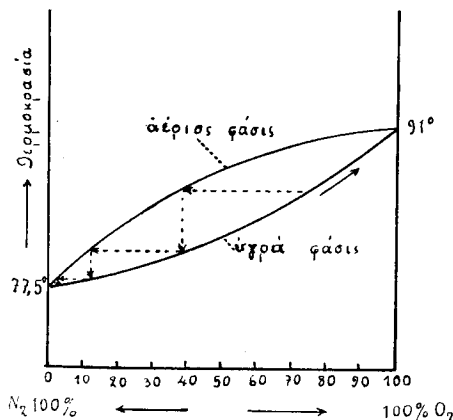
3. Τέλος, ὅταν οἱ ἀτμοὶ τοῦ μὲν συστατικοῦ Α εἶναι εὐδιάλυτοι εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν τοῦ συστατικοῦ Β, ἀντιθέτως ὅμως οἱ ἀτμοὶ τοῦ Β δυσδιάλυτοι εἰς ὑγρὰν φάσιν τοῦ Α, παρατηρεῖται, ὅτι ἡ καμπύλη ἢ συνδέουσα τὰς τάσεις τῶν καθαρῶν συστατικῶν δὲν διέρχεται οὔτε διὰ μεγίστου οὔτε διὰ ἐλαχίστου, ἀλλὰ εἶναι τοιαύτη, ὥστε προσθήκη τοῦ συστατικοῦ Α εἰς τὸ συστατικὸν Β νὰ αὐξάνῃ τὴν ὀλικὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος ὑπεράνω τῆς τιμῆς τοῦ Β, ἐνῶ ἀντιθέτως προσθήκη τοῦ συστατικοῦ Β εἰς τὸ Α ἐλαττώνει αὐτὴν κάτω τῆς τιμῆς τάσεως ἀτμῶν τῆς καθαρᾶς φάσεως Α. Τὴν πορείαν αὐτὴν δεικνύουν μίγματα αἰθυλικῆς καὶ μεθυλικῆς ἀλκοόλης (βλέπε καμπύλη σχημ. 36) ὡς καὶ μίγματα O_2 καὶ N_2 ἐν ὑγρᾷ καταστάσει.

Λόγῳ τῶν διαφορῶν αὐτῶν εἰς τὰς τάσεις ἀτμῶν αἱ τρεῖς αὗται περιπτώσεις διακρίνονται ὡς πρὸς τὴν δυνατότητα διαχωρισμοῦ τοῦ μίγματος εἰς τὰ συστατικά του.

Ὁ ἀποχωρισμὸς τελεῖται διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ βασίζεται ἐπὶ τοῦ γεγονότος, ὅτι ἐν τῇ γενικωτέρῃ περιπτώσει, ἡ ὑγρὰ φάσις τοῦ μίγματος ἔχει διάφορον σύνθεσιν τῆς ἀερίου φάσεως. Περισυλλέγοντες τὴν ἀερίον φάσιν καὶ συμπυκνοῦντες αὐτὴν ἐπιτυγχάνομεν μίγμα τοῦ ὁποίου ἡ σύνθεσις εἶναι διάφορος τοῦ προηγουμένου. Δι' ἐπαναλήψεως τῆς ἀποστάξεως μετὰ τὸ νέον διάλυμα μετατοπιζόμεν ἐκ νέου τὴν σύνθεσιν αὐτοῦ, μέχρις ὅτου καταλήξωμεν εἰς τὰ καθαρὰ συστατικά. Τοῦτο εἶναι δυνατόν μόνον εἰς τὴν περίπτωσιν 3, καθ' ἣν ἡ καμπύλη τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος δὲν διέρχεται διὰ μεγίστου ἢ ἐλαχίστου. Εἰς τὸ σχημ. 37 ἡ ἄνω καμπύλη παριστᾷ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀερίου φάσεως, ἡ δὲ κάτω τὴν τῆς ὑγρᾶς εἰς διαφό-



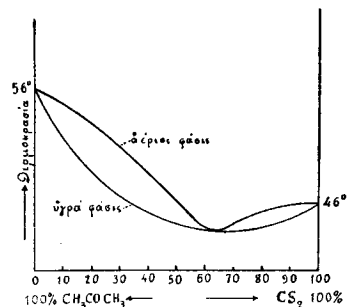
Σχ. 36.



Σχ. 37.

ταβάλλει τὴν σύνθεσιν του, βαῖνον ἐπὶ τῆς καμπύλης τῆς ὑγρᾶς φάσεως, ἐνῶ ταυτοχρόνως ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ αὐξάνει μέχρις ὅτου φθάσῃ τὴν θερμοκρασίαν τῆς ζέσεως τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ.

Αἱ περιπτώσεις 1 καὶ 2 ἄγουσι κατὰ τὴν ἀπόσταξιν εἰς μίγματα, ἅτινα



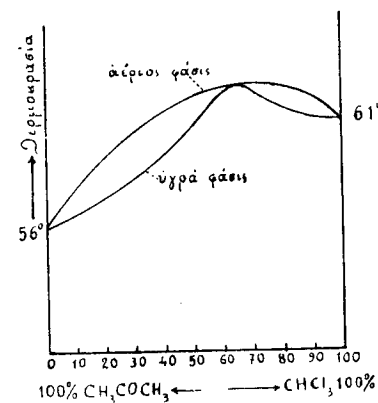
Σχ. 38.

ζέονν υπό σταθεράν θερμοκρασίαν και τὰ ὁποῖα δὲν δύνανται νὰ ἀποχωρισθῶσι διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως, διότι εἰς τὰ μέγιστα καὶ ἐλάχιστα τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος ἢ συνθέσει τῆς ὑγρᾶς φάσεως εἶναι ἢ αὐτὴ μετὰ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀερίου, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῶν σχημάτων 38 καὶ 39.

Εἰς τὴν περίπτωσιν μίγματος ἐμφανίζοντος ἐλάχιστον τῆς τάσεως ἀτμῶν, ὅπως εἶναι τὰ μίγματα διθειάνθρακος-ἀκετότης ἢ $\text{HCOOH}-\text{H}_2\text{O}$, κερδίζομεν διὰ ἀποστάξεως τὸ ἐν μόνον τῶν συστατικῶν εἰς καθαρὰν κατάστασιν, ἐνῶ τὸ ἐν τῷ κλασματῆρι παραμένον μίγμα τείνει, προοιούσης τῆς ἀποστάξεως, νὰ προσλάβῃ τὴν σύνθεσιν τοῦ μίγματος τοῦ ἀνταποκρινόμενου εἰς τὸ ἐλάχιστον, ὅποτε ἀποστάζει ἐπὶ σταθερὰν θερμοκρασίαν, ὡς ἐὰν ἦτο ἐνιαῖόν τι σῶμα. Ὅτι ὅμως δὲν πρόκειται περὶ ἐνώσεως μετὰ τῶν δύο αὐτῶν συστατικῶν ἀποδεικνύεται δι' ἀπλῆς ἀλλαγῆς τῆς πίεσεως τῆς ἀποστάξεως.

Τὸ ἐλάχιστον ὑφίσταται μετατόπισιν ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν σύνθεσιν αὐτοῦ.

Τὸ σχημ. 38 παριστᾷ τὴν σύνθεσιν τῆς ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως μιγμάτων $\text{CS}_2-\text{CH}_3\text{COCH}_3$ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Ἐξ αὐτῶν ἐμφαίνεται, ὅτι ὅταν τὸ μίγμα φθάσῃ τὴν ἀναλογίαν 62,5% CS_2 καὶ 37,5% CH_3COCH_3 αἱ συνθέσεις τῆς ἀερίου καὶ ὑγρᾶς φάσεως γίνονται αἱ αὐταί,



Σχ. 39.

ὥστε τὸ μίγμα νὰ ἀποστάζῃ ἐπὶ σταθερὰν θερμοκρασίαν.

Τέλος, ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ ἀποστάξωμεν μίγμα τι, ὅπερ ἐμφανίζει εἰς ὠρισμένην ἀναλογίαν τῶν συστατικῶν τοῦ μέγιστον τῆς τάσεως ἀτμῶν, θέλομεν ἀποχωρίσει μόνον τὸ ἐν τῶν συστατικῶν εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Τοῦτο θέλει παραμείνῃ ἐν τῷ κλασματῆρι τῆς ἀποστάξεως, ἐνῶ τὸ εἰς τὸ μέγιστον ἀνταποκρινόμενον μίγμα ἀποστάζει εὐθὺς ἅμα ἀρχίσει ἢ ἀποστάξει. Οὕτω μίγματα ἀλκοόλης καὶ ὕδατος, ὑποβαλλόμενα εἰς ἀπόσταξιν, ἀφίνουσι ὡς ὑπόλειμμα καθαρὸν ὕδωρ, ἐνῶ τὸ ἐπὶ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἀποστάζον μίγμα ἔχει σύνθεσιν 4% ὕδατος καὶ 96% ἀλκοόλης. Καθαρὰ ἀλκοόλη ἐλευθέρω ὕδατος δὲν δύναται κατὰ συνέπειαν νὰ παρασκευασθῇ δι' ἀποστάξεως.

Τὸ σχημ. 39 παριστᾷ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀερίου καὶ ὑγρᾶς φάσεως μιγμάτων ἐξ ἀκετόνης καὶ χλωροφορμίου, εὐρισκομένων ἐν ἰσορροπία.

§ 5. Ἀπόσταξις μετ' ὑδρατμῶν.

Ἐκτὸς τοῦ ἀναπτυχθέντος τρόπου ἀποστάξεως, ἐφαρμοζομένου εἰς τὰς περιπτώσεις πραγματικῶν μιγμάτων, εἰς πολλὰς περιπτώσεις εἶναι δυνατόν νὰ ἐπιχειρηθῇ ἀπόσταξις οὐσίας τινός, μὴ διαλυτῆς εἰς ὕδωρ, διὰ διοχετεύσεως ὑδρατμῶν εἰς τὴν θερμοκρασίαν ζέσεως αὐτοῦ. Ἡ ἀποτελεσματικότης τῆς ἀποστάξεως, τοῦτέστιν τὸ ποσὸν τῆς ἀποσταζούσης οὐσίας δι' ἕκαστον γραμμάριον διοχετευομένων ὑδρατμῶν, ἐξαρτᾶται, ὡς πάραντα θέλομεν εἶδει, ἀπὸ τὴν πτητικότητα τῆς οὐσίας καὶ ἀπὸ τὸ μοριακὸν βᾶρος αὐτῆς.

Ἐστω, ὅτι τὸ δοχεῖον A (σχῆμα 40) περιέχει τὰς δύο στοιβάδας Y καὶ B τῶν μὴ μιγνυομένων ὑγρῶν εἰς τυχούσας ποσότητας. Ἡ ὑπεράνω αὐτῶν εἰς τὴν θεωρουμένην θερμοκρασίαν ἀναπτυσσομένη τάσις ἀτμῶν ἰσοῦται μετὰ τὸ ἄθροισμα τῆς τάσεως ἀτμῶν τῶν δύο ὑγρῶν. Ἐκάστη τῶν ὑγρῶν φάσεων ἔχει τὴν αὐτὴν τάσιν ἀτμῶν, ἣν θὰ εἶχε ἐὰν ἦτο ἀπολύτως μόνη. Τὸ σύστημα ζέει, ὅταν τὸ ἄθροισμα τῶν τάσεων γείνη ἴσον μετὰ τὴν ἐξωτερικὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν.

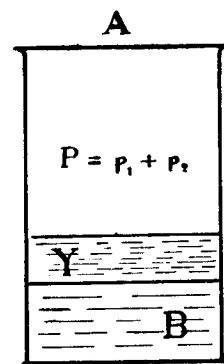
Ἐὰν ἀπομακρύνωμεν τὴν ἀέριον φάσιν περιέχουσαν τοὺς ἀτμοὺς τῶν δύο ὑγρῶν καὶ συμπυκνώσωμεν αὐτήν, θὰ ἐμφανισθῶσι δύο χωρισταὶ στοιβάδες τῶν δύο ὑγρῶν οὐχὶ εἰς τυχούσας πλέον ἀναλογίας, ἀλλ' εἰς τὰς ἀναλογίας τὰς ἀνταποκρινόμενας εἰς τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν αὐτῶν εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἀποστάξεως. Πρακτικῶς ἢ περισυλλογὴ καὶ συμπύκνωσις τῆς ἀερίου φάσεως τελεῖται διὰ συνεχοῦς διοχετεύσεως ὑδρατμῶν, οἵτινες διερχόμενοι διὰ τοῦ μίγματος, εὐρισκομένου περίπου εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ζέοντος ὕδατος, ἀποκαθιστῶσι εἰς τὴν ἀέριον φάσιν τὴν ἀντίστοιχον τάσιν ἀτμῶν καὶ κατόπιν διερχόμενοι διὰ ψυκτῆρος συμπυκνοῦνται.

Ἐὰν παραστήσωμεν διὰ τοῦ p_1 καὶ p_2 τὴν τάσιν ἀτμῶν τῶν δύο συστατικῶν εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἀποστάξεως, τότε θὰ ἰσχύουν αἱ ἑξῆς σχέσεις:

$$P = p_1 + p_2$$

ἐνθα P εἶναι ἡ ἀτμοσφαιρικὴ πίεσις. Ἀφ' ἐτέρου τὰ ἀποσταζόμενα γραμμομῖρια n_1 καὶ n_2 θὰ ἔχουσι πρὸς ἄλληλα σχέσιν, οἷαν καὶ αἱ μερικαὶ τάσεις ἀτμῶν τῶν δύο ὑγρῶν p_1 καὶ p_2 , ἥτοι:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{p_1}{p_2}$$



Σχ. 40.

Ἀντικαθιστῶντες τὰ γραμμομόρια διὰ τοῦ πηλίκου $\frac{g^r}{M}$ καὶ τὰ g^r διὰ τοῦ γινομένου τῆς πυκνότητος ἐπὶ τὸν ὄγκον $d \cdot v$, ἔχομεν:

$$\frac{d_1 \cdot v_1 \cdot M_2}{d_2 \cdot v_2 \cdot M_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

καὶ ἐξ αὐτοῦ διὰ ἀντικαταστάσεως:

$$\frac{d_1 \cdot v_1 \cdot M_2}{d_2 \cdot v_2 \cdot M_1} = \frac{P - P_2}{P_2} \quad (141)$$

Ἡ διερεύνησις τῆς ἐξισώσεως (141) ἀποδεικνύει τὸ ὄρθον τοῦ ἰσχυρισμοῦ, ὅτι ἡ ἀποτελεσματικότης τῆς μεθ' ὕδρατμῶν ἀποστάξεως εἶναι τόσον μεγαλύτερα ὅσον πτητικότερα ἢ οὐσία καὶ ὅσον μεγαλύτερον τὸ μοριακὸν αὐτῆς βάρος.

Ἐπιλύοντες ἐπὶ πλεόν αὐτὴν ὡς πρὸς τὸ μοριακὸν βάρος τῆς ἀποσταζούσης οὐσίας M_1 φθάνομεν εἰς τὴν σχέσιν:

$$M_1 = M_2 \cdot \frac{d_1 v_1}{d_2 v_2} \cdot \frac{P_2}{P - P_2}$$

Τῇ βοηθείᾳ τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορισθῇ τὸ μοριακὸν βάρος M_1 τῆς μεθ' ὕδρατμῶν ἀποσταζούσης οὐσίας, ὅταν μετρήσωμεν τοὺς ὄγκους v_1 καὶ v_2 τῶν συμπυκνωθειῶν στοιβάδων, τὴν ὀλικὴν πίεσιν P , ἥτις εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ζέσεως εἶναι ἴση πρὸς τὴν ἐξωτερικὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν καὶ ὅταν γνωρίζωμεν τὰς πυκνότητας d_1 καὶ d_2 τῶν δύο στοιβάδων, τὸ μοριακὸν βάρος M_2 καὶ τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ ὕδατος p_2 εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἀποστάξεως.

§ 6. Ὁ κανὼν τῶν φάσεων τοῦ Williard Gibbs.

Εἰς τὴν σελ. 157 εἶδομεν, ὅτι ἡ συνύπαρξις στερεᾶς καὶ ὑγρᾶς φάσεως ἐνιαίας τινὸς οὐσίας εἰς μόνιμον κατάστασιν ἰσορροπίας εἶναι ἀναγκαίως συνδεδεμένη μετ' ὠρισμένην τιμὴν τάσεως ἀτμῶν, ἥτις εἶναι ἡ αὐτὴ καὶ διὰ τὰς δύο φάσεις. Ἐὰν θέλωμεν λοιπὸν νὰ διατηρήσωμεν καὶ τὰς δύο φάσεις, δὲν ἔχομεν ἐλευθέραν ἐκλογὴν ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν, ἀλλ' αἱ τιμαὶ αὐτῶν εἶναι τελείως καθωρισμέναι. Ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ ἀυξήσωμεν τὴν θερμοκρασίαν τότε θὰ ἐξαφανισθῇ ἢ μία τῶν φάσεων, ἥτοι ὁ πάγος. Τὸ αὐτὸ θὰ συμβῇ ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ μεταβάλωμεν τὴν πίεσιν. Ἐφ' ὅσον ὑπάρχουσι καὶ αἱ δύο φάσεις ἢ θερμοκρασία καὶ ἡ πίεσις ἔχουσι ὠρισμένας σταθερὰς τιμὰς.

Ἐὰν θεωρήσωμεν ἀντὶ ἐνιαίας τινὸς οὐσίας διάλυμα ἄλατος εἰς ὕδωρ καὶ ζητήσωμεν νὰ καθορίσωμεν τὸν ἀριθμὸν τῶν φάσεων, τοὔτέστιν ἀερίου, ὑγρᾶς καὶ τῶν στερεῶν φάσεων, αἵτινες δύνανται νὰ συνυπάρξωσι ὑπὸ ὠρισμένης ἐξωτερικᾶς συνθήκας, θὰ παρατηρήσωμεν, ὅτι τῶρα ἔχομεν μεγαλύτερον ἀριθμὸν ἐλευθέρως ἐκλογῆς ἐξωτερικῶν μεταβλητῶν, τοὔτέστιν θερμοκρασίας, πίεσεως κ.τ.λ. ὑπὸ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν φάσεων ἐν συγκρίσει μετ' τὴν προηγουμένην περίπτωσιν. Κεκορησμένον διάλυμα NaCl π.χ. ἐν τῷ ὁποίῳ συνυπάρχουσι ἢ στερεὰ φάσις τοῦ ἄλατος καὶ ἢ ὑγρὰ τοῦ διαλύματος ἔχει τελείως καθωρισμένην τάσιν ἀτμῶν, ἀλλὰ ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ δύναται νὰ μεταβληθῇ εἰς εὐρύτατα ὅρια χωρὶς νὰ ἐξαφανισθῇ ἢ μία τῶν φάσεων. Ἀυξάνοντες τὴν θερμοκρασίαν δὲν ἐξαφανίζεται ἢ στερεὰ φάσις, ἀλλὰ συμφώνως πρὸς τὸν θετικὸν ἢ ἀρνητικὸν συντελεστὴν τῆς διαλυτότητος αὐτοῦ αὐξάνει ἢ ἐλαττοῦται ἢ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος, μεταβαλλομένης ἀναλόγως καὶ τῆς ὑπεράνω αὐτοῦ τάσεως τῶν ἀτμῶν του.

Γεννᾶται οὕτω τὸ ἐρώτημα ἐὰν εἶναι δυνατόν νὰ παραχθῇ γενικός τις κανὼν καθορίζων τὸν ἀριθμὸν τῶν ἐλευθεριῶν¹⁾, ὡς θὰ ὀνομάσωμεν τὴν ἐλευθέραν ἐκλογὴν μεταβλητῆς τινοῦ, ὡς συνάρτησιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συστατικῶν καὶ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν φάσεων.

Πράγματι ὑφίσταται τοιαύτη γενικὴ σχέσις, ἥτις ἔχει τὴν ἐξῆς μορφήν, παραχθεῖσαν τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Williard Gibbs:

$$\Phi + E = \Sigma + 2 \quad (142)$$

Ἡ ἐξίσωσις λέγει, ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐλευθεριῶν E , τοὔτέστιν ὁ ἀριθμὸς τῶν μεταβλητῶν τῶν ὁποίων τὰς τιμὰς δυνάμεθα ἐλευθέρως νὰ μεταβάλλωμεν χωρὶς νὰ καταστρέψωμεν τινὰ τῶν ὑπαρχουσῶν φάσεων, σὺν τῷ ἀριθμῷ τῶν φάσεων Φ , ἰσοῦται μετ' τὸν ἐλάχιστον ἀριθμὸν τῶν συστατικῶν Σ , ἐξ ὧν δύναται νὰ οἰκοδομηθῇ τὸ ὅλον σύστημα, ἠυξημένον κατὰ δύο.

Ἀκολουθῶνς θέλωμεν παραγάγει τὴν σχέσιν αὐτὴν κατὰ τρόπον στοιχειώδη, ἵνα κατόπιν, τῇ βοηθείᾳ παραδειγμάτων τινῶν, δεῖξωμεν τὴν πρακτικὴν σημασίαν τοῦ κανόνος.

Ἐποθεῖστω, ὅτι ἔχομεν πρὸς ἡμῶν σύστημα ἀποτελούμενον ἐκ Σ συστατικῶν, ἅτινα σχηματίζουσι Φ φάσεις. Ἐστω, ὅτι αἱ συγκεντρώσεις αὐτῶν εἰς τὰς φάσεις $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \dots$ εἶναι $(c_1', c_1'', c_1''', \dots), (c_2', c_2'', c_2''', \dots)$ κ.τ.λ.

¹⁾ Εἰς τὸ αὐτὸ καταλήγει καὶ ὁ κάτωθι ὀρισμὸς τοῦ βαθμοῦ ἐλευθερίας συστήματος τινοῦ: Ἐὰν πρὸς πλήρη χαρακτηρισμὸν αὐτοῦ ἀπαιτεῖται ἢ γνώσις X μεταβλητῶν τότε λέγομεν, ὅτι τὸ σύστημα ἔχει X ἐλευθερίας.

Ἴνα χαρακτηρίσωμεν πλήρως τὴν κατάστασιν ἐκάστης φάσεως πρέπει νὰ γράψωμεν τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν αὐτῆς, δηλαδή τὸν τρόπον τῆς ἀμοιβαίας ἐξαρτήσεως τῶν μεταβλητῶν p, T καὶ τῶν συγκεντρώσεων τῶν διαφόρων συστατικῶν $c_1, c_1', c_1'', c_1'''. \dots$ Οὕτω σχηματίζομεν σειρὰν καταστατικῶν ἐξισώσεων τῶν ὁποίων ὁ ἀριθμὸς ἰσοῦται μὲ τὸν ἀριθμὸν τῶν φάσεων, ἅτινας παρουσιάζει τὸ σύστημα, ἦτοι:

$$\begin{aligned} F_1(p, T, c_1, c_1', c_1'', \dots) &= 0 \\ F_2(p, T, c_2, c_2', c_2'', \dots) &= 0 \\ F_3(p, T, c_3, c_3', c_3'', \dots) &= 0 \text{ καὶ οὕτω καθ' ἑξῆς.} \end{aligned}$$

Εἰς τὰς ἐξισώσεις αὐτὰς αἱ μεταβληταὶ p καὶ T ἔχουσι τὰς αὐτὰς τιμὰς, διότι αἱ φάσεις εὐρίσκονται ἐν ἰσορροπίᾳ ὑπὸ τὰς αὐτὰς ἐξωτερικὰς συνθήκας πίεσεως καὶ θερμοκρασίας. Ἐπὶ πλέον αἱ συγκεντρώσεις τῶν συστατικῶν c, c', c'' εἰς τὰς διαφόρους φάσεις δὲν εἶναι ἀνεξάρτητοι ἀλλήλων. Γνωρίζομεν, ὅτι ὅταν οὐσία τις κατανέμηται μεταξὺ δύο ὑγρῶν φάσεων αἱ συγκεντρώσεις αὐτῆς εἰς τὰς δύο φάσεις c_1 καὶ c_2 ἔχουσι σταθερὸν λόγον K τὸν ὁποῖον ὀνομάζομεν συντελεστὴν διανομῆς, ἦτοι:

$$\frac{c_1}{c_2} = K. \text{ (κανὼν τοῦ Nernst).}$$

Αὐξήσις τῆς συγκεντρώσεως τῆς οὐσίας εἰς τὴν μίαν φάσιν συνεπάγεται αὐξήσιν αὐτῆς καὶ εἰς τὴν ἄλλην τοιοῦτοτρόπως, ὥστε τὸ πηλίκον αὐτῶν νὰ μένῃ σταθερὸν. Κατὰ συνέπειαν δυνάμεθα νὰ ἐκφράσωμεν τὰς συγκεντρώσεις τῶν συστατικῶν εἰς τὰς διαφόρους φάσεις ὡς συναρτήσεις τῶν συγκεντρώσεων τῶν εἰς μίαν μόνον φάσιν, ὅποτε αἱ πρὸς χαρακτηρισμὸν τοῦ συστήματος ἀπαιτούμενα καταστατικὰ ἐξισώσεις λαμβάνουσι τὴν ἀκόλουθον μορφήν:

$$\begin{aligned} \Psi_1(p, T, c_1, c_1', c_1'', \dots) &= 0 \\ \Psi_2(p, T, c_1, c_1', c_1'', \dots) &= 0 \\ \Psi_3(p, T, c_1, c_1', c_1'', \dots) &= 0 \text{ καὶ οὕτω καθ' ἑξῆς.} \end{aligned}$$

Ἡ μετατροπὴ ἐγένετο δι' ἀντικαταστάσεως τῶν συγκεντρώσεων c_2, c_3, c_4, \dots διὰ τῶν πηλίκων $\frac{c_1}{k_1}, \frac{c_1}{k_2}, \frac{c_1}{k_3}, \dots$ ἔνθα k_1, k_2, k_3 εἶναι οἱ συντελεσταὶ κατανομῆς μεταξὺ τῆς ἐξεταζομένης καὶ τῆς πρώτης φάσεως. Διὰ τῆς ἀντικαταστάσεως αὐτῆς αἱ συναρτήσεις F_2, F_3, F_4, \dots μετετρέθησαν εἰς συναρτήσεις $\Psi_2, \Psi_3, \Psi_4, \dots$

Παρατηροῦμεν τώρα, ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν μεταβλητῶν τῶν χαρακτηριζουσῶν τὰς φάσεις ἰσοῦται μὲ τὸν ἀριθμὸν τῶν συγκεντρώσεων c, c', c'' , δηλαδή τὸν ἀριθμὸν τῶν συστατικῶν Σ , ἠὲξημένον κατὰ δύο μετα-

βλητάς, ἦτοι τὴν πίεσιν p καὶ τὴν θερμοκρασίαν T . Ἴνα λύσωμεν ὅμως σύστημα ἐξισώσεων περιεχουσῶν $\Sigma + 2$ ἀγνώστους ἔχομεν ἀνάγκην $\Sigma + 2$ ἐξισώσεων. Ἐκάστη ἐξίσωσις παριστᾷ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν καὶ μίαν φάσιν. Ἄρα ὁ ἀριθμὸς τῶν φάσεων Φ θὰ ἰσοῦται μὲ τὸν ἀριθμὸν τῶν συστατικῶν ἠὲξημένον κατὰ δύο, ἦτοι:

$$\Phi = \Sigma + 2$$

ὅταν ὅλαι αἱ μεταβληταὶ προσλάβωσι γνωστὰς τιμὰς, δηλαδή ὅταν δὲν ὑπάρχῃ οὐδεμία ἐλευθέρη ἐκλογὴ τῶν μεταβλητῶν. Ἐὰν ἡ σειρὰ τῶν ἐξισώσεών μας εἶναι κατὰ μίαν ὀλιγώτεροι τοῦ $\Sigma + 2$, τότε τὸ σύστημα διατηρεῖ μίαν ἀγνωστον, δηλ. ἡ τιμὴ μιᾶς μεταβλητῆς παραμένει ἀκαθόριστος, ὅποτε ἔχομεν ἐλευθέραν ἐκλογὴν ὡς πρὸς τὴν τιμὴν αὐτῆς, ἦτοι ἔχομεν ἓνα βαθμὸν ἐλευθερίας E . Καταλήγομεν οὕτω εἰς τὴν γενικὴν ἐξίσωσιν.

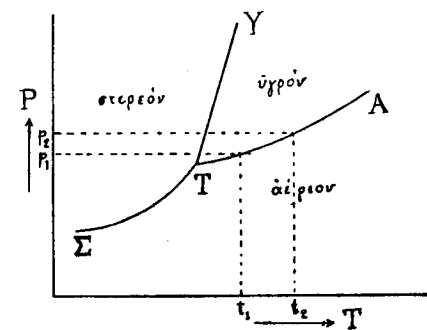
$$\Phi + E = \Sigma + 2,$$

ἣτις εἶναι ὁ κανὼν τῶν φάσεων τοῦ W. Gibbs.

Πρὸς κατανόησιν τῆς πρακτικῆς σημασίας τοῦ κανόνος τοῦ W. Gibbs θεωρήσωμεν πολυφασικὸν σύστημα ἀποτελούμενον ἐξ ἑνὸς μόνου συστατικοῦ, ἔστω π.χ. ὕδατος ὑπὸ διαφόρους ἐξωτερικὰς συνθήκας. Τὸ διάγραμμα 41 παριστᾷ τὰς περιοχὰς πίεσεως καὶ θερμοκρασίας, ἔνθα ὑφίσταται ἐκάστη τῶν τριῶν φάσεων ἢ στερεά, ὑγρὰ καὶ ἀέριος ὡς καὶ τὰς περιοχὰς, ἔνθα δύνανται δύο ἐξ αὐτῶν ἢ καὶ αἱ τρεῖς νὰ συνυπάρξωσι ἐν ἰσορροπίᾳ.

Ὅταν τὸ σύστημα ἔχῃ πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν ἀνταποκρινομένης εἰς τὸ στερεὸν πεδῖον, τότε ὑπάρχει μία μόνον φάσις, ἢ στερεά. Εἶναι προφανές, ὅτι ὑπάρχει πληθὺς τοιούτων σημείων καὶ ὅτι ἡ ἐκλογὴ τῆς πίεσεως καὶ θερμοκρασίας ἐντὸς τῆς ὑπὸ τῆς καμπύλης ΣTY καὶ τοῦ ἄξονος p περιλαμβανομένης περιοχῆς δύναται νὰ γίνῃ τελείως ἐλευθέρως. Τὸ σύστημα ἔχει δύο βαθμοὺς ἐλευθερίας καὶ ὀνομάζεται διμετάβολον. Πράγματι ὁ κανὼν τοῦ Gibbs ἀπαιτεῖ ὅπως μονοφασικὸν σύστημα ἀποτελούμενον ἐξ ἑνὸς μόνου συστατικοῦ ἔχει 2 βαθμοὺς ἐλευθερίας (τύπος 142). Τὸ αὐτὸ ἰσχύει διὰ τὴν ὑγρὰν καὶ διὰ τὴν ἀέριον φάσιν.

Τὰ σύνορα τῶν φασικῶν αὐτῶν πεδίων εἶναι αἱ καμπύλαι TA, TY καὶ $T\Sigma$. Αὗται παριστῶσι τὰς πιέσεις καὶ θερμοκρασίας, ἔνθα δύνανται



Σχ. 41.

νά συνυπάρχωσι δύο φάσεις ἐν ἰσορροπία, ἐπειδὴ τὰ σημεῖα τῶν καμπυλῶν αὐτῶν ἀνήκουσι καὶ εἰς τὰς δύο γειτνιαζούσας φάσεις. Παρατηροῦμεν ὅμως τώρα ὅτι μὲ τὴν αὐξήσιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν φάσεων ἐπῆλθε ἐλάττωσις τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας. Διότι ὅταν ἐκλέξωμεν τὴν τιμὴν τῆς θερμοκρασίας αὐθαιρέτως δὲν παραμένει πλέον ἐλευθέρω ἐκλογὴ τῆς τιμῆς τῆς πίεσεως. Ἐὰν εὐρισκώμεθα π. χ. ἐπὶ τῆς καμπύλης ΤΑ, ἥτις παριστᾷ τὴν ἐξάρτησιν τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ ὀρίσωμεν ὅπως τὸ διφασικὸν σύστημα ὑγρὸν-ἀέριον ἔχει τὴν θερμοκρασίαν t_1 , τότε καὶ ἡ πίεσις ἀναγκαστικῶς ἔχει τὴν τιμὴν p_1 . Δυνάμεθα μὲν νὰ μεταβάλλωμεν τὴν πίεσιν ἀπὸ τῆς τιμῆς p_1 εἰς τὴν τιμὴν p_2 , ἀλλὰ τότε θὰ μεταβληθῇ καὶ ἡ θερμοκρασία ἀπὸ τῆς τιμῆς t_1 εἰς τὴν t_2 , οὕτως ὥστε νὰ μὴ ἔχωμεν ἐλευθερίαν ἐκλογῆς αὐτῆς. Ὅπως δῆποτε πρέπει νὰ κινηθῶμεν ἐπὶ τῆς καμπύλης ΤΑ, ἐὰν θέλωμεν νὰ διατηρήσωμεν καὶ τὰς δύο φάσεις. Τὸ διφασικὸν σύστημα ἔχει λοιπὸν ἓνα μόνον βαθμὸν ἐλευθερίας, καθόσον δυνάμεθα νὰ ἐκλέξωμεν μίαν μόνον μεταβλητὴν ἐλευθέρως, τὴν πίεσιν ἢ τὴν θερμοκρασίαν καὶ ὀνομάζεται μονομετάβολον. Τὸ οὗτὸ ἰσχύει διὰ τὴν καμπύλην ΤΣ, ἥτις παριστᾷ τὴν ἰσορροπίαν τῆς στερεᾶς μὲ τὴν ἀέριον φάσιν, ὡς καὶ διὰ τὴν καμπύλην ΤΥ τὴν τομὴν τοῦ στερεοῦ καὶ ὑγροῦ πεδίου.

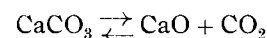
Αἱ τρεῖς καμπύλαι ἰσορροπίας συναντῶνται εἰς τὸ σημεῖον Τ, τὸ ὁποῖον εἶναι κοινὸν σημεῖον καὶ τῶν τριῶν καταστάσεων. Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ δύνανται νὰ συνυπάρχωσι ἡ στερεά, ἡ ὑγρὰ καὶ ἡ ἀέριος φάσις. Τὸ τριφασικὸν ὅμως σύστημα εἶναι ἀμετάβολον, δηλαδὴ δὲν ἔχει οὐδένα βαθμὸν ἐλευθερίας, διότι αἱ μεταβληταὶ αὐτοῦ, θερμοκρασία καὶ πίεσις εἶναι διὰ τοῦ σημείου τῆς τομῆς Τ τῶν τριῶν καμπυλῶν τελείως καθωρισμέναι· δὲν δυνάμεθα νὰ μεταβάλλωμεν οὔτε τὴν πίεσιν οὔτε τὴν θερμοκρασίαν χωρὶς νὰ ἐξαφανισθῇ ἢ μία τῶν τριῶν φάσεων. Αἱ κανονικότητες αὗται εὐρίσκονται ἐν πλήρει συμφωνίᾳ μὲ τὸν κανόνα τοῦ W. Gibbs καὶ παραγόνται ἐκ τῆς ἐξισώσεως (142).

Τὴν καμπύλην ΤΥ τοῦ σχήματος 41 δυνάμεθα ἐπὶ πλέον νὰ ἀντιληφθῶμεν καὶ ὡς καμπύλην παριστῶσαν τὴν ἐξάρτησιν τοῦ σημείου τῆς τήξεως τῆς ἐξεταζομένης οὐσίας ἀπὸ τὴν πίεσιν. Εἰς τὴν δοθεῖσαν παράστασιν παρατηροῦμεν, ὅτι αὐξήσις τῆς πίεσεως μετατοπίζει τὸ σημεῖον τήξεως τῆς οὐσίας πρὸς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας. Ἡ φορὰ αὕτη δὲν εἶναι ἡ αὐτὴ γενικῶς δι' ὅλα τὰ σώματα, ἀλλὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν μεταβολὴν τοῦ ὄγκου τὴν ὁποίαν ὑφίσταται τὸ σύστημα κατὰ τὴν μετατροπὴν αὐτοῦ ἀπὸ ὑγρὸν εἰς στερεόν. Ἡ καμπύλη τοῦ ὕδατος π. χ. τὸ ὁποῖον διογκοῦται κατὰ τὴν πῆξιν αὐτοῦ, ἔχει ἀντίθετον κλίσιν δηλοῦσαν, ὅτι δι' αὐξήσεως τῆς πίεσεως ταπεινοῦται τὸ σημεῖον τήξεως αὐτοῦ. Αἱ σχέσεις αὗται διέπονται ὑπὸ τῆς ἀρχῆς τοῦ Le Chatelier τῆς φυγῆς πρὸ τῆς

ἐξωτερικῆς βίας (βλέπε σελ. 62) δι' ἐφαρμογῆς τῆς ὁποίας δύνανται νὰ παραχθῶσι λεπτομερῶς αἱ κατευθύνσεις μετατροπῆς μιᾶς καταστάσεως εἰς ἄλλην, κατὰ τὴν μεταβολὴν τῶν ἐξωτερικῶν συνθηκῶν.

Εἰς περίπτωσιν συστήματος ἀποτελουμένου ἐκ δύο συστατικῶν ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐλευθεριῶν αὐξάνεται κατὰ μίαν μονάδα, ὅταν διατηρήσωμεν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν φάσεων. Τὸ ἀμετάβολον σύστημα π. χ. ἀποτελεῖται εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν οὐχὶ ἐκ τριῶν, ἀλλὰ ἐκ τεσσάρων φάσεων. Τὸ σύστημα $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ ἐμφανίζει εἰς τὸ εὐτηκτον αὐτοῦ σημεῖον, ἔνθα εἶναι ἀμετάβολον, τέσσαρας φάσεις, τὴν τοῦ στερεοῦ NaCl , τοῦ στερεοῦ H_2O , τοῦ ἑυεστοῦ διαλύματος καὶ τὴν ἀέριον περιέχουσαν τοὺς ἀτμοὺς τοῦ ὕδατος.

Ὡς τρίτον παράδειγμα ἀναφέρομεν τὴν ἰσορροπίαν:



Ὁ ἀριθμὸς τῶν συστατικῶν εἶναι δύο, ἦτοι CaO καὶ CO_2 , διότι ἐξ αὐτῶν δύνανται νὰ συντεθῇ καὶ τὸ τρίτον CaCO_3 . Ὁ ἀριθμὸς τῶν φάσεων εἶναι 3, ἦτοι δύο στερεαὶ CaCO_3 καὶ CaO καὶ μία ἀέριος, ἢ τοῦ CO_2 . Ἄρα τὸ σύστημα ἐπιτρέπει τὴν ἐλευθέρω ἐκλογὴν μιᾶς μόνον μεταβλητῆς, ἔστω τῆς θερμοκρασίας. Διὰ τῆς ἐκλογῆς αὐτῆς ὀρίζεται τελείως καὶ ἡ πίεσις p τοῦ συστήματος, ἥτις ἔχει δι' ἐκάστην θερμοκρασίαν χαρακτηριστικὴν τιμὴν. Ἡ ὑπεράνω τοῦ CaCO_3 ἀναπτυσσομένη πίεσις ὀνομάζεται τάσις ἀποσυνθέσεως, καθότι προέρχεται ἐκ τοῦ CO_2 . Τὸ σύστημα εἶναι μονομετάβολον. Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι ὁποσδήποτε καὶ ἂν φέρωμεν τὰ συστατικὰ εἰς ἐπαφήν, τελικῶς, ὅταν τὸ σύστημα ἰσοροπήσῃ, πρέπει νὰ ἐμφανισθῶσι τρεῖς διάφοροι φάσεις.

Ὁ κανὼν τῶν φάσεων ἐπιτρέπει τὸν ἔλεγχον καὶ ἐποπτεῖαν τῶν σχέσεων, αἵτινες παρουσιάζονται κατὰ τὴν ἰσορροπίαν πολυπλόκων πολυφασικῶν συστημάτων, ὡς εἶναι μίγματα ἀλάτων ἐν διαλύσει ἢ τετηκυῖα καταστάσει.

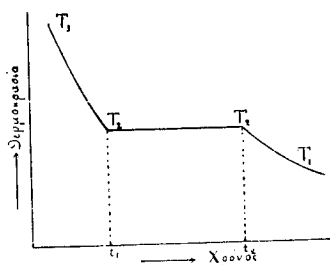
§ 7. Διαγράμματα τήξεως, μεταλλικὰ κράματα, θερμικὴ ἀνάλυσις.

Εἰς τὰ ἑτερογενῆ ἢ πολυφασικὰ συστήματα ἀνήκουσι καὶ τὰ μεταλλικὰ κράματα, αἵτινα λόγῳ τῆς μεγάλης αὐτῶν βιομηχανικῆς σημασίας ἔτυχον εὐροτάτης ἐπιστημονικῆς σπουδῆς. Θὰ περιορισθῶμεν εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῶν σχέσεων, αἵτινες διέπουν τὰς ἰσορροπίας ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως μεταλλικῶν κραμάτων, ἢ καὶ ἐν γένει μιγμάτων, ἀποτελουμένων ἐκ δύο μόνον συστατικῶν.

Ἡ κυριωτέρα μέθοδος ἐρεῦνης τῶν σχέσεων αὐτῶν εἶναι ἡ λεγομένη θερμικὴ ἀνάλυσις, ἥτις συνίσταται εἰς τὴν παρακολούθησιν τῆς ταχύτη-

τος, μεθ' ἧς τὸ τετηκὸς κράμα ψύχεται μέχρι τελείας στερεοποίησης αὐτοῦ.

Εἶδωμεν ἀρχικῶς ποία θὰ εἶναι ἡ καμπύλη ψύξεως ἐνιαίας τινὸς οὐσίας ἢ στοιχείου ἐν τετηκνία καταστάσει ἀπὸ θερμοκρασίας τινὸς T_2 μέχρι τῆς θερμοκρασίας T_1 , ἐνθα τὸ σύστημα ἔχει τελείως στερεοποιηθῆ. Ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ παρακολουθεῖται συνήθως διὰ θερμοηλεκτρικοῦ στοιχείου, οὗτινος τὸ ἐν ἄκρον ἐμβαπτίζεται εἰς τὴν ὑπὸ ἐξέτασιν οὐσίαν, τὸ δὲ ἕτερον ἐντὸς λουτροῦ σταθερᾶς θερμοκρασίας. Ὡς δεικνύει ἡ κλίσις τῆς καμπύλης σχ. 42, ἡ ταχύτης τῆς ψύξεως εἶναι ἀρχικῶς μεγάλη διότι αὕτη, συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Newton, εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν διαφορὰν τῆς θερμοκρασίας τῆς οὐσίας ἀπὸ τὸ περιβάλλον αὐτῆς. Ἐλαττουμένης τῆς διαφορᾶς αὐτῆς ἐλαττοῦται καὶ ἡ ταχύτης τῆς ψύξεως, δηλαδὴ τὸ εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου εἰς τὸ περιβάλλον ἀποδιδόμενον ποσὸν τῆς θερμότητος. Ὄταν ἡ θερμοκρασία φθάσῃ εἰς τὸ σημεῖον T_2 ,



Σχ. 42.

ἐνθα ἐμφανίζεται τὸ πρῶτον στερεὰ φάσις, δηλ. ἐνθα ἀρχίζει ἡ κρυστάλλωσις τῆς οὐσίας, ἡ καμπύλη τῆς ψύξεως ἀλλάζει αἰφνιδίως κλίσιν. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι ἡ ἀπελευθερουμένη λαμπάνουσα θερμότης κρυσταλλώσεως ἀντισταθμίζει τὴν ἀπώλειαν θερμότητος. Προκειμένου περὶ ἐνιαίας χημικῆς ἐνώσεως ἢ στοιχείου, ὅπου ἡ σύνθεσις τῆς ὑγρᾶς φάσεως εἶναι ἡ ἴδια μὲ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀποκρυσταλλουμένης στερεᾶς φάσεως, ἡ ἀντιστάθμισις τῆς ἀπώλειας τῆς θερμότητος εἶναι τελεία, οὕτως ὥστε ἡ θερμοκρασία τοῦ κρυσταλλουμένου μίγματος παραμένει σταθερά, ἐφ' ὅσον συνυπάρχουσι ὑγρὰ καὶ στερεὰ φάσις. Ὄταν διὰ κρυσταλλώσεως ἡ ὑγρὰ φάσις ἐξαφανισθῆ τελείως (σημεῖον t_2) ἡ ἀπώλεια θερμότητος γίνεται πάλιν αἰσθητὴ καὶ ἡ καμπύλη παύει νὰ εἶναι ὀριζοντία.

Ἡ μορφή τῆς καμπύλης ψύξεως τοῦ σχήματος 42 ἀποτελεῖ οὕτω κριτήριον διὰ τὸ ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως ἐνιαῖον τῆς ξεταζομένης οὐσίας ἢ ἀκριβέστερον, ἀποτελεῖ κριτήριον τῆς ἐνιαίας συνθέσεως τῆς ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως εἰς τὸ σημεῖον τῆς τήξεως αὐτῶν (βλέπε κατωτέρω περιπτώσιν εὐτήκτων).

Αἱ καμπύλαι ψύξεως ἑτερογενῶν συστημάτων ἀποτελουμένων ἐκ δύο συστατικῶν ἔχουσι μορφήν ἐξαρωμένην ἐκ τῆς ἀμοιβαίας διαλυτότητος τῶν στερεῶν συστατικῶν εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, ἐκ τῆς ἰκανότητος αὐτῶν νὰ σχηματίζωσι μικτοὺς κρυστάλλους, καὶ ἐξ ἄλλων παραγόντων. Διακρίνομεν τὰς ἑξῆς γυριωτέρας περιπτώσεις:

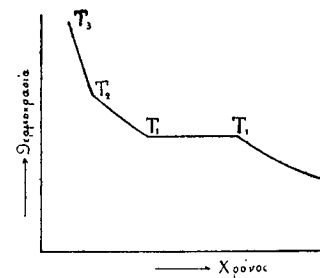
1. Τὰ δύο συστατικὰ δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ σχηματίσωσιν μικτοὺς κρυστάλλους ὡς π. χ. τὰ ζεύγη $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{NaCl}$ καὶ $\text{Pb}-\text{Sb}$. Μικτοὺς κρυστάλλους σχηματίζουν δύο ἄλατα ἢ μέταλλα τότε μόνον, ὅταν τὸ ἐν στοιχεῖον εἶναι εἰς θέσιν νὰ ἀντικαταστήσῃ τὸ ἕτερον εἰς τὸ κρυσταλλικὸν αὐτοῦ πλέγμα, καὶ τοῦτο συμβαίνει ὅταν τὰ στοιχεῖα πληροῦσι ὄρισμένους ὄρους π. χ. ὅταν ἔχωσι περίπου τὰς αὐτὰς σταθερὰς τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν $\text{LiCl}-\text{KCl}$ αἱ σταθεραὶ ἔχουσι τὰς τιμὰς 5,14 καὶ 6,26 Å, διαφερούσας τόσον πολύ, ὥστε νὰ μὴ δύναται τὸ Li νὰ ἀντικαταστήσῃ τὸ K εἰς τὸ κρυσταλλικὸν τοῦ πλέγμα. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὰ δύο ἄλλα ζεύγη $\text{Pb}-\text{Sb}$ καὶ $\text{KCl}-\text{NaCl}$.

Ἐὰν ὑποβάλλωμεν τὸ τετηκὸς μίγμα δύο τοιοῦτων συστατικῶν εἰς ψύξιν, θὰ παρατηρήσωμεν (σχ. 43), ὅτι ἡ καμπύλη ψύξεως αὐτοῦ ἀλλάζει ἀποτόμως κλίσιν εἰς τινα θερμοκρασίαν T_2 , κατόπιν εἰς ἄλλην θερμοκρασίαν T_1 ἀλλάζει πάλιν διεύθυνσιν καὶ βαίνει παραλλήλως πρὸς τὸν ἄξονα τοῦ χρόνου, δηλαδὴ ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ παραμένει σταθερά, ἵνα πάλιν, μετὰ πάροδον χρονικοῦ τινος διαστήματος, ἀρχίσῃ νὰ ἐλαττοῦται μέχρις ἐξισώσεως τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ μὲ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος.

Τὸ σημεῖον T_2 ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν θερμοκρασίαν εἰς τὴν ὁποίαν ἐμφανίζεται τὸ πρῶτον στερεὰ φάσις, ἣτις εἰς τὴν θεωρουμένην περίπτωσιν συνίσταται ἐκ τοῦ ἑνὸς μόνον καθαροῦ συστατικοῦ.

Ποῖον τῶν δύο συστατικῶν κρυσταλλοῦται ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀρχικῆς συνθέσεως τοῦ κράματος καὶ ἐκ τῆς σχετικῆς διαλυτότητος τῶν συστατικῶν εἰς τὸ τετηκὸς μίγμα.

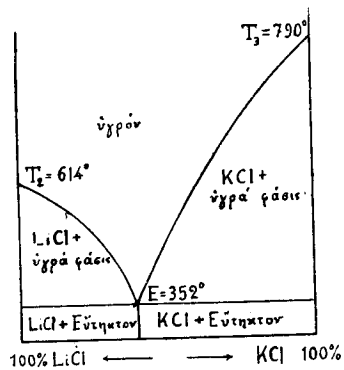
Ἐπειδὴ ὁμως διὰ τῆς ἀποβολῆς ἑνὸς μέρους τοῦ ἑνὸς συστατικοῦ ἢ ὑγρὰ φάσις ἀποκτᾷ μεγαλύτεραν συγκέντρωσιν ὡς πρὸς τὸ ἕτερον συστατικόν, ἡ θερμοκρασία τοῦ σημείου τήξεως τοῦ μίγματος πίπτει. Εἰς τὴν χαμηλοτέραν ὁμως θερμοκρασίαν ἡ διαλυτότης γίνεται ἀκόμη μικροτέρα, ὥστε νὰ ἐπέρχεται νέα κρυστάλλωσις τοῦ ἑνὸς συστατικοῦ. Οὕτω βαίνομεν ἐπὶ τῆς καμπύλης $T_2 T_1$, μέχρις ὅτου ἡ ὑγρὰ φάσις κορεσθῆ καὶ ὡς πρὸς τὸ ἕτερον συστατικόν. Τότε κρυσταλλοῦνται καὶ τὰ δύο συστατικὰ ταυτοχρόνως ἐν τῇ αὐτῇ ἀναλογίᾳ ἐν τῇ ὁποίᾳ εὐρίσκονται εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν. Τὸ σημεῖον τοῦτο εἶναι τὸ σημεῖον T_1 , ὅπου ἡ καμπύλη γίνεται ὀριζοντία. Ἡ θερμοκρασία τοῦ μίγματος παραμένει σταθερὰ μέχρις ὅτου στερεοποιηθῆ ὁλόκληρος ἡ μᾶζα, διότι ἡ σύνθεσις τῆς στερεᾶς καὶ ὑγρᾶς φάσεως εἶναι ἡ αὐτή. Τὸ μίγμα αὐτὸ ὀνομάζεται εὐτήκτων, διότι εἶναι



Σχ. 43.

ή χαμηλότερα δυνατή θερμοκρασία τήξεως την οποίαν δυνάμεθα να επιτύχωμεν διὰ ἀναμίξεως τῶν δύο συστατικῶν.

Ἡ καμπύλη ψύξεως τοῦ εὐτήκτου εἶναι κατ' ἀκολουθίαν ἡ αὐτὴ μετὰ τὴν καμπύλην ψύξεως μιᾶς καθαρᾶς χημικῆς ἐνώσεως. Ὅτι ὅμως δὲν πρόκειται περὶ χημικῆς τινος ἐνώσεως μεταξὺ τῶν δύο συστατικῶν πείθει τὸ γεγονός, ὅτι ἡ σύνθεσις τοῦ εὐτήκτου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἐξωτερικὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν καὶ ὅτι ἡ μικροσκοπικὴ ἐξέτασις αὐτοῦ προδίδει τὸν διφασικὸν αὐτοῦ χαρακτήρα. Τὸ εὐτήκτον ἀποτελεῖται ἀπὸ διαδοχικὰς μικροσκοπικὰς στοιβάδας τῶν δύο καθαρῶν συστατικῶν. Ἡ παρατήρησις αὕτη προδίδει καὶ τὸν μηχανισμὸν τοῦ σχηματισμοῦ του κατὰ τὴν ψύξιν. Ἀρχικῶς κρυσταλλοῦται τὸ συστατικὸν Α, ὁπότε ἡ ὑγρὰ φάσις γίνεται ὑπέρχορος ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν Β, τὸ ὁποῖον ἀναγκάζεται



Σχ. 44.

οὕτω νὰ κρυσταλλωθῇ. Διὰ τῆς ἀποχωρήσεως ὅμως αὐτοῦ ἡ ὑγρὰ φάσις γίνεται πάλιν ὑπέρχορος ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν Α, ὅπερ κρυσταλλοῦται ἐκ νέου καὶ οὕτω καθ' ἑξῆς. Αἱ κρυσταλλώσεις τῶν δύο καθαρῶν συστατικῶν διαδέχονται ἀλλήλας εἰς λίαν μικρὰ χρονικὰ διαστήματα, ὥστε νὰ προκύψουν αἱ στρώσεις τοῦ εὐτήκτου.

Τὸ σχῆμα 44 παριστᾷ τὴν ἐξάρτησιν τοῦ σημείου τήξεως τοῦ ζεύγους LiCl - KCl ἀπὸ τὴν ἑκατοστιαίαν σύνθεσιν αὐτοῦ. Ἐξ αὐτοῦ ἐμφαίνεται σαφῶς, ὅτι διὰ συνθέσεις εὐρισκομένης εἰς τὴν ἀριστερὰν

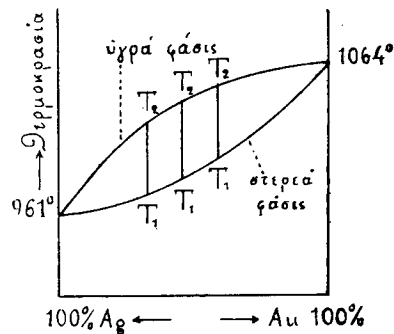
πλευρὰν τοῦ εὐτήκτου ἀποχωρίζεται ἐκ τῆς ὑγρᾶς φάσεως διὰ κρυσταλλώσεως LiCl, διὰ δὲ συνθέσεις δεξιὰ αὐτοῦ τὸ KCl. Καὶ αἱ δύο πλευραὶ τείνουν νὰ λάβωσι τὴν σύνθεσιν τοῦ εὐτήκτου Ε ἔχοντος τὸ χαμηλότερον σημεῖον τήξεως ὅλων τῶν μιγμάτων ἐκ LiCl καὶ KCl.

Εἰς τὸ σχῆμα εἶναι ἐπίσης ἀναγεγραμμένα τὰ πεδία ὑπάρξεως τῶν διαφόρων φάσεων.

2. Ὁ δευτέρος τύπος ἑτερογενοῦς συστήματος ἀποτελουμένου ἐκ δύο μόνον συστατικῶν συναντᾶται εἰς τὰς περιπτώσεις, ἔνθα ταῦτα εἶναι εἰς θέσιν νὰ σχηματίσωσι συνεχῆ σειρὰν μικτῶν κρυστάλλων ὡς π.χ. τὰ ζεύγη Ag - Au, AgCl - NaCl, Au - Cu, KCl - NaCl. Αἱ ἐμφανιζόμεναι καμπύλαι τοῦ σημείου τήξεως τῶν μιγμάτων αὐτῶν συναρτῆσει τῆς συνθέσεως παρουσιάζουσι δύο διαφόρους μορφάς.

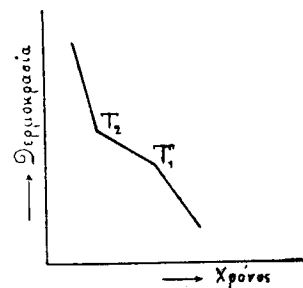
Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν αἱ καμπύλαι δὲν διέρχονται διὰ μεγίστου ἢ ἐλαχίστου, ἀλλὰ συνδέουσι ἀπ' εὐθείας τὰ σημεῖα τήξεως τῶν καθαρῶν συστατικῶν. Τὸ σχῆμα 45 δεικνύει τὸ διάγραμμα τήξεως τοῦ συστήματος

Ag - Au, τοῦτέστιν τὴν ἐξάρτησιν τοῦ σημείου τῆς τήξεως τῶν κραμάτων ἀπὸ τὴν σύνθεσιν αὐτῶν. Παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ ὑγρὰ φάσις ἔχει διάφορον σύνθεσιν ἀπὸ τὴν στερεάν, μεθ' ἧς εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπῇ. Ἐπὶ τῆς διαφορᾶς αὐτῆς τῆς συνθέσεως στηριζόμενοι, δυνάμεθα διὰ κλασματικῆς κρυσταλλώσεως, κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὴν κλασματικὴν ἀπόσταξιν, νὰ ἀποχωρίσωμεν τὰ δύο συστατικά. Ὅτι κράμα τι ἀνήκει εἰς τὸν ἀναφερόμενον τύπον ἀνιχνεύεται διὰ τῆς θερμοκτικῆς ἀναλύσεως.



Σχ. 45.

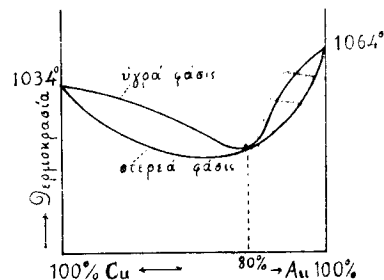
Ἡ καμπύλη τῆς ψύξεως τοῦ τύπου αὐτοῦ (σχημ. 46), παρουσιάζει εἰς τὴν στιγμὴν, καθ' ἣν ἄρχεται ἡ



Σχ. 46.

κρυστάλλωσις ἀπτόμοι ἀλλαγὴν διευθύνσεως, δεικνύουσαν ἐλάττωσιν τῆς ταχύτητος ψύξεως (θερμοκρασία T₂). Τὴν νέαν κλίσιν διατηρεῖ ἡ καμπύλη, ἐφ' ὅσον ὑπάρχει ὑγρὰ φάσις. Ἀμα τῇ στερεοποιήσει αὐτῆς ἡ κλίσις τῆς μεταβάλλεται ἐκ νέου εἰς τρόπον δεικνύοντα ταχύτεραν ἀπώλειαν θερμότητος (θερμοκρασία T₁). Ἐὰν καταγράψωμεν τὸ διάστημα τῆς θερμοκρασίας, ὅπερ μεσολαμβάνει ἀπὸ τῆς ἀρχῆς τῆς κρυσταλλώσεως μέχρι τέλους αὐτῆς (T₂ → T₁) διὰ

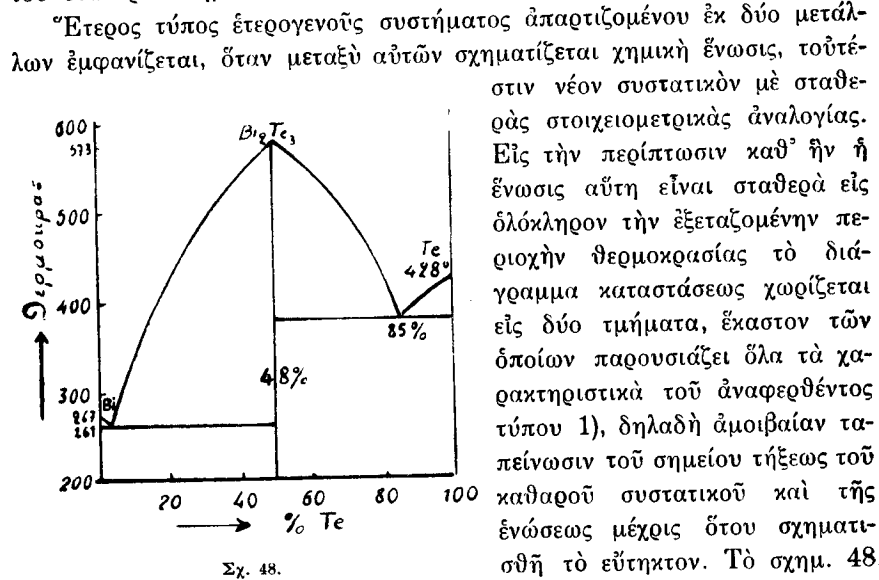
κράματα διαφόρου συνθέσεως, θὰ κατασκευάσωμεν τὸ διάγραμμα τήξεως τοῦ συστήματος αὐτοῦ. Καὶ τὸ μὲν σύνολον τῶν σημείων θερμοκρασίας, ἔνθα ἤρchiσε ἡ κρυστάλλωσις τῶν κραμάτων ἀπαρτίζει τὴν καμπύλην τῆς ὑγρᾶς φάσεως, τὸ δὲ σύνολον τῶν σημείων θερμοκρασίας ἔνθα ἡ κρυστάλλωσις ἐγένετο τελεία σχηματίζει τὴν καμπύλην τῆς στερεᾶς φάσεως.



Σχ. 47.

Εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν, ἥτις δύναται νὰ ἐμφανισθῇ εἰς συστήματα συστατικῶν σχηματιζόντων μικτοκρυστάλλους, αἱ καμπύλαι τῶν σημείων τήξεως συναρτῆσει τῆς συνθέσεως διέρχονται δι' ἐνὸς ἐλαχίστου,

ὅπερ εἶναι καὶ κοινὸν σημεῖον τῆς καμπύλης τῆς ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως. Σχ. 47 παριστᾷ τὸ διάγραμμα τήξεως κραμάτων χαλκοῦ καὶ χρυσοῦ. Εἶναι ἄνευ ἄλλης ἐξηγήσεως προφανές, ὅτι ἡ περίπτωσις αὕτη ἔχει ὁμοιότητα μὲ τὸ σύστημα $\text{CS}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$, ὅπερ σχηματίζει σταθερῶς ζέον μίγμα. Κατ' ἀναλογίαν κράμα Cu καὶ Au , περιέχον 80% Au ἔχει σταθερὸν σημεῖον τήξεως, δηλαδὴ ἀπὸ τῆς στιγμῆς ὅπου ἀρχίζει ἡ κρυστάλλωσις μέχρι τελείας στερεοποιήσεως αὐτοῦ ἡ θερμοκρασία τοῦ συστήματος παραμένει σταθερά. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ κλασματικὴ κρυστάλλωσις φέρει οὐχὶ πρὸς τὰ καθαρὰ συστατικά A καὶ B , ἀλλὰ πρὸς τὸ κράμα τοῦ σταθεροῦ σημείου τήξεως, ὅπερ ἔχει τὸν χαρακτήρα ἑνὸς εὐτήκτου.

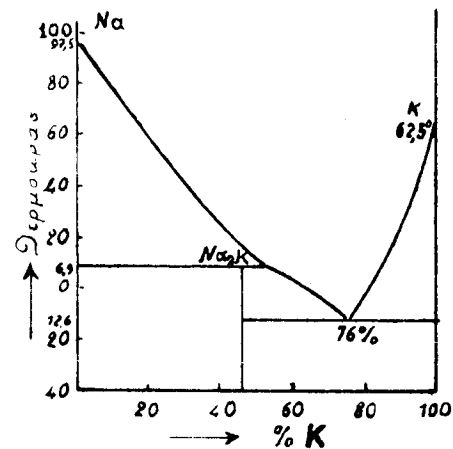


Ἐκαστον ἐξ αὐτῶν παριστᾷ ὅμως τὴν χαμηλοτέραν δυνατὴν θερμοκρασίαν, ἥτις δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ δι' ἀναμίξεως τῶν συστατικῶν $\text{Bi} - \text{Te}_3\text{Bi}_2$ καὶ $\text{Te}_3\text{Bi}_2 - \text{Te}$.

Ὅταν ἡ σχηματιζομένη ἔνωσις εἶναι ἀσταθῆς καὶ ὑπάρχει μόνον εἰς περιορισμένην περιοχὴν θερμοκρασίας, ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ζεύγους $\text{K} - \text{Na}$, τότε ἐμφανίζεται ἓν μόνον εὐτήκτον ἀποτελούμενον ἐκ τῆς ἑνώσεως Na_2K καὶ τοῦ καλίου. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 6,9° παρουσιάζεται ἀπότομος μεταβολὴ τῆς πορείας τῆς καμπύλης, ἐνδεικτικῶν τῆς ἀποσυνθέσεως τῆς ἑνώσεως Na_2K εἰς τὰ συστατικά αὐτῆς (βλέπε σχῆμα 49).

Τὰ ἀναφερομένα διαγράμματα πραγματεύονται τὰς κυριώτερας καὶ ἀπλουστεράς περιπτώσεις μεταλλικῶν κραμάτων ἢ συμπεριφορὰ τῶν ὁποίων δύναται νὰ εἶναι λίαν πολύπλοκος, ὡς εἶναι γνωστὸν ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ συστήματος $\text{Fe} - \text{C}$.

Ἡ γνώσις τοῦ διαγράμματος καταστάσεως $\text{Fe} - \text{C}$ εἶναι ἀπαραίτητος διὰ τὴν κατανόησιν καὶ παρακολούθησιν τῶν φαινομένων τῆς ὑψηκαμίνου καὶ ἐν γένει τῆς παρασκευῆς καὶ κατεργασίας τοῦ σιδήρου. Ἡ περιγραφή ὅμως αὐτοῦ εἰς τὸ παρὸν βιβλίον δὲν θὰ εἶχε πρακτικὸν τινα σκοπὸν (τοῦλάχιστον μέχρι σήμερον) διὰ τὸν ἐν Ἑλλάδι χημικόν. Θὰ ἀρκεσθῶμεν εἰς τὸ νὰ ἀναφέρωμεν, ὅτι ἡ πολύπλοκος κατασκευὴ τοῦ καταστατικῶν διαγράμματος $\text{Fe} - \text{C}$ προέρχεται ἀπ' ἑνὸς μὲν ἐκ



τῶν χημικῶν ἑνώσεων μεταξὺ ἄνθρακος καὶ σιδήρου, ἀπ' ἑτέρου δὲ ἐκ τῶν πολλῶν ἀλλοτροπικῶν μεταβολῶν αἱ ὑφίστανται αἱ στερεαὶ φάσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Δ'.

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

§ 1. Αἱ ἀποκλίσεις ἀπὸ τοὺς νόμους τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως. Ἠλεκτρολύται.

Ἐνῶ αἱ περισσότεροι τῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν, ὡς τὸ καλαμοζάχαρον, ἢ γλυκερίνη κτλ., διαλυόμεναι εἰς διαλύτας ὑπακούουν εἰς τοὺς ἀναπτυχθέντας νόμους τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως, συμπεριφερόμεναι ὡς ἰδανικὰ ἀέρια τὰ ὁποῖα κατέχουσι τὸν ὑπὸ τοῦ διαλύτου ὀριζόμενον ὄγκον, διά τινος κατηγορίας ἑνώσεων, ἀνηκουσῶν κυρίως εἰς τὴν «ἀνόργανον χημείαν» παρετηρήθησαν σοβαραὶ ἀποκλίσεις ἀπὸ τοὺς νόμους αὐτούς. Ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις διαλυμάτων τῶν ἑνώσεων αὐτῶν εἶναι κατὰ πολὺν μεγαλυτέρα τῆς πίεσεως τὴν ὁποῖαν θὰ ἔπρεπε νὰ ἀναμείνη τις ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ στοιχειομετρικοῦ τῶν μοριακοῦ βάρους. Κατ' ἀναλογίαν αἱ ἀνυψώσεις