ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ IX

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΞ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ

§ 9.1. Καταστατικαὶ ἐξισώσεις πραγματικῶν ἀερίων

Πειραματικὰ δεδομένα ἐπὶ τῆς ἀμοιβαίας συνδέσεως τῶν μεταβλητῶν P, v καὶ T πραγματικῶν ἀερίων ἀποδίδονται συνήθως κατὰ τρεῖς τρόπους: πρῶτον ὡς ἐξισώσεις τῆς μορφῆς $Pv = f(P)$ ἢ $\frac{Pv}{RT} = f\left(\frac{1}{v}\right)$ ὑπὸ $T =$ σταθερόν, δεύτερον ὡς κλεισταὶ ἀναλυτικαὶ ἐξισώσεις τῆς μορφῆς $f(P,v,T)=0$ καὶ τρίτον ὑπὸ μορφὴν διαγραμμάτων, εἰς τὰ ὁποῖα ὁ παράγων συμπιεστότητος Z, δι' ὁμάδας ὁμοίων ἀερίων, ἀναγράφεται ἔναντι τῆς ἀνηγμένης πιέσεως P_r διὰ διαφόρους ἀνηγμένας θερμοκρασίας T_r, ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὸ ἐμπειρικὸν θεώρημα τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων.

Ὡς ἤδη ἐλέχθη εἰς τὴν παράγραφον (3.8), τὸ γινόμενον Pv τείνει πρὸς πεπερασμένην τιμὴν διὰ $P \to 0$. Ἑπομένως ἡ ἐξίσωσις τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου:

$$Pv = RT \tag{9.1.1}$$

ἐκφράζει ὁριακὴν συμπεριφορὰν τῶν πραγματικῶν ἀερίων διὰ $P \to 0$. Ἐὰν ὁρίσωμεν τὸν παράγοντα συμπιεστότητος διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \tag{9.1.2}$$

ἔχομεν $\lim\limits_{P\to 0} Z = 1$, ἐνῶ διὰ πεπερασμένας πιέσεις $Z \neq 1$. Τὰ πειραματικὰ δεδομένα ἐξαρτήσεως τοῦ Z ἀπὸ τὸν ὄγκον, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, δύνανται νὰ ἀποδοθοῦν ὑπὸ μορφὴν δυναμοσειρᾶς, ὡς πρὸς τὸ ἀντίστροφον τοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου v, ὡς π.χ.:

$$\frac{Pv}{RT} = Z = 1 + \frac{B'(T)}{v} + \frac{C'(T)}{v^2} + \frac{D'(T)}{v^3} + \dots \tag{9.1.3}$$

τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ὅρων ἐξαρτωμένου ἐκ τῆς ἐπιζητουμένης ἀκριβείας. Εἶναι προφανὲς ὅτι ἡ ἐξίσωσις (3) διὰ $P \rightarrow 0$ ἀνάγεται εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1). Οἱ συντελεσταὶ B', C', ... ὀνομάζονται συντελεσταὶ Virial, (δεύτερος, τρίτος κλπ.) εἶναι δὲ ἀνεξάρτητοι τοῦ ὄγκου, ἐξαρτῶνται ὅμως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

Ἐὰν ὁρίσωμεν τὴν γραμμομοριακὴν συγκέντρωσιν τοῦ ἀερίου διά:

$$c = \frac{1}{v} \tag{9.1.4}$$

ὅπου v ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος, ἡ (3) γράφεται:

$$\frac{Pv}{RT} = Z = 1 + B'c + C'c^2 + D'c^3 + \ldots \tag{9.1.5}$$

ὅπου B', C', ... οἱ αὐτοὶ συντελεσταὶ ὡς εἰς τὴν ἐξίσωσιν (3).

Εἰς ὡρισμένας περιπτώσεις εἶναι προτιμότερον τὸ γινόμενον Pv νὰ δίδεται ὡς ἐξάρτησις τῆς πιέσεως, ἀντὶ τοῦ ὄγκου. Οὕτω δυνάμεθα νὰ γράψωμεν, ἀντὶ τῆς (3), τὴν ἐξίσωσιν:

$$Pv = RT + BP + CP^2 + DP^3 + \ldots \tag{9.1.6}$$

ὅπου B, C, ... συντελεσταὶ Virial, διάφοροι τῶν B', C', ..., ἀνεξάρτητοι τῆς πιέσεως, ἐξαρτώμενοι μόνον ἐκ τῆς θερμοκρασίας.

Ἡ συσχέτισις μεταξὺ τῶν συντελεστῶν Virial τῆς ἐξισώσεως (3) ἢ (5) καὶ τῆς ἐξισώσεως (6) εὑρίσκεται ὡς ἀκολούθως: εἰς ἑκάστην τῶν ἐξισώσεων οἱ συντελεσταὶ προσδιορίζονται ἀπὸ τὴν ἀντίστοιχον μερικὴν παράγωγον, λαμβανομένην διὰ $v = \infty$ ἢ P, $c = 0$ καὶ συγκεκριμένως ὁ δεύτερος συντελεστὴς ἀπὸ τὴν πρώτην παράγωγον, ὁ τρίτος ἀπὸ τὴν δευτέραν κ.ο.κ., ἤτοι:

$$\frac{B}{RT} = \frac{\partial Z}{\partial P} = \frac{\partial Z}{\partial c}\,\frac{\partial c}{\partial P} \tag{9.1.7}$$

$$\frac{2C}{RT} = \frac{\partial^2 Z}{\partial P^2} = \frac{\partial Z}{\partial c}\,\frac{\partial^2 c}{\partial P^2} + \frac{\partial c}{\partial P}\,\frac{\partial^2 Z}{\partial P \partial c} \tag{9.1.8}$$

$$\frac{6D}{RT} = \frac{\partial^3 Z}{\partial P^3} = \frac{\partial Z}{\partial c}\,\frac{\partial^3 c}{\partial P^3} + \frac{\partial^2 c}{\partial P^2}\,\frac{\partial^2 Z}{\partial P \partial c} + \frac{\partial c}{\partial P}\,\frac{\partial^3 Z}{\partial P^2 \partial c} + \frac{\partial^2 Z}{\partial P \partial c}\,\frac{\partial^2 c}{\partial P^2} \tag{9.1.9}$$

Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (4) ἡ (5) γράφεται ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\frac{P}{RT} = c + B'c^2 + C'c^3 + D'c^4 + \ldots \tag{9.1.10}$$

Ἐξ αὐτῆς ὑπολογίζομεν τὰς παραγώγους $\frac{\partial c}{\partial P}$, $\frac{\partial^2 c}{\partial P^2}$, $\frac{\partial^3 c}{\partial P^3}$ καὶ ἐκ τῆς (5) τὰς $\frac{\partial Z}{\partial c}$, $\frac{\partial^2 Z}{\partial P \partial c}$, καὶ $\frac{\partial^3 Z}{\partial P^2 \partial c}$. Οὕτως αἱ ἐξισώσεις (7 - 9) γράφονται:

$$\frac{\partial Z}{\partial P} = B' \frac{1}{RT} \tag{9.1.11}$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial P^2} = \frac{2(C' - B'^2)}{(RT)^2} \tag{9.1.12}$$

$$\frac{\partial^3 Z}{\partial P^3} = \frac{6(2B'^3 - 3B'C' + D')}{(RT)^3} \tag{9.1.13}$$

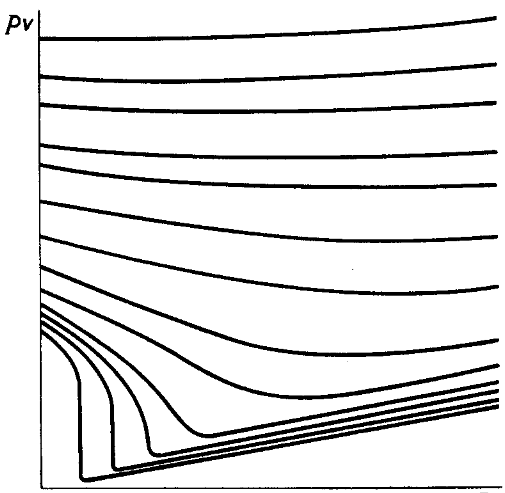
Διὰ συγκρίσεως τῶν ἀνωτέρω ἐξισώσεων μετὰ τῶν (7 - 9) ἔχομεν, διὰ τοὺς τρεῖς πρώτους συντελεστάς, τὰς σχέσεις:

$$B' = B \tag{9.1.14}$$

$$C' = B^2 + RTC \quad \text{ἢ} \quad C = \frac{C' - B'^2}{RT} \tag{9.1.15}$$

$$D' = B^3 + 3RTBC + (RT)^2 D \quad \text{ἢ} \quad D = \frac{2B'^3 - 3B'C' + D'}{(RT)^2} \tag{9.1.16}$$

Εἰς τὸ σχῆμα (1) τὸ γινόμενον Pv ἀναγράφεται ἔναντι τοῦ P διὰ διαφόρους θερμοκρασίας. Ἡ ὁριακὴ κλίσις, συντελεστὴς B, εἶναι ἀρνητικὴ εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, μηδενίζεται εἰς μίαν χαρακτηριστικὴν θερμοκρασίαν T_B, ὀνομαζομένην θερμοκρασίαν Boyle, καὶ καθίσταται θετικὴ εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν Boyle, δι' εὐρεῖαν περιοχὴν πιέσεων, ἰσχύει μὲ ἱκανοποιητικὴν προσέγγισιν ὁ νόμος Boyle. Αἱ κάτω τῆς θερμοκρασίας Boyle καμπύλαι διέρχονται δι' ἐλαχίστου, καλουμένου σημείου Boyle.



Σχῆμα 9.1.1. Γινόμενον Pv ἔναντι τῆς P διὰ διαφόρους θερμοκρασίας.

Ἐξισώσεις κλειστοῦ τύπου, ἐμπειρικοῦ χαρακτῆρος, ὑπάρχουν ἄνω τῶν ἑκατόν. Ἐκ τῶν περιεχουσῶν δύο σταθεράς, χαρακτηριστικὰς τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου, ἀναφέρομεν τὰς ἀκολούθους:

α) Ἐξίσωσις van der Waals. Αὕτη ἔχει τὴν μορφήν:

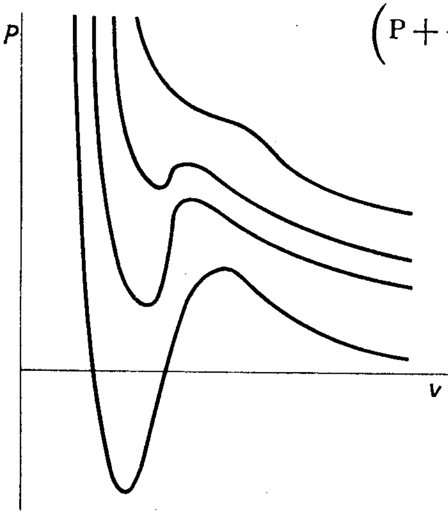
$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT \qquad (9.1.17)$$

ὅπου v ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος καὶ a, b σταθεραὶ τοῦ ἀερίου.

Εἶναι ἡ ἁπλουστέρα καὶ περισσότερον γνωστὴ καταστατικὴ ἐξίσωσις κλειστοῦ τύπου. Διετυπώθη ὑπὸ τοῦ van der Waals καὶ δύναται νὰ δικαιολογηθῇ θεωρητικῶς δι᾽ ὡρισμένον τύπον διαμοριακῶν δυνάμεων καὶ διὰ χαμηλὰς πιέσεις. Ὁ ὅρος $\frac{a}{v^2}$ ἀποτελεῖ διορθωτικὸν προσθετέον λόγῳ ἑλκτικῶν δυνάμεων μεταξὺ τῶν μορίων τοῦ ἀερίου, ἐνῶ ἡ σταθερὰ b ἀποτελεῖ διορθωτικὸν προσθετέον τοῦ διαθεσίμου ὄγκου, λόγῳ τοῦ πεπερασμένου μεγέθους τῶν μορίων τοῦ ἀερίου, ἀντιστοιχεῖ δὲ πρὸς τὸν ἐλάχιστον ὄγκον πέραν τοῦ ὁποίου ὁ ὄγκος ἑνὸς γραμμομορίου ἀερίου δὲν δύναται νὰ μειωθῇ ὑπὸ ὁσονδήποτε ὑψηλὰς πιέσεις.

Ἡ ἐξίσωσις (17) διὰ n γραμμομόρια ἀερίου, δεδομένου ὅτι $v=\frac{V}{n}$, λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\left(P+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \qquad (9.1.18)$$



Σχῆμα 9.1.2. Ἰσόθερμοι van der Waals.

Ἂν καὶ ἡ ἐξίσωσις van der Waals εἶναι ἀκριβὴς εἰς χαμηλὰς σχετικῶς πιέσεις, ἐν τούτοις ἐκφράζει κατὰ τρόπον ἱκανοποιητικὸν τὴν ποιοτικὴν συμπεριφορὰν τόσον τῆς ἀερίου καταστάσεως ὅσον καὶ τῆς ὑγρᾶς.

Εἰς τὸ σχῆμα (2) ἀναγράφονται τυπικαὶ ἰσόθερμοι van der Waals.

Αἱ ἰσόθερμοι van der Waals τέμνουν οἱανδήποτε εὐθεῖαν P = σταθ. εἰς τρία σημεῖα (πραγματικὰ ἢ φανταστικά). Ἀφ᾽ ἑτέρου δὲ τέμνουν τὴν εὐθεῖαν P=0 εἰς δύο σημεῖα, προκύπτοντα ἐκ τῆς λύσεως τῆς ἐξισώσεως $RTv^2 - av + ab = 0$, τὰ ὁποῖα εἶναι πραγματικά, ἐὰν $4RT < \frac{a}{b}$, εἶναι φανταστικὰ διὰ $4RT > \frac{a}{b}$, ἐφάπτονται δὲ τῆς γραμμῆς ταύτης διὰ $4RT = \frac{a}{b}$. Ἀρνητικαὶ πιέσεις δὲν ἀποκλείονται, δεδομένου ὅτι ἡ ὑγρὰ κατάστασις (ὄχι ὅμως ἡ ἀέριος), ὡς μετασταθής, δύναται νὰ ὑπάρξῃ ὑπὸ τάσιν. Εἶναι φανερὸν ὅτι δι' ἐπαρκῶς χαμηλὰς θερμοκρασίας αἱ ἰσόθερμοι ἔχουν ἓν πραγματικὸν μέγιστον καὶ ἓν πραγματικὸν ἐλάχιστον καὶ τέμνουν οἱανδήποτε εὐθεῖαν $P = \text{σταθ.}$ (ἔνθα $P_{max} \geqslant P \geqslant P_{min}$) εἰς τρία πραγματικὰ σημεῖα.

Διὰ μίαν χαρακτηριστικὴν ἰσόθερμον, τὴν καλουμένην κρίσιμον, τὸ ἐλάχιστον καὶ τὸ μέγιστον συμπίπτουν. Οὕτως ἡ κρίσιμος ἰσόθερμος διαχωρίζει τὰς καμπύλας τὰς ἐχούσας τρία πραγματικὰ σημεῖα τομῆς μὲ μερικὰς ἐκ τῶν γραμμῶν $P = \text{σταθ.}$, ἀπὸ ἐκείνας αἵτινες ἔχουν ἓν μόνον πραγματικὸν σημεῖον τομῆς μὲ ὅλας τὰς γραμμὰς $P = \text{σταθ.}$, εἶναι δὲ τοιαύτη ὥστε ἡ γραμμὴ $P = P_c$, ὅπου P_c ἡ καλουμένη κρίσιμος πίεσις, ἐφάπτεται αὐτῆς εἰς τρία συμπίπτοντα σημεῖα. Ἑπομένως ἡ κρίσιμος ἰσόθερμος χαρακτηρίζεται ἀπὸ σημεῖον καμπῆς, εἰς τὸ ὁποῖον ἡ ἐφαπτομένη εἶναι παράλληλος πρὸς τὸν ἄξονα τῶν v. Τὸ σημεῖον τοῦτο ὁρίζεται διὰ τῶν ἐξισώσεων:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (P = P_c\,,\ v = v_c\,,\ T = T_c) \tag{9.1.19}$$

Ἡ ἐξίσωσις (17) δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$Pv = \frac{RT}{1 - \dfrac{b}{v}} - \frac{a}{v} \tag{9.1.20}$$

Δοθέντος ὅτι διὰ χαμηλὰς πιέσεις $\frac{b}{v} \ll 1$, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν $\frac{1}{1 - \frac{b}{v}} = 1 + \frac{b}{v} + \left(\frac{b}{v}\right)^2$, παραλείποντες τοὺς ἀνωτέρους ὅρους τῆς σειρᾶς. Οὕτως ἡ (20) γράφεται:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{v} + \frac{b^2}{v^2} \tag{9.1.21}$$

Σύγκρισις τῆς τελευταίας πρὸς τὰς (3), (14) καὶ (15) δίδει:

$$B = B' = b - \frac{a}{RT} \tag{9.1.22}$$

$$B^2 + RTC = C' = b^2 \qquad (9.1.23)$$

Ἡ ἐξίσωσις (22) συνδέει τὸν δεύτερον συντελεστὴν **Virial** μὲ τὰς σταθερὰς a καὶ b van der Waals.

Δεδομένου ὅτι ἡ θερμοκρασία Boyle ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν θερμοκρασίαν ἐκείνην, εἰς τὴν ὁποίαν $B = 0$, ἔχομεν ἐκ τῆς (22) ὅτι:

$$T_B = \frac{a}{Rb} \qquad (9.1.24)$$

β) Ἐξίσωσις Dieterici. Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἔχει τὴν μορφήν:

$$P(v - b)\exp\left(\frac{a}{RTv}\right) = RT \qquad (9.1.25)$$

Ἡ θεωρητική της ἑρμηνεία εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν τῆς ἐξισώσεως van der Waals. Δίδει εἰς ὡρισμένας περιπτώσεις καλύτερα ἀποτελέσματα (ἐνίοτε ὅμως καὶ ὀλιγώτερον ἀκριβῆ) τῆς van der Waals, ὑστερεῖ δὲ ταύτης εἰς ἁπλότητα.

Μὲ ἀνάλογον μετασχηματισμόν, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν van der Waals, δίδει ἐπίσης $B = B' = b - \dfrac{a}{RT}$.

γ) Ἐξίσωσις Berthelot. Αὕτη ἀποτελεῖ τροποποίησιν τῆς van der Waals θεωρουμένης τῆς εἰς ταύτην σταθερᾶς a ὡς ἐξαρτωμένης ἐκ τῆς θερμοκρασίας κατὰ τὴν σχέσιν $a = \dfrac{a_1}{T}$.

Ἑπομένως γράφεται:

$$\left(P + \frac{a_1}{Tv^2}\right)(v - b) = RT \qquad (9.1.26)$$

Ἐὰν αὕτη γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$Pv = RT\left(1 + \frac{b}{v-b} - \frac{a_1}{RT^2v}\right) \qquad (9.1.27)$$

ἀντικατασταθῇ ὁ ὄγκος v εἰς τὸ δεύτερον μέλος τῆς ἐξισώσεως διὰ τῆς κατὰ προσέγγισιν τιμῆς $v = \dfrac{RT}{P}$ καὶ παραλειφθῇ ἡ b ἔναντι τῆς v, μετατρέπεται εἰς τήν:

$$Pv = RT\left[1 - \frac{P}{RT}\left(\frac{a_1}{RT^2} - b\right)\right] \qquad (9.1.28)$$

Ὑπὸ τὴν μορφὴν ταύτην εἶναι ἐπαρκῶς ἀκριβὴς διὰ χαμηλὰς πιέσεις, ἔχει δὲ τὸ προσὸν ὅτι δύναται νὰ λυθῇ ὡς πρὸς v. Βεβαίως δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἐγγὺς τοῦ κρισίμου σημείου ἢ διὰ ἑτερογενῆ περιοχήν, δεδομένου ὅτι εἰς αὐτὴν ὁ ὄγκος δίδεται ὡς μονότιμος συνάρτησις τῆς πιέσεως. Δι' ἀναλόγου ἐπεξεργασίας πρὸς τὴν van der Waals δίδει :

$$B = B' = b - \frac{a_1}{RT^2} \tag{9.1.29}$$

δ) Ἐξίσωσις Redlich. Αὕτη ἔχει τὴν μορφήν :

$$\left(P + \frac{a_2}{T^{1/2}\, v(v+b)}\right)(v - b) = RT \tag{9.1.30}$$

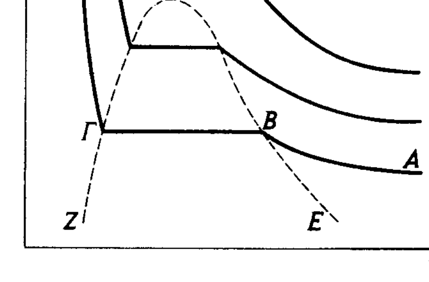
Εἶναι ἀκριβεστέρα ὅλων τῶν προηγουμένων καταστατικῶν ἐξισώσεων κλειστοῦ τύπου, ἀλλὰ δυσχερεστέρα εἰς μαθηματικὴν ἐπεξεργασίαν. Αἱ σταθεραὶ a_2, b αὐτῆς συνδέονται πρὸς τὸν δεύτερον συντελεστὴν Virial διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$B = B' = b - \frac{a_2}{RT^{3/2}} \tag{9.1.31}$$

ὡς δύναται εὐκόλως νὰ δειχθῇ δι' ἀναλόγου ἐπεξεργασίας πρὸς τὴν χρησιμοποιηθεῖσαν εἰς τὰς προηγουμένας ἐξισώσεις.

§ 9.2. Ἡ ἑτερογενὴς περιοχὴ καὶ τὸ κρίσιμον σημεῖον

Αἱ πειραματικῶς λαμβανόμεναι ἰσόθερμοι εἰς ἐπαρκῶς χαμηλὰς θερμοκρασίας διαφέρουν οὐσιωδῶς τῶν ἀντιστοίχων τῆς ἐξισώσεως van der Waals (ὡς καὶ τῶν ὑπολοίπων καταστατικῶν). Αἱ εἰς τὸ σχῆμα (1) ἀναφερόμεναι ἰσόθερμοι παριστοῦν τὴν γενικὴν συμπεριφορὰν ρευστῶν καθαρῶν οὐσιῶν.



Σχῆμα 9.2.1. Γενικὰ χαρακτηριστικὰ ἰσοθέρμων καθαρῶν οὐσιῶν.

Αἱ πειραματικαὶ ἰσόθερμοι μιᾶς καθαρᾶς οὐσίας διακρίνονται εἰς δύο κατηγορίας. Εἰς τὴν μίαν κατηγορίαν περιλαμβάνονται αἱ ἰσόθερμοι αἱ ὁποῖαι μαθηματικῶς μὲν χαρακτηρίζονται ἀπὸ τὸ ὅτι δύνανται νὰ περιγραφοῦν καθ' ὅλον τὸ μῆκος των διὰ μιᾶς ἀναλυτικῆς ἐξισώσεως, (αἱ καμπύλαι ἑπομένως δὲν παρουσιάζουν σημεῖα ἀσυνεχείας ὡς πρὸς τὴν πρώτην παράγωγον), φυσικῶς δὲ ἀπὸ τὸ γεγονὸς ὅτι ἀντιπροσωπεύουν καταστάσεις μιᾶς ρευστῆς φάσεως, τῆς ἀερίου. Αἱ ἰσόθερμοι τῆς δευτέρας κατηγορίας ἀποτελοῦνται ἀπὸ τρία ἀναλυτικῶς διακεκριμένα τμήματα διαχωριζόμενα ἀπὸ ἀσυνέχειαν εἰς τὴν κλίσιν (πρώτην παράγωγον). Τὸ μεσαῖον τμῆμα ἀποτελεῖται ἀπὸ εὐθεῖαν παράλληλον πρὸς τὸν ἄξονα τῶν v. Ἡ ὁριακὴ μεταξὺ τῶν δύο τούτων κατηγοριῶν ἰσόθερμος καλεῖται κρίσιμος. Ἂς ἐξετάσωμεν λεπτομερέστερον μετάβασιν ἐκ τῆς καταστάσεως Α εἰς τὴν κατάστασιν Δ κατὰ μῆκος τῆς ἰσοθέρμου ΑΒΓΔ. Τὸ σημεῖον Α ἀντιπροσωπεύει κατάστασιν ἀερίου. Κατὰ μῆκος τοῦ τμήματος ΑΒ αὔξησις τῆς πιέσεως ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστρεπτῶς συνεπάγεται ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου. Περαιτέρω συμπίεσις ὁδηγεῖ εἰς ὑγροποίησιν τοῦ ἀερίου ἄνευ αὐξήσεως τῆς πιέσεως μέχρι τοῦ σημείου Γ, ὅτε καὶ ἡ ὑγροποίησις ἔχει τελείως συμπληρωθῆ. Αὔξησις ἔτι τῆς πιέσεως συνεπάγεται ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου κατὰ μῆκος τοῦ τμήματος ΓΔ, τὸ ὁποῖον, λόγῳ τῆς μικρᾶς συμπιεστότητος τῶν ὑγρῶν, εἶναι σχεδὸν παράλληλον πρὸς τὸν ἄξονα τῶν P. Οὕτω τὸ τμῆμα ΑΒ ἀντιστοιχεῖ εἰς μονοφασικὸν σύστημα, τὴν ἀέριον φάσιν, τὸ ὁριζόντιον ΒΓ εἰς διφασικόν, ἰσορροπίαν ἀερίου καὶ ὑγρᾶς φάσεως, καὶ τέλος τὸ ΓΔ εἰς ἐπίσης μονοφασικόν, τὴν ὑγρὰν φασιν. Ἀνάλογος εἶναι ἡ μορφὴ ὅλων τῶν ἰσοθέρμων θερμοκρασίας χαμηλοτέρας τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς τὴν κρίσιμον ἰσόθερμον C. Τὸ ὁριζόντιον τμῆμα τούτων μειοῦται συνεχῶς αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, μέχρι τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς τὴν κρίσιμον ἰσόθερμον, εἰς τὴν ὁποίαν ἔχει ἀναχθῆ εἰς σημεῖον καμπῆς μὲ ὁριζοντίαν ἐφαπτομένην. Ἡ καμπύλη ΕΒC εἶναι ὁ γεωμετρικὸς τόπος τῶν σημείων τῶν χαρακτηριζόντων τὸν γραμμομοριακὸν ὄγκον τῆς ἀερίου φάσεως ὑπὸ τὴν πίεσιν συνυπάρξεως μετὰ τῆς ὑγρᾶς (πίεσιν κορεσμοῦ), ἡ δὲ καμπύλη ΖΓC ὁ τόπος τῶν σημείων τῶν χαρακτηριζόντων τὸν γραμμομοριακὸν ὄγκον τῆς ὑγρᾶς φάσεως ὑπὸ τὴν πίεσιν συνυπάρξεως μετὰ τῆς ἀερίου φάσεως (τάσιν ἀτμῶν). Ἀέριον εὑρισκόμενον εἰς κατάστασιν κειμένην ἄνω τῆς κρισίμου θερμοκρασίας δὲν δύναται νὰ συνυπάρξη μετὰ τῆς ὑγρᾶς φάσεως (ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐλλείψεως ὁριζοντίου τμήματος) καὶ ἑπομένως δὲν δύναται νὰ ὑγροποιηθῆ ὑπὸ ὁσονδήποτε ὑψηλὰς πιέσεις. Ἀέριον εἰς καταστάσεις κειμένας κάτω τῆς κρισίμου ἰσοθέρμου, δυνάμενον ἑπομένως νὰ ὑγροποιηθῆ διὰ συμπιέσεως, ὀνομάζεται συνήθως *ἀτμός*.

Τὸ μὲ ὁριζοντίαν ἐφαπτομένην σημεῖον καμπῆς τῆς κρισίμου ἰσοθέρμου ὀνομάζεται ***κρίσιμον σημεῖον***, ἡ δὲ κατάστασις, τὴν ὁποίαν ἀπεικονίζει, ***κρίσιμος κατάστασις***. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο ἡ ἀέριος κατάστασις δὲν διακρίνεται τῆς ὑγρᾶς. Ἡ πίεσις, ὁ ὄγκος καὶ ἡ θερμοκρασία τῆς ἰσοθέρμου, ἐπὶ τῆς ὁποίας κεῖται τὸ κρίσιμον σημεῖον, ὀνομάζονται ἀντιστοίχως ***κρίσιμος πίεσις***, P_c, ***κρίσιμος ὄγκος***, v_c, καὶ ***κρίσιμος θερμοκρασία***, T_c. Μαθηματικῶς τὸ σημεῖον τοῦτο χαρακτηρίζεται ὑπὸ τῶν ἐξισώσεων (9.1.19), ὁ πειραματικός του δὲ προσδιορισμὸς ἀποτελεῖ ἱκανοποιητικὴν ἐπιβεβαίωσιν τῆς ποιοτικῆς, τουλάχιστον, περιγραφῆς τῆς καταστάσεως τῶν ρευστῶν ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως van der Waals (ἀλλὰ καὶ τῶν ὑπολοίπων περιγραφεισῶν κλειστοῦ τύπου). Δοθέντος ὅτι δι' ἁπλᾶς οὐσίας ἡ πίεσις αὐξάνει σταθερῶς μὲ τὴν θερμοκρασίαν ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον, δηλαδή :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v > 0 \quad (v = v_c\ ,\ T = T_c) \qquad (9.2.1)$$

προκύπτει ἐκ τῆς (Π.1.11α), λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς πρώτης τῶν ἐξισώσεων (9.1.19) ὅτι :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \infty \quad \text{ἢ} \quad \alpha = \infty \quad (T = T_c\ ,\ P = P_c) \qquad (9.2.2)$$

Ὁ συντελεστὴς διαστολῆς καθίσταται ἑπομένως ἄπειρος εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον. Ὡς συνέπεια τούτου καθίσταται ἐπίσης ἄπειρος καὶ ἡ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν θερμοχωρητικότης εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον (ἐξίσωσις (5.7.3)).

Δεδομένου ὅτι δι' ἰσοθέρμους $T > T_c$, ἰσχύει: $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T,\, v=v_c} < 0$, ἐνῶ δι' ἰσοθέρμους μικροτέρας τῆς κρισίμου $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T,\, v=v_c} > 0$ (ἀσταθὴς περιοχή), προκύπτει ὅτι :

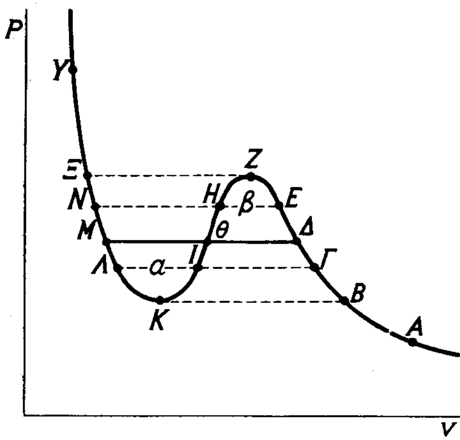
$$\frac{\partial^2 P}{\partial v \partial T} < 0 \quad (v = v_c\ ,\ T = T_c) \qquad (9.2.3)$$

Ἡ κρίσιμος ἰσόθερμος τέμνει τὴν ἐφαπτομένην εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον, κεῖται δὲ ὑπεράνω ταύτης διὰ $v < v_c$ καὶ κάτωθεν διὰ $v > v_c$. Ὡς ἐκ τούτου ἔχομεν :

$$\frac{\partial^3 P}{\partial v^3} < 0 \quad (v = v_c\ ,\ T = T_c) \qquad (9.2.4)$$

§ 9.3. Ἡ ὑπόθεσις συνεχείας τῆς καταστάσεως τῶν ρευστῶν καὶ αἱ συνθῆκαι εὐσταθείας ταύτης

Μία καθαρὰ οὐσία εὑρισκομένη εἰς ὑγρὰν κατάστασιν δύναται νὰ ἀχθῇ ἰσοθέρμως εἰς τὴν ἀέριον κατάστασιν, καὶ ἀντιστρόφως, μόνον δι' ἰσοθέρμου εἰς τμῆμα τῆς ὁποίας αἱ δύο καταστάσεις θὰ συνυπάρχουν. Εν τούτοις διὰ μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας εἶναι δυνατὸν οὐσία νὰ μεταβῇ ἐκ τῆς ἀερίου καταστάσεως εἰς τὴν ὑγρὰν διὰ συνεχοῦς διεργασίας, κατὰ τὴν ὁποίαν οὐδέποτε θὰ συνυπάρχουν αἱ δύο φάσεις. Οὕτως ἀέριον ἀπεικονιζόμενον ὑπὸ τοῦ σημείου Α τῆς ἰσοθέρμου ΑΒΓΔ (σχ. 9.2.1) δύναται νὰ μεταβῇ εἰς τὴν ὑγρὰν κατάστασιν, ἀντιπροσωπευομένην ἀπὸ τὸ σημεῖον Δ τῆς αὐτῆς ἰσοθέρμου, ὡς ἀκολούθως: αὐξάνεται ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου ἄνω τῆς κρισίμου, τηρουμένου τοῦ ὄγκου ἐπαρκῶς μεγαλυτέρου τοῦ κρισίμου. Ἐν συνεχείᾳ συμπιέζεται τὸ ρευστὸν εἰς ὄγκον μικρότερον τοῦ κρισίμου, τηρουμένης τῆς θερμοκρασίας ὑψηλοτέρας τῆς κρισίμου καὶ τέλος τὸ ὑγρὸν ψύχεται εἰς τὴν ἀρχικήν του θερμοκρασίαν, τηρουμένου τοῦ ὄγκου ἐπαρκῶς μικροτέρου τοῦ κρισίμου. Διὰ τῆς διεργασίας αὐτῆς παρακάμπτεται τὸ τμῆμα ΕΒCΓΖ, εἰς τὸ ὁποῖον καὶ μόνον αἱ δύο φάσεις δύνανται νὰ συνυπάρχουν.



Σχῆμα 9.3.1. Πειραματικὴ ἰσόθερμος καὶ ἀντίστοιχος συνεχὴς τοιαύτη.

Ἡ δυνατότης συνεχοῦς μεταβάσεως ἐκ τῆς ὑγρᾶς εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, ἡ ὁποία εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς ὑπάρξεως τοῦ κρισίμου σημείου, ἐδείχθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ James Thomson, ὁ ὁποῖος ἐπρότεινε περαιτέρω ὅπως οἱ κλάδοι ΑΔ καὶ ΥΜ τῆς πειραματικῶς λαμβανομένης ἰσοθέρμου ΑΔΘΜΥ θεωρηθοῦν ὡς δύο τμήματα μιᾶς συνεχοῦς, ὁμαλῆς καμπύλης, τῆς ΑΔΖΘΚΜΥ (σχ 1). Πράγματι τὰ τμήματα ΔΖ, ὡς ὑπέρκορος ἀτμός, καὶ ΜΚ, ὡς ὑγρὸν ἐν ὑπερθερμάνσει ἢ ὑπερδιαστολῇ, εἶναι δυνατὸν νὰ ληφθοῦν πειραματικῶς ὑπὸ ὡρισμένας συνθήκας (ἔλλειψις πυρήνων συμπυκνώσεως, κραδασμῶν κλπ.). Θερμοδυναμικῶς συνιστοῦν καταστάσεις, εἰς τὰς ὁποίας τὰ κριτήρια εὐσταθείας ἢ μετασταθείας δὲν παραβιάζονται. Ἡ παράγωγος $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$ εἶναι καὶ διὰ τὰ τμήματα αὐτὰ ἀρνητική. Τό τμῆμα ὅμως ΚΘΖ τῆς συνεχοῦς ἰσοθέρμου ἀπεικονίζει καταστάσεις θερμοδυναμικῶς ἀσταθεῖς, δεδομένου ὅτι ἡ ὡς ἄνω παράγωγος εἶναι θετικὴ καὶ συνεπῶς ἀντιπροσωπεύει καταστάσεις μὴ δυναμένας νὰ πραγματοποιηθοῦν.

Μίαν πληρεστέραν διερεύνησιν τῆς ὑποθέσεως συνεχείας, μεταξὺ ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως, προσφέρουν αἱ θεμελιώδεις συναρτήσεις.

Ἡ θεμελιώδης συνάρτησις ἐλευθέρας ἐνθαλπίας διὰ σύστημα ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ γράφεται:

$$G = G\,(P,\ T,\ n) \tag{9.3.1}$$

Δοθέντος ὅτι ἡ G εἶναι συνάρτησις ὁμοιογενὴς πρώτου βαθμοῦ ὡς πρὸς τὴν ἀνεξάρτητον μεταβλητὴν n, ἔχομεν:

$$\frac{G}{n}=\mu=\mu(T, P) \qquad (9.3.2)$$

ὅπου μ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τῆς οὐσίας. Ἐκ τῆς (7.3.6) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T=v \qquad (9.3.3)$$

ὅπου v ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τῆς οὐσίας. Ἐκ ταύτης δι' ὁλοκληρώσεως μεταξὺ ὡρισμένων ὁρίων ἔχομεν:

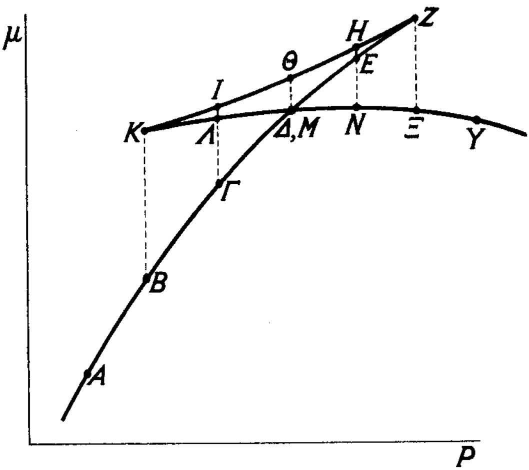
$$\mu_B=\mu_A+\int_A^B vdP, \quad T=\text{σταθ.} \qquad (9.3.4)$$

Τῇ βοηθείᾳ τῆς τελευταίας ἐξισώσεως δυνάμεθα κατ' ἀρχὴν νὰ κατασκευάσωμεν τὴν ἰσόθερμον $\mu=\mu(P)$, ἐὰν θεωρήσωμεν ὡς δεδομένην τὴν ἀντίστοιχον ἰσόθερμον $P=f(v)$, π.χ. τὴν ἰσόθερμον τοῦ σχήματος (1), δώσωμεν δὲ μίαν αὐθαίρετον τιμὴν εἰς τὸ χημικὸν δυναμικὸν μιᾶς καταστάσεως, π.χ τῆς σημειουμένης διὰ τοῦ γράμματος A. Πρὸς τοῦτο ἡ (4) γράφεται:

$$\mu_B=\mu_A+\int_A^B d(Pv)-\int_A^B Pdv=\mu_A+P_B v_B-P_A v_A-\int_A^B Pdv \qquad (9.3.5)$$

Τὸ ὁλοκλήρωμα $\int_A^B Pdv$ ὑπολογίζεται ἐκ τοῦ ἐμβαδοῦ τῆς ἐπιφανείας μεταξὺ τοῦ τμήματος AB τῆς καμπύλης (σχ. 1), τοῦ ἄξονος τῶν v καὶ τῶν τεταγμένων εἰς τὰ σημεῖα A καὶ B. Ἑπομένως τὸ χημικὸν δυναμικὸν τῆς οὐσίας εἰς τὴν κατάστασιν B ὑπολογίζεται (ἔναντι μιᾶς αὐθαιρέτου τιμῆς δοθείσης εἰς τὴν κατάστασιν A), ἐὰν δίδεται ἡ ἰσόθερμος $P=f(v)$. Ἐπαναλαμβάνοντες τοὺς ὑπολογισμοὺς δι' ἄλλας καταστάσεις κειμένας ἐπὶ τῆς ἰσοθέρμου τοῦ σχήματος (1) καὶ προσαρμόζοντες τὴν κατάλληλον καμπύλην εἰς τὰ ληφθέντα σημεῖα λαμβάνομεν τὴν ἰσόθερμον τοῦ σχήματος (2).

Εἰς ταύτην ὁ κλάδος AZ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, ἐνῶ ὁ κλάδος YK εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν. Ἡ κλίσις τοῦ πρώτου κλάδου παριστᾶ τὸν γραμμομοριακὸν ὄγκον τῆς ἀερίου φάσεως, εἶναι δὲ μεγαλυτέρα τῆς ἀντιστοίχου τοῦ δευτέρου κλάδου (ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τῆς ὑγρᾶς φάσεως εἶναι μικρότερος τοῦ ἀντιστοίχου τῆς ἀερίου φάσεως). Ὁ κλάδος KZ (μὲ καμπυλότητα κυρτὴν πρὸς τὰ κάτω), ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸν ἀσταθῆ κλάδον τῆς



Σχῆμα 9.3.2. Ἰσόθερμος $\mu = \mu(P)$ ληφθεῖσα ἐκ τῆς ἰσοθέρμου $P = f(v)$ τοῦ σχήματος (1).

ἰσοθέρμου $P = f(v)$ καὶ ἀντιπροσωπεύει ἀσταθεῖς καταστάσεις φυσικῶς μὴ πραγματοποιησίμους.

Ἄς θεωρήσωμεν ἀέριον εἰς τὴν κατάστασιν Α καὶ ἄς αὐξήσωμεν ἀντιστρεπτῶς τὴν πίεσιν, τηροῦντες τὴν θερμοκρασίαν σταθεράν, κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου ΑΖ. Μέχρι τοῦ σημείου Β τὸ χημικὸν δυναμικὸν εἶναι μονότιμος συνάρτησις τῆς πιέσεως. Πέραν ὅμως τοῦ σημείου Β ἀντιστοιχοῦν εἰς ἑκάστην τιμὴν πιέσεως τρεῖς τιμαὶ χημικοῦ δυναμικοῦ. Οὕτω διὰ πίεσιν P_{Γ} ἔχομεν τρεῖς καταστάσεις, τὰς Γ, Λ καὶ Ι, ἐπὶ τῆς αὐτῆς ἰσοθέρμου, ἀλλὰ μὲ διαφόρους τιμὰς χημικοῦ δυναμικοῦ. Ἐκ τούτων ἡ κατάστασις Ι, κειμένη ἐπὶ τοῦ κλάδου ΚΖ, εἶναι ἀσταθὴς καὶ ἑπομένως μὴ πραγματοποιήσιμος. Ἐκ τῶν ὑπολοίπων δύο ἡ Λ εἶναι μετασταθὴς ἐν σχέσει πρὸς τὴν Γ (ἀντιστοιχεῖ εἰς ἀβαθέστερον ἐλάχιστον ἐν σχέσει πρὸς τὴν Γ) καὶ ἑπομένως τὸ σύστημα θὰ προτιμήση τὴν κατάστασιν Γ. Τὸ αὐτὸ θὰ συμβῆ κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου τούτου μέχρι τῆς τομῆς του μὲ τὸν κλάδον ΚΥ. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο ὑπάρχουν ἐπίσης τρεῖς καταστάσεις ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν. Ἐκ τούτων ἡ Θ εἶναι ἀσταθής, ἐνῶ αἱ δύο ἄλλαι, αἱ Δ καὶ Μ, εἶναι ἀμφότεραι ἐξ ἴσου εὐσταθεῖς, καὶ ἡ μὲν Δ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, προκύψασα δι᾽ αὐξήσεως τῆς πιέσεως κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου ΑΔ, ἡ δὲ Μ ἀντιστοιχεῖ εἰς ὑγρὰν φάσιν, προκύψασα ἐκ τῆς Υ διὰ μειώσεως τῆς πιέσεως. Ἑπομένως αἱ δύο αὗται καταστάσεις, ὡς ἔχουσαι τὴν αὐτὴν τιμὴν χημικοῦ δυναμικοῦ καὶ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν, δύνανται νὰ συνυπάρχουν ἐν ἰσορροπίᾳ.

Ἐὰν συμπιέσωμεν τὸ ἀέριον, εὑρισκόμενον εἰς τὴν κατάστασιν Δ, τοῦτο πρέπει, ἢ παραμένον ἀέριον νὰ καταλάβη καταστάσεις κειμένας κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου ΔΖ καὶ ἑπομένως ηὐξημένου χημικοῦ δυναμικοῦ ἔναντι τῆς τιμῆς τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς τὸ Δ, ἢ νὰ μετατραπῆ εἰς ὑγρὸν τοῦ αὐτοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ἄνευ αὐξήσεως τῆς πιέσεως. Ἡ δευτέρα περίπτωσις εἶναι θερμοδυναμικῶς εὐνοϊκωτέρα καὶ τὸ σύστημα συμπιεζόμενον θὰ μετατραπῆ εἰς ὑγρὸν ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν κατάστασιν Μ. Περαιτέρω αὔξησις τῆς πιέσεως, π.χ. εἰς P_N, δίδει εἰς τὸ σύστημα τὴν δυνατότητα τριῶν καταστάσεων διαφερουσῶν ὡς πρὸς τὸ χημικὸν δυναμικόν, ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν. Ἐκ τῶν καταστάσεων τούτων ἡ Η εἶναι ἀσταθής, ἑπομένως μὴ πραγματοποιήσιμος, ἐνῶ ἡ Ε εἶναι μετασταθὴς ὡς πρὸς τὴν Ν. Τὸ σύστημα ἑπομένως θὰ ἀκολουθήσῃ τὸν κλάδον ΜΥ, ὡς ἀποτελούμενον ἐκ καταστάσεων ἀπολύτως εὐσταθεστέρων. Ἡ διερεύνησις εἶναι ἀνάλογος, ἐὰν ὡς ἀφετηρία χρησιμοποιηθῇ ἡ κατάστασις Υ, ἀντὶ τῆς Α. Εἰς αὐτὴν τὸ σύστημα εἶναι ὑγρόν, καὶ διὰ μειώσεως τῆς πιέσεως θὰ μετακινηθῇ κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου ΥΚ.

Ἐλέχθη προηγουμένως, ὅτι τὸ σύστημα εὑρισκόμενον ὡς ἀέριον εἰς τὴν κατάστασιν Δ καὶ συμπιεζόμενον ἢ θὰ κινηθῇ κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου ΔΖ, παραμένον ἀέριον, ἢ ἀφοῦ ὑγροποιηθῇ πλήρως, ἄνευ αὐξήσεως τῆς πιέσεως, θὰ κινηθῇ ἀκολούθως κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου ΜΥ. Θερμοδυναμικῶς ὁ δεύτερος δρόμος εἶναι ὁ εὐσταθέστερος. Ἐν τούτοις καὶ ὁ πρῶτος δρόμος, κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου ΔΖ, εἶναι θερμοδυναμικῶς εὐσταθής, ἂν καὶ μετασταθὴς ὡς πρὸς τὸν δεύτερον. Κατὰ μῆκος ἑπομένως τοῦ κλάδου ΔΖ τὸ σύστημα εὑρίσκεται εἰς καταστάσεις ἀντιστοιχούσας εἰς ἐλάχιστον, ἀβαθέστερον βεβαίως, ἀλλὰ πάντως καταστάσεις εὐσταθεῖς διὰ μετακινήσεις μὴ ὑπερβαινούσας ἓν κατώτερον πεπερασμένον ὅριον (§ 6.6). Συνεπῶς τὸ σύστημα, ἄνευ ἐπαρκοῦς διαταράξεως, θὰ ἐξακολουθήσῃ, κινούμενον κατὰ τὴν ΔΖ, νὰ παραμένῃ ἀέριον εἰς μετασταθεῖς καταστάσεις. Ἐὰν ὅμως δι᾽ οἱονδήποτε λόγον τὸ ἀέριον ὑποχρεωθῇ εἰς μετακινήσεις ὑπερβαινούσας τὸ ἀπαραίτητον πεπερασμένον ὅριον, θὰ εὑρεθῇ εἰς κατάστασιν θερμοδυναμικῶς εὐνοϊκωτέραν, τὴν ὁποίαν καὶ θὰ προτιμήσῃ. Ἡ διατάραξις δυνατὸν νὰ ὀφείλεται εἰς διακυμάνσεις καθαρῶς στατιστικῆς φύσεως, μὴ ὀφειλομένας εἰς ἐξωτερικὸν αἴτιον. Πράγματι, ἂν καὶ τὸ σύστημα εὑρίσκεται μακροσκοπικῶς ἐν ἠρεμίᾳ, τοπικαὶ διακυμάνσεις πυκνότητος εἶναι πάντοτε πιθαναὶ καὶ μάλιστα τόσον πιθανώτεραι, ὅσον τὸ εὖρος τῶν διακυμάνσεων μικρότερον. Ἐὰν συμβῇ, ὥστε διακύμανσις πυκνότητος νὰ ὁδηγήσῃ εἰς τὸν σχηματισμὸν πυρήνων ἀντιστοιχούντων, ὡς πρὸς τὴν πυκνότητα, εἰς τὴν ὑγρὰν κατάστασιν, θὰ ἔχῃ παρασχεθῇ εἰς τὸ σύστημα ὁ κατάλληλος μηχανισμὸς διὰ τὴν μετάβασίν του εἰς τὴν θερμοδυναμικῶς πλέον εὐσταθῆ κατάστασιν.

Ἐξωτερικὰ μηχανικὰ αἴτια ὁδηγοῦντα εἰς τὴν δημιουργίαν ἐπιμήκων κυμάτων ἐξ ἐναλλασσομένων ἀραιώσεων καὶ πυκνώσεων ἀποτελοῦν πλέον ἀποτελεσματικὸν τρόπον μεταβάσεως τοῦ συστήματος εἰς τὴν εὐσταθεστέραν κατάστασιν. Εἶναι προφανές, ὅτι ὅσον πλησιέστερον πρὸς τὴν κατάστασιν Ζ εὑρίσκεται τὸ σύστημα, τόσον ἀβαθέστερον καθίσταται τὸ μετασταθὲς ἐλάχιστον καὶ τόσον εὐχερεστέρα ἡ μετάβασίς του εἰς τὴν εὐσταθεστέραν ὑγρὰν κατάστασιν. Εἰς τὸ σημεῖον Ζ τὸ ἐλάχιστον ἔχει καταστῇ μέγιστον καὶ ἡ ἰσορροπία πέραν τοῦ Ζ, κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου ΖΚ, ἔχει καταστῇ ἀσταθὴς καὶ οὕτω τὸ σύστημα δὲν δύναται νὰ παραμείνῃ εἰς τὰς ὑπὸ τοῦ τμήματος τούτου τῆς καμπύλης ἀπεικονιζομένας καταστάσεις.

Ὡς συμπέρασμα τῆς γενομένης διερευνήσεως προκύπτει ὅτι, ὑπὸ συνήθεις πειραματικὰς συνθήκας, ἀέριον συμπιεζόμενον ἀντιστρεπτῶς καὶ ἰσοθέρμως ἐκ τῆς καταστάσεως Α (ἢ ἀντιστρόφως ὑγρὸν ἐκτονούμενον ἐκ τῆς καταστάσεως Υ) θὰ διέλθῃ διὰ τῶν θερμοδυναμικῶς εὐσταθεστέρων καταστάσεων, τῶν κειμένων ἐπὶ τῆς γραμμῆς ΑΔΜΥ (σχ. 1).

Τὰ σημεῖα Δ καὶ Μ ἐπὶ δοθείσης συνεχοῦς ἰσοθέρμου δύνανται νὰ ἐντοπισθοῦν ὡς ἀκολούθως: αἱ καταστάσεις Δ (ἀέριος) καὶ Μ (ὑγρὰ) συνυπάρχουν ἐν ἰσορροπίᾳ καὶ ἑπομένως ἰσχύει:

$$\mu_\Delta = \mu_M \tag{9.3.6}$$

Ἡ μεταβολὴ τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ κατὰ μῆκος τῆς ἰσοθέρμου ΜΚΘΖΔ δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (4) ἤτοι:

$$\mu_\Delta - \mu_M = \int_M^\Delta v\,dP = \int_M^\Delta d(Pv) - \int_M^\Delta P\,dv = 0 \tag{9.3.7}$$

Δεδομένου ὅτι $P_M = P_\Delta$, ἡ (7) γράφεται:

$$P_M\,(v_\Delta - v_M) = \int_M^\Delta P\,dv \tag{9.3.8}$$

ὅπου τὸ ὁλοκλήρωμα λαμβάνεται κατὰ μῆκος τῆς γραμμῆς ΜΚΘΖΔ. Ἡ συνθήκη ἡ ἐκφραζομένη διὰ τῆς ἐξισώσεως (8) ἰσοδυναμεῖ πρὸς τὴν γεωμετρικὴν συνθήκην:

$$\text{ἐμβαδὸν κλειστῆς ἐπιφανείας } \alpha = \text{ἐμβαδὸν κλειστῆς ἐπιφανείας } \beta \tag{9.3.9}$$

ὡς τοῦτο προκύπτει ἐκ τοῦ σχήματος (1). Ἡ τελευταία αὕτη συνθήκη ὀφείλεται εἰς τὸν Maxwell.

Ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ διερεύνησις τῆς συνεχείας δι᾽ ἐφαρμογῆς τῆς θεμελιώδους συναρτήσεως ἐλευθέρας ἐνεργείας.

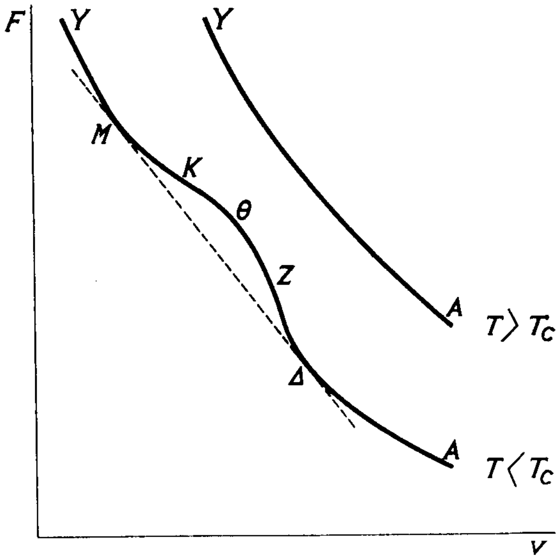
Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5.6.17) ἔχομεν διὰ τὴν ἐξάρτησιν τῆς F ἀπὸ τὸν ὄγκον:

$$dF = -P\,dV \qquad T = \text{σταθ.} \tag{9.3.10}$$

Δι᾽ ὁλοκληρώσεως αὐτῆς ἀπὸ τῆς καταστάσεως Α κατὰ μῆκος τῆς ΑΒΓΔΕΖΗ...Υ, π.χ. ἀπὸ Α εἰς Β, (σχ. 1) λαμβάνομεν:

$$F_B = F_A - \int_A^B P\,dV \tag{9.3.11}$$

Τὸ ὁλοκλήρωμα $\int_A^B PdV$ ὑπολογίζεται γραφικῶς ἐκ τοῦ ἐμβαδοῦ τοῦ περιεχομένου ὑπὸ τῆς καμπύλης AB, τοῦ ἄξονος τῶν τετμημένων καὶ τῶν τεταγμένων εἰς τὰ σημεῖα A καὶ B. Οὕτω, δίδοντες μίαν αὐθαίρετον τιμὴν εἰς τὴν ἐλευθέραν ἐνέργειαν τῆς καταστάσεως A, ὑπολογίζομεν τὰς τιμὰς τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας κατὰ μῆκος τῆς συνεχοῦς ἰσοθέρμου, π.χ. εἰς τὰ σημεῖα B, Γ, Δ, E, Z, H, Θ, . . . , Y. Οὕτω κατασκευάζεται ἡ ἰσόθερμος $F = F(V)$. Εἰς τὸ σχῆμα (3) ἀποδίδονται δύο ἰσόθερμοι· ἡ μία (κατωτέρα) ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἰσόθερμον τοῦ σχήματος (1), ἡ δὲ ἄλλη (ἀνωτέρα) εἰς ἰσόθερμον θερμοκρασίας ἀνωτέρας τῆς κρισίμου



Σχῆμα 9.3.3. Γραφικὴ ἀπόδοσις τῆς ἰσοθέρμου $F = F(V)$ διὰ θερμοκρασίαν μεγαλυτέραν τῆς κρισίμου (ἀνωτέρα) καὶ διὰ θερμοκρασίαν μικροτέραν τῆς κρισίμου (κατωτέρα).

Ἡ ἰσόθερμος $T > T_c$ πληροῖ καθ᾽ ὅλον τὸ μῆκος τὴν συνθήκην εὐσταθείας (6.7.14) $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} > 0$, δηλαδὴ ἡ καμπυλότης αὐτῆς εἶναι κοίλη πρὸς τὰ ἄνω. Ἡ ἰσόθερμος $T < T_c$ πληροῖ τὴν ὡς ἄνω συνθήκην κατὰ τὰ τμήματα YK καὶ AZ, παραβιάζει ὅμως ταύτην κατὰ τὸ τμῆμα KΘZ, ἔχον καμπυλότητα κυρτὴν πρὸς τὰ ἄνω $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} < 0\right)$. Εἰς τὰ σημεῖα K καὶ Z, σημεῖα καμπῆς, ἰσχύει (ἐξίσωσις 5.6.17):

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \qquad (9.3.12)$$

ἀντιστοιχοῦν δὲ ταῦτα εἰς τὰ ἀκρότατα τῆς ἰσοθέρμου $P = f(v)$ (σχ. 1). Τὰ σημεῖα M καὶ Δ ἔχουν κοινὴν ἐφαπτομένην τὴν MΔ, ἀντιστοιχοῦν δὲ εἰς ὑγρὰν καὶ ἀέριον κατάστασιν ἐν ἰσορροπίᾳ. Τοῦτο δύναται νὰ δειχθῇ ὡς ἀκολούθως: δοθέντος ὅτι $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$, αἱ καταστάσεις εἰς τὰ σημεῖα Μ καὶ Δ (κοινῆς ἐφαπτομένης) εὑρίσκονται ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν, ἤτοι:

$$P_M = P_\Delta = P \tag{9.3.13}$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (5 3.11) καὶ (5.3.15) ἔχομεν:

$$G = F + PV \tag{9.3.14}$$

Διαιροῦντες διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων n λαμβάνομεν:

$$\mu = \frac{G}{n} = \frac{F}{n} + P\frac{V}{n} \tag{9.3.15}$$

Ἐφαρμόζοντες τὴν (9 3.15) διὰ τὰς καταστάσεις Δ καὶ Μ καὶ ἀφαιροῦντες κατὰ μέλη, λόγῳ τῆς (13) ἔχομεν:

$$\mu_\Delta - \mu_M = \frac{1}{n}(F_\Delta - F_M) + \frac{P}{n}(V_\Delta - V_M) \tag{9.3.16}$$

Ἀλλά:

$$F_\Delta - F_M = (V_\Delta - V_M)\frac{\partial F}{\partial V} = -(V_\Delta - V_M)P \tag{9.3.17}$$

δοθέντος ὅτι τὰ σημεῖα Δ καὶ Μ ἔχουν κοινὴν ἐφαπτομένην καὶ κλίσιν ἴσην πρὸς $-P$. Εἰσάγοντες τὴν (17) εἰς τὴν (16) λαμβάνομεν:

$$\mu_\Delta = \mu_M \tag{9.3.18}$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις ἐκφράζει τὴν συνθήκην συνυπάρξεως ἐν ἰσορροπίᾳ τῆς ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως.

Τὰ τμήματα ΜΚ καὶ ΔΖ ἀντιστοιχοῦν εἰς μετασταθεῖς καταστάσεις, δεδομένου ὅτι εἰς ἑκάστην κατάστασιν κειμένην ἐπὶ τῶν τμημάτων τούτων ἀντιστοιχεῖ ἐπὶ τῆς ἐφαπτομένης ΜΔ κατάστασις, ὑπὸ τὸν αὐτὸν ὄγκον καὶ θερμοκρασίαν, ἀλλὰ μικροτέρας ἐλευθέρας ἐνεργείας καὶ ἑπομένως μὲ βαθύτερον τούτων ἐλάχιστον. Τὸ τμῆμα ΚΘΖ, ὡς ἐλέχθη, ἀντιστοιχεῖ εἰς ἀσταθεῖς καταστάσεις, τὰ δὲ σημεῖα Κ καὶ Ζ (σημεῖα καμπῆς) ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰ ὅρια μετασταθείας. Ἑπομένως ἡ ὑπὸ συνήθεις συνθήκας πειραματικῶς λαμβανομένη ἰσόθερμος ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν γραμμὴν ΥΜΔΑ.

§ 9.4. Ἀνηγμέναι καταστατικαὶ ἐξισώσεις καὶ ἡ ἀρχὴ τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων

Ἡ ὕπαρξις τοῦ κρισίμου σημείου, χαρακτηριζομένου ὑπὸ τῶν δύο ἐξισώσεων (9.1.19), παρέχει τὴν δυνατότητα ὅπως οἱαδήποτε καταστατικὴ ἐξίσωσις, περιέχουσα δύο μόνον σταθερὰς χαρακτηριστικὰς τῆς φύσεως τοῦ ρευστοῦ, δύναται νὰ ἀναχθῇ εἰς ἀδιάστατον μορφήν, ἐὰν ἡ πίεσις, ὁ ὄγκος καὶ ἡ θερμοκρασία ἐκφρασθοῦν ἀντιστοίχως διὰ τοῦ λόγου των πρὸς τὴν κρίσιμον πίεσιν, τὸν ὄγκον καὶ τὴν θερμοκρασίαν. Αἱ οὕτω λαμβανόμεναι καταστατικαὶ ἐξισώσεις καλοῦνται *ἀνηγμέναι καταστατικαὶ ἐξισώσεις*.

Ἐφαρμόζοντες οὕτω τὰς ἐξισώσεις (9.1.19) εἰς τὴν ἐξίσωσιν van der Waals (9.1.17) λαμβάνομεν:

$$\frac{\partial P}{\partial v} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0, \quad \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0$$

$$(v = v_c\,,\ P = P_c\,,\ T = T_c) \qquad (9.4.1)$$

Αἱ ἐξισώσεις (1) ὁμοῦ μετὰ τῆς (9.1.17) δίδουν:

$$v_c = 3b,\ RT_c = \frac{8a}{27b},\ P_c = \frac{a}{27b^2} \qquad (9.4.2)$$

Ὁρίζοντες τὰς ἀνηγμένας μεταβλητὰς P_r, v_r καὶ T_r διὰ τῶν ἐξισώσεων:

$$P_r = \frac{P}{P_c},\ v_r = \frac{v}{v_c},\ T_r = \frac{T}{T_c} \qquad (9.4.3)$$

καὶ εἰσάγοντες ταύτας εἰς τὴν ἐξίσωσιν van der Waals λαμβάνομεν, μετὰ ἀντικατάστασιν τῶν κρισίμων σταθερῶν, μέσῳ τῶν ἐξισώσεων (2), τὴν ἐξίσωσιν:

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8T_r \qquad (9.4\ 4)$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἀποτελεῖ τὴν ἀνηγμένην καταστατικὴν ἐξίσωσιν van der Waals.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (2) λαμβάνομεν:

$$Z_c = \frac{P_c\, v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \qquad (9.4.5)$$

τιμὴν μεγαλυτέραν τῆς πειραματικῶς εὑρισκομένης.

Ἡ ἐξίσωσις Dieterici (9.1.25) ὑπὸ τὰς συνθήκας (9.1.19) δίδει:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{RT\exp\left(-\frac{a}{RTv}\right)}{(v-b)} \left(\frac{a}{RTv^2} - \frac{1}{v-b}\right) = 0 \qquad (9.4.6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{RT\exp\left(-\dfrac{a}{RTv}\right)}{v-b}\left[\left(\frac{a}{RTv^2}\right)^2 - \frac{2a}{RTv^3} - \frac{2a}{RTv^2(v-b)} + \frac{2}{(v-b)^2}\right] = 0$$

διὰ $P = P_c$, $T = T_c$, $v = v_c$. Ἐκ τούτων καὶ τῆς (9.1.25), λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν ὅτι τὸ ἐκθετικὸν τμῆμα οὐδέποτε μηδενίζεται, ἔχομεν τὰς ἐξισώσεις:

$$v_c = 2b, \quad RT_c = \frac{1}{4}\,\frac{a}{b}, \quad P_c = \frac{1}{4}e^{-2}\,\frac{a}{b^2} \tag{9.4.7}$$

Οὕτω προκύπτει ὅτι αἱ σταθεραὶ a καὶ b εἰς τὴν ἐξίσωσιν Dieterici εἶναι διάφοροι τῶν ἀντιστοίχων van der Waals, ὡς αὗται ὑπολογίζονται ἐκ τῶν κρισίμων σταθερῶν. Αἱ ὑπολογιζόμεναι σταθεραὶ ἐκ τοῦ δευτέρου συντελεστοῦ Virial συμπίπτουν, δεδομένου ὅτι ἡ Dieterici ἀναπτυσσομένη εἰς σειρὰν δυνάμεων $1/v$ δίδει τὴν (9.1.21). Δι' ἀναλόγου ἐπεξεργασίας πρὸς τὴν van der Waals προκύπτει ὡς ἀνηγμένη καταστατικὴ ἐξίσωσις Dieterici ἡ ἐξίσωσις:

$$P_r\,(2v_r - 1) = T_r \exp\left(2 - \frac{2}{T_r\, v_r}\right) \tag{9.4.8}$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (7) λαμβάνομεν:

$$Z_c = \frac{P_c\, v_c}{RT_c} = 2e^{-2} = 0.270 \tag{9.4.9}$$

Ἡ τιμὴ αὕτη εὑρίσκεται εἰς καλυτέραν συμφωνίαν πρὸς τὰ πειραματικὰ δεδομένα τῆς ἀντιστοίχου ἐκ τῆς ἐξισώσεως van der Waals.

Ἡ ἐξίσωσις Berthelot (9.1.26) κατόπιν ἀναλόγου ἐπεξεργασίας, δίδει:

$$v_c = 3b, \quad RT_c^2 = \frac{8a_1}{27b}, \quad P_c = \frac{1}{2}\,\frac{RT_c}{b} - \frac{a_1}{9T_c\, b^2} \tag{9.4.10}$$

Αἱ τιμαὶ αὗται δίδουν εἰς τὴν ἀνηγμένην καταστατικὴν ἐξίσωσιν Berthelot τὴν μορφήν:

$$\left(P_r + \frac{3}{T_r\, v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8T_r \tag{9.4.11}$$

Τέλος τὴν ἐξίσωσιν Redlich (9.1.30) δυνάμεθα νὰ ἐπεξεργασθῶμεν κατ' ἀνάλογον τρόπον.

Ἡ συμφωνία τῶν ἀνηγμένων καταστατικῶν ἐξισώσεων πρὸς τὰ πειραματικὰ δεδομένα εἶναι μᾶλλον πτωχή. Οὕτως αἱ ἀνηγμέναι ἐξισώσεις van der Waals καὶ Berthelot δίδουν διὰ τὸν παράγοντα συμπιεστότητος εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον, $Z_c = \dfrac{P_c v_c}{RT_c}$, τιμὴν 0.375, ἡ Dieterici 0.270, ἡ δὲ Redlich 0.333. Αἱ ὡς ἄνω τιμαὶ διαφέρουν σημαντικῶς τῶν πειραματικῶς λαμβανομένων. Ἐν τούτοις αἱ πειραματικῶς λαμβανόμεναι τιμαὶ εἰς ὁμάδας ὁμοίων οὐσιῶν συμπίπτουν μὲ ἱκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν. Οὕτω διὰ τὰς οὐσίας Ar, Kr, Xe, Ne, N_2, O_2, CO καὶ CH_4 αἱ τιμαὶ εὑρίσκονται ἐγγὺς τῆς τιμῆς 0.29. Εἰς τὸν Πίνακα (1) ἀναγράφονται πειραματικῶς διαπιστωθεῖσαι κανονικότητες τῆς ὁμάδος ταύτης.

Πίναξ 9.4.1. Κανονικότητες ἑρμηνευόμεναι διὰ τῆς ἀρχῆς τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων.

α/α	Τύπος	Ne	Ar	Kr	Xe	N_2	O_2	CO	CH_4
1	$M/g\ mole^{-1}$	20.18	39.94	83.7	131.3	28.02	32.00	28.00	16.03
2	T_c / K	44.8	150.7	209.4	289.8	126.0	154.3	133.0	190.3
3	v_c / $cm^3\ mole^{-1}$	41.7	75.3	92.1	113.7	90.2	74.5	93.2	98.8
4	P_c / atm	26.9	48.0	54.1	58.2	33.5	49.7	34.5	45.7
5	$P_c v_c / RT_c$	0.305	0.292	0.290	0.278	0.292	0.292	0.294	0.289
6	T_B / K	121	411.5			327		~345	491
7	T_B / T_c	2.70	2.73			2.59		2.6	2.58
8	T_s / K($P=P_c$ / 50)	25.2	86.9	122.0	167.9	74.1	90.1	78.9	110.5
9	T_s / T_c	0.563	0.577	0.582	0.580	0.588	0.583	0.593	0.581
10	ΔH_e / R / K	224	785	1086	1520	671	820	727	1023
11	$\Delta H_e / RT_s$	8.9	9.04	8.91	9.06	9.06	9.11	9.22	9.26
12	v / $cm^3\ mole^{-1}$		28.1	34.1	42.7				
13	v / v_c		0.374	0.371	0.376				

Αἱ κανονικότητες τῆς ἐν τῷ Πίνακι (1) ὁμάδος οὐσιῶν, ὡς καὶ ἀνάλογοι ἑτέρων ὁμάδων, ἑρμηνεύονται διὰ τῆς ἐμπειρικῆς *ἀρχῆς τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων*. Κατὰ ταύτην δι' ὁμάδα ὁμοίων οὐσιῶν ἡ καταστατικὴ ἐξίσωσις δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$P_r = \varphi(T_r\,,\ v_r) \qquad (9.4.12)$$

ὅπου φ ἡ αὐτὴ συνάρτησις δι' ὅλας τὰς οὐσίας τῆς ὁμάδος καὶ P_r, T_r, v_r αἱ ἀνηγμέναι μεταβληταὶ ὁριζόμεναι διὰ τῶν ἐξισώσεων (9.4.3).

Ἂν καὶ ἡ ἐξίσωσις (9.4.12) δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἐκφρασθῇ ὑπὸ ἁπλῆν ἀναλυτικὴν μορφήν, προβλέπει ὅμως ὅτι ἀδιάστατοι παράμετροι τῶν οὐσιῶν τῶν ἀνηκουσῶν εἰς δεδομένην ὁμάδα πρέπει νὰ ἔχουν τὰς αὐτὰς τιμὰς εἰς καταστάσεις ἀντιστοίχους, καταστάσεις δηλαδὴ περιγραφομένας ὑπὸ τῶν αὐτῶν τιμῶν τῶν ἀνεξαρτήτων ἀνηγμένων μεταβλητῶν. Ἑπομένως πρέπει κατ' ἀρχὴν νὰ εἶναι κοινὴ συνάρτησις τῶν μεταβλητῶν τούτων. Οὕτως ἡ ἀδιάστατος παράμετρος $Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c}$ πρέπει νὰ ἔχῃ τὴν αὐτὴν τιμὴν δι' ὅλας τὰς οὐσίας τῆς ὁμάδος, δοθέντος ὅτι ἡ κρίσιμος κατάστασις εἶναι ἀντίστοιχος κατάστασις, διότι αἱ ἀνηγμέναι μεταβληταὶ εἰς ταύτην ἔχουν τὴν αὐτὴν τιμήν, ἴσην πρὸς τὴν μονάδα. Ὁ δεύτερος συντελεστὴς Virial, (ὁ ὁποῖος εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας), γραφόμενος ὑπὸ ἀνηγμένην μορφὴν $\frac{B}{v_c}$, πρέπει νὰ ἔχῃ τὴν αὐτὴν τιμὴν εἰς οὐσίας τῆς ὁμάδος εὑρισκομένας ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἀνηγμένην θερμοκρασίαν. Οὕτω πειραματικῶς εὑρέθη ὅτι διὰ τὰς οὐσίας Ar, Kr, Xe καὶ CH_4 ἰσχύει μὲ ἱκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν ἀπὸ ὑψηλῶν τιμῶν T_r μέχρι $T_r = 0.5$ ἡ ἐξίσωσις:

$$\frac{B}{v_c} = 0.440 + 1.40\left[1 - \exp\left(0.75\frac{1}{T_r}\right)\right] \tag{9.4.13}$$

Δεδομένου ὅτι ἡ θερμοκρασία Boyle T_B εἶναι ἡ θερμοκρασία εἰς τὴν ὁποίαν ἰσχύει $B = 0$ (καὶ ἑπομένως $\frac{B}{v_c} = 0$) ἡ τιμὴ τοῦ λόγου $\frac{T_B}{T_c}$ πρέπει νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ δι' ὅλας τὰς οὐσίας. Ὁ παράγων συμπιεστότητος Z, διὰ τὴν αὐτὴν ἀνηγμένην θερμοκρασίαν, πρέπει νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ συνάρτησις τῆς ἀνηγμένης πιέσεως δι' ὅλας τὰς οὐσίας τῆς ὁμάδος. Ἑπομένως ἀνηγμέναι ἰσόθερμοι τῆς συναρτήσεως $Z = f(P_r)$ πρέπει νὰ συμπίπτουν.

Εἰς τὸν Πίνακα (1) ἀναγράφονται τιμαὶ τῶν προαναφερθεισῶν ἰδιοτήτων δι' ὁμάδα ὁμοίων οὐσιῶν. Τινὲς ἐκ τῶν ἰδιοτήτων, ἀναφερόμεναι εἰς διφασικὸν σύστημα, θὰ διερευνηθοῦν ἀργότερον.

§ 9.5. Θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις ἀερίων

Εἰς τὴν παράγραφον ταύτην θὰ δοθῇ ὁ τρόπος ὑπολογισμοῦ τῶν συναρτήσεων H, S καὶ G εἰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς P καὶ T διὰ ὁμοιογενῆ συστήματα ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ καὶ εἰδικώτερον εὑρισκόμενα εἰς ἀέριον κατάστασιν.

Δεδομένου ὅτι ἑκάστη τῶν ὡς ἄνω ἐκτατικῶν ἰδιοτήτων εἶναι συνάρτησις ὁμοιογενὴς πρώτου βαθμοῦ ὡς πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν γραμμομορίων τοῦ συστήματος, δυνάμεθα νὰ ἁπλοποιήσωμεν τοὺς ὑπολογισμοὺς ἀναφερόμενοι εἰς τὰς ἀντιστοίχους γραμμομοριακὰς ἰδιότητας. Οὕτω διὰ τὴν ἐνθαλπίαν δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$H = H(P, T, n) \tag{9.5.1}$$

$$\frac{H}{n} = h = h(P, T) \tag{9.5.2}$$

ὅπου h ἡ ἀνὰ γραμμομόριον ἐνθαλπία τοῦ συστήματος.

Ὁμοίως διὰ τὴν ἐντροπίαν καὶ ἐλευθέραν ἐνθαλπίαν ἔχομεν :

$$\frac{S}{n} = s = s(P, T) \tag{9.5.3}$$

$$\frac{G}{n} = \mu = \mu(P, T) \tag{9.5.4}$$

γενομένης εἰς τὴν (4) χρήσεως τῆς ἐξισώσεως (7.5.6) διὰ τὴν περίπτωσιν ἑνὸς συστατικοῦ, δηλαδὴ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ γραμμομοριακὴ ἐλευθέρα ἐνθαλπία ἰσοῦται πρὸς τὸ χημικὸν δυναμικὸν τῆς φάσεως.

Ὅλαι αἱ ἐξισώσεις αἱ συνδέουσαι ἐκτατικὰς ἰδιότητας δύνανται, εἰς περίπτωσιν φάσεως ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ, διαιρούμεναι διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων νὰ μετατραποῦν εἰς ἐξισώσεις συνδεούσας τὰ ἀντίστοιχα γραμμομοριακὰ μεγέθη.

Οὕτω, π.χ., αἱ ἐξισώσεις (5.3.15), (5.6.1), (5.6.7), (5.8.8) γράφονται :

$$\mu = h - Ts \tag{9.5.5}$$

$$(\text{ἐκ ταύτης} \qquad \Delta\mu = \Delta h - T\Delta s \qquad T = \text{σταθ.}) \tag{9.5.6}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v \tag{9.5.7}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s \tag{9.5.8}$$

$$\left(\frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial T}\right)_P = -\frac{h}{T^2} \tag{9.5.9}$$

Διὰ τὸν συμβολισμὸν τῶν γραμμομοριακῶν ἰδιοτήτων χρησιμοποιοῦμεν τὰ ἀντίστοιχα μικρὰ γράμματα.

Τὸ διαφορικὸν τῆς (2) γράφεται :

$$dh=\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \tag{9.5.10}$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις, ἂν χρησιμοποιηθοῦν αἱ (3.7.10) καὶ (5.6.3), ἐφαρμοζόμεναι ἀνὰ γραμμομόριον, γράφεται:

$$dh=c_P\,dT+v(1-\alpha T)dP \tag{9.5.11}$$

Δοθέντος ὅτι τὸ dh εἶναι τέλειον διαφορικόν, ἡ (11) δύναται νὰ ὁλοκληρωθῇ κατὰ μῆκος οἱουδήποτε δρόμου εἰς τὸ ἐπίπεδον P, T. Ἐκλέγοντες ἑπομένως, ὡς ἁπλουστέρους, δρόμους κατὰ μῆκος γραμμῶν παραλλήλων πρὸς τοὺς ἄξονας, ἔχομεν:

$$h(P,T)=h(P_0,T_0)+\int_{T_0}^{T} c_P(P_0,T')dT'+\int_{P_0}^{P} v(1-\alpha T)dP' \tag{9.5.12}$$

Κατὰ τὴν ὁλοκλήρωσιν ὑπετέθη ὅτι ἡ συνάρτησις εἶναι συνεχὴς μεταξὺ τῶν ὁρίων ὁλοκληρώσεως, δηλαδὴ αἱ δύο καταστάσεις κεῖνται ἐντὸς τῆς αὐτῆς ὁμοιογενοῦς φάσεως.

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐντροπίας γράφομεν τὸ διαφορικὸν τῆς (3):

$$ds=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP \tag{9.5.13}$$

Εἰσάγομεν εἰς τὴν τελευταίαν τὰς (5.6.14) καὶ (5.5.8) καὶ λαμβάνομεν:

$$ds=c_P\,\frac{dT}{T}-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \tag{9.5.14}$$

Ὁλοκλήρωσις τῆς τελευταίας ἐξισώσεως δίδει:

$$s(P,T)=s(P_0,T_0)+\int_{T_0}^{T} c_P(T',P_0)\,\frac{dT'}{T'}-\int_{P_0}^{P}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P'}(P',T)dP' \tag{9.5.15}$$

Εἰσάγοντες τὰς (12) καὶ (15) εἰς τὴν (5) λαμβάνομεν διὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τὴν ἐξίσωσιν:

$$\mu(P,T)=\mu(P_0,T_0)+\int_{T_0}^{T} c_P(P_0,T')\left(1-\frac{T}{T'}\right)dT'$$

$$+\int_{P_0}^{P} v(P',T)dP'-(T-T_0)s(P_0,T_0) \tag{9.5.16}$$

ὅπου: $\mu(P_0, T_0) = h(P_0, T_0) - T_0 s(P_0, T_0)$.

(Εἰς τὰς ὡς ἄνω ὁλοκληρώσεις ἐχρησιμοποιήθησαν διὰ τὸν συμβολισμὸν τῶν μεταβλητῶν θερμοκρασίας καὶ πιέσεως τὰ σύμβολα T′ καὶ P′, ὡς ἄνω δὲ ὅρια τῆς ὁλοκληρώσεως τὰ σύμβολα T καὶ P, ἵνα τὰ ἀντίστοιχα μεγέθη δοθοῦν ὡς συναρτήσεις τῶν ἄνω ὁρίων τῶν ὁλοκληρωμάτων).

Κατ' ἀνάλογον τρόπον δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια, ἡ ἐντροπία καὶ ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια εἰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς v καὶ T. Δύνανται, πρὸς τούτοις, ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια καὶ ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια νὰ ὑπολογισθοῦν ἐμμέσως χρησιμοποιουμένων τῶν ἐξισώσεων (5.3.3) καὶ (5.6.5), αἱ ὁποῖαι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν γράφονται:

$$u = h - Pv, \qquad \frac{F}{n} = \mu - Pv \tag{9.5.17}$$

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν ἑπομένως τῶν θερμοδυναμικῶν συναρτήσεων h, s καὶ μ ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις τῆς ἐξαρτήσεως τῆς θερμοχωρητικότητος ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ ἡ καταστατικὴ ἐξίσωσις τῆς οὐσίας.

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀερίων διαθέτομεν καταστατικὰς ἐξισώσεις καὶ συνεπῶς δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν ταύτας εἰς τὰ ὁλοκληρώματα ὡς πρὸς τὴν πίεσιν. Διὰ τὴν γραμμομοριακὴν ἐνθαλπίαν γράφομεν τὴν (12) ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$h(P, T) = h(0, T_0) + \int_{T_0}^{T} c_P\,(0, T')dT' + \int_{0}^{P} v(1-\alpha T)dP' \tag{9.5.18}$$

Εἰς ταύτην $h(0, T_0)$ εἶναι ἡ ἐνθαλπία εἰς θερμοκρασίαν $T = T_0$ καὶ πίεσιν $P = 0$ καὶ $c_p(0, T')$ ἡ θερμοχωρητικότης διὰ $P = 0$. Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ ὁλοκληρώματος ὡς πρὸς τὴν πίεσιν πρέπει πρῶτον νὰ διαπιστωθῇ ἡ σύγκλισις τούτου, δηλαδὴ ἡ ὕπαρξις τῆς παραγώγου $\left(\dfrac{\partial h}{\partial P}\right)_T$ διὰ $P \rightarrow 0$, ἤτοι τῆς ποσότητος $v - T\left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_P = v(1 - \alpha T)$ διὰ $P \rightarrow 0$. Θὰ χρησιμοποιήσωμεν πρὸς τοῦτο τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν (9.1.6), τὴν ὁποίαν γράφομεν ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$v = \frac{RT}{P} + B + O(P) \tag{9.5.19}$$

ὅπου ὡς $O(P)$ συμβολίζομεν τοὺς ὅρους τάξεως P καὶ ἄνω.

Ἐκ τῆς (19) ἔχομεν:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = B - T\,\frac{dB}{dT} + O(P) \qquad (9.5.20)$$

καὶ
$$\lim_{P\to 0}\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = B - T\left(\frac{dB}{dT}\right) \qquad (9.5.21)$$

Οὕτω διαπιστοῦται ἡ σύγκλισις καὶ ἑπομένως ἡ ὕπαρξις τοῦ ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ὁλοκληρώματος.

Εἰσαγωγὴ τῆς (20) εἰς τὴν (18) δίδει:

$$h(P, T) = h(0,\ T_0) + \int_{T_0}^{T} c_P(0,\ T')dT' + \int_0^P \left(B - T\,\frac{dB}{dT} + O(P')\right)dP' =$$

$$= h(0,\ T_0) + \int_{T_0}^{T} c_P(0,\ T')\,dT' + \left(B - T\,\frac{dB}{dT}\right)P + O(P^2) \qquad (9.5.22)$$

Διὰ μετρίας πιέσεις ἔχομεν παραλείποντες τοὺς πέραν τοῦ δευτέρου ὅρους τῆς ἐξισώσεως (9.1.6):

$$h(P,\ T) = h(0,\ T_0) + \int_{T_0}^{T} c_P(0,\ T')dT' + \left(B - T\,\frac{dB}{dT}\right)P \qquad (9.5.23)$$

Εἰς περίπτωσιν μεγαλυτέρων πιέσεων καὶ ἐφ᾽ ὅσον ἀπαιτεῖται μεγαλυτέρα ἀκρίβεια, δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν περισσότεροι ὅροι τῆς ἐξισώσεως Virial. Ἐπίσης δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν καταστατικαὶ ἐξισώσεις κλειστοῦ τύπου.

Δι᾽ ἰδανικὸν ἀέριον ἡ (23) γράφεται:

$$h(P, T) = h(T_0) + \int_{T_0}^{T} c_P\,dT \qquad (9.5.24)$$

Τέλος δι᾽ ἰδανικὸν ἀέριον μονοατομικόν, τοῦ ὁποίου ἡ θερμοχωρητικότης εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας, ἡ (24) δίδει:

$$h(T, P) = h(T_0) + c_P\,(T - T_0) \qquad (9.5.25)$$

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐντροπίας ἀερίου, εἰς τὸ ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ὁλοκλήρωμα τῆς (15), ἡ παράγωγος $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ πρέπει νὰ δοθῇ ὡς ἐξάρτησις τῆς πιέσεως. Πρὸς τοῦτο ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως (19) δίδει:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{dB}{dT} + O(P) \qquad (9.5.26)$$

Εἶναι προφανὲς ἐκ τῆς (26) ὅτι:

$$\lim_{P\to 0}\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\lim_{P\to 0}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\infty \qquad (9.5.27)$$

Ἑπομένως τὸ ὁλοκλήρωμα $\int\limits_0^P \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP$ δὲν συγκλίνει καὶ οὕτω δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἐπιλεγῇ ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς ἡ κατάστασις ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς $P = 0$. Ἐπιλέγοντες ὡς κατάστασιν ἀναφορᾶς τὴν $s(T_0, P_0)$ ἔχομεν ἐκ τῶν (15) καὶ (26), ἂν εἰς τὴν τελευταίαν παραλείψωμεν τοὺς πέραν τοῦ δευτέρου ὅρους:

$$s(P, T) = s(T_0, P_0) + \int\limits_{T_0}^{T} c_P(P_0, T')\frac{dT'}{T'} - R\ln\frac{P}{P_0} - \frac{dB}{dT}(P - P_0) \qquad (9.5.28)$$

Εἰς τὴν ἑπομένην παράγραφον θὰ διερευνήσωμεν τὴν δυνατότητα ὑπολογισμοῦ τῆς ἐντροπίας ὡς πρὸς ποσότητα ἐπιλεγεῖσαν εἰς τὴν περιοχὴν μηδενικῆς πιέσεως.

Ἡ ἐξίσωσις (28) διὰ τὴν περίπτωσιν ἰδανικοῦ ἀερίου γράφεται:

$$s(P, T) = s(P_0, T_0) + \int\limits_{T_0}^{T} c_P \frac{dT'}{T'} - R\ln P + R\ln P_0 \qquad (9.5.29)$$

διὰ μονοατομικὸν δὲ ἀέριον καταλήγει αὕτη εἰς τήν:

$$s(P, T) = s(P_0, T_0) + c_P \ln T - R\ln P - c_P \ln T_0 + R\ln P_0 \qquad (9.5.30)$$

Θὰ ἠδυνάμεθα βεβαίως νὰ ἐπιλέξωμεν ὡς κατάστασιν ἀναφορᾶς, κατάστασιν χαρακτηριζομένην ἀπὸ τιμὰς $T = 1$ καὶ $P = 1$, καὶ οὕτω νὰ γράψωμεν ἀντὶ τῆς (30) τὴν ἐξίσωσιν:

$$s(P, T) = s(P = 1, T = 1) - R\ln P + c_P \ln T \qquad (9.5.31)$$

Ἀλλὰ ἡ κατάστασις $P = 1$, $T = 1$ δὲν εἶναι μία ἀπόλυτος κατάστασις ἀναφορᾶς, δεδομένου ὅτι ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν μονάδων, εἰς τὰς ὁποίας ἡ θερμοκρασία καὶ ἡ πίεσις ἐμετρήθησαν, δὲν πλεονεκτεῖ δὲ οἱασδήποτε ἄλλης καταστάσεως. Διὰ πλείστας περιπτώσεις ἡ αὐθαιρεσία αὕτη, ἐφ' ὅσον ἐνδιαφερόμεθα διὰ διαφορὰς ἐντροπίας, δὲν δημιουργεῖ πρόβλημα. Δυνάμεθα, πρὸς τούτοις, νὰ δώσωμεν εἰς τὴν αὐθαιρέτως ἐπιλεγεῖσαν κατάστασιν τιμὴν ἐντροπίας μηδενικήν.

Εἰς περιπτώσεις ὅμως εἰς τὰς ὁποίας ἐπιθυμοῦμεν σύγκρισιν τῆς ἐντροπίας, μεταξὺ καταστάσεων κειμένων εἰς διαφόρους φάσεις, ἢ εἰς περιπτώσεις συγκρίσεως ἐντροπίας μεταξὺ ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν καὶ προϊόντων ἀντιδράσεως, ἡ τιμὴ τῆς ἐντροπίας εἰς τὴν κατάστασιν ἀναφορᾶς δὲν δύναται νὰ ὁρισθῇ αὐθαιρέτως. Περαιτέρω, πρὸς ἀποφυγὴν συγχύσεως, εἶναι ἴσως προτιμότερον ἡ ἐξάρτησις τῆς ἐντροπίας νὰ δίδεται διὰ τῆς ἐξισώσεως (30) καὶ οὐχὶ τῆς (31).

Ὡς ἀπόλυτος κατάστασις ἀναφορᾶς, ὡς ἤδη ἐλέχθη, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ληφθῇ ἡ κατάστασις $T=0$, $P=0$. Ἡ παρουσία ἄλλωστε τῶν λογαριθμικῶν ὅρων εἰς τὴν ἐξίσωσιν (31) ἀποκλείει τοῦτο. Ἐν τούτοις εἶναι δυνατὸν νὰ δειχθῇ ὅτι διὰ καταλλήλου ἐκλογῆς τῆς καταστάσεως ἀναφορᾶς (T_0, P_0), ἡ τιμὴ τῆς ἐντροπίας εἰς αὐτὴν ὁρίζεται πλήρως. Ἔχει πειραματικῶς διαπιστωθῇ καὶ στατιστικῶς ἐπαληθευθῇ ὅτι ἡ θερμοχωρητικότης τῶν ἀερίων γενικῶς εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν:

$$c_P = c_P^0 + c'_P(T) \tag{9.5.32}$$

ὅπου c^0_P ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας. Περαιτέρω ἡ συνάρτησις $c'_P(T)$ εἶναι τοιαύτη, ὥστε διὰ θερμοκρασίας μικροτέρας μιᾶς ὡρισμένης τιμῆς T', ἰσχύει $c'_P = 0$. Ἐὰν ἡ (32) εἰσαχθῇ εἰς τὴν (29), ἔχομεν:

$$s(P, T) = s(P_0, T_0) + c_P^0 \ln T + \int_{T_0}^{T} c'_P(T') \frac{dT'}{T'} - R\ln P - c_P^0 \ln T_0 + R\ln P_0 \tag{9.5.33}$$

Ἐὰν $T_0 < T'$, δυνάμεθα νὰ μετατοπίσωμεν τὸ κάτω ὅριον τοῦ ὁλοκληρώματος εἰς $T = 0$ χωρὶς νὰ μεταβληθῇ ἡ τιμὴ αὐτοῦ. Ἑπομένως, ὑπὸ τὸν ὡς ἄνω περιορισμόν, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$s(P, T) = s(P_0, T_0) + c_P^0 \ln T + \int_{0}^{T} c'_P(T') \frac{dT'}{T'} - R\ln P - c_P^0 \ln T_0 + R\ln P_0 \tag{9.5.34}$$

Ἐὰν ἡ ἐξίσωσις (32) εἰσαχθῇ ἐπίσης εἰς τὴν (24), ὑπὸ τὰς αὐτὰς προϋποθέσεις, δηλαδὴ διὰ $T_0 < T'$, λαμβάνομεν:

$$h(P, T) = h(T_0) + c_P^0 T + \int_{0}^{T} c'_P(T') dT' - c_P^0 T_0 \tag{9.5.35}$$

Εἰσάγοντες τὰς (34) καὶ (35) εἰς τὴν (5) ἔχομεν διά τὸ χημικὸν δυναμικὸν τὴν ἐξίσωσιν :

$$\frac{\mu(P,T)}{RT}=\frac{h(0)}{RT}-\frac{c_P^0}{R}\ln T+\frac{1}{RT}\int_0^T c'_P(T')dT'$$

$$-\frac{1}{R}\int_0^T c'_P(T')\frac{dT'}{T'}-i+\ln P \qquad (9.5.36)$$

ὅπου $h(0)=h(T_0)-c^0_P\,T_0$, ἡ γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία τοῦ ἀερίου εἰς $T=0$, καὶ

$$i=\frac{s(T_0,P_0)-c_P^0-c_P^0\ln T_0+R\ln P_0}{R} \qquad (9.5.37)$$

Ἡ ποσότης i ὀνομάζεται *χημικὴ σταθερὰ* τοῦ ἀερίου, θεωρουμένου ὡς τελείου.

Ἐὰν ἐφαρμόσωμεν τὴν ἐξίσωσιν (36) δύο φορὰς μὲ καταστάσεις ἀναφορᾶς T_0, P_0 καὶ T'_0, P'_0, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι $T_0, T'_0 < T'$, δεδομένου ὅτι ἡ τιμὴ τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ δὲν δύναται νὰ εἶναι διάφορος εἰς τὰς δύο περιπτώσεις, λαμβάνομεν μετὰ τὴν ἀπαλοιφὴν τῶν ὁμοίων ὅρων τήν :

$$s(T_0,P_0)-c_P^0-c_P^0\ln T_0+R\ln P_0=s(T'_0,P'_0)-c_P^0-c_P^0\ln T'_0+R\ln P'_0 \qquad (9.5.38)$$

Ἡ ἐξίσωσις (38) δεικνύει ὅτι ἡ i εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ἐκλογῆς τῆς καταστάσεως ἀναφορᾶς, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ θερμοκρασία αὐτῆς εἶναι μικροτέρα τῆς T', ὥστε νὰ ἰσχύῃ $c'_P=0$. Εἶναι ἑπομένως προφανὲς ὅτι ἡ τιμὴ τῆς $s(T_0,P_0)$ εἰς τὴν ἐξίσωσιν δὲν δύναται νὰ ὁρισθῇ αὐθαιρέτως. Ἡ τιμὴ τῆς i ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν εἰς τὴν μέτρησιν τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πιέσεως χρησιμοποιηθεισῶν μονάδων.

Θὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν ἐξίσωσιν (36) εἰς τὴν παράγραφον (9.14) πρὸς ἀπόδοσιν τῆς ἐξαρτήσεως τῆς τάσεως ἀτμῶν ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

Ἡ ἐξίσωσις (36) δύναται νὰ γραφῇ καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\mu(P,T)=\mu^+(T)+RT\ln P \qquad (9.5.39)$$

ὅπου $\mu^+(T)$ ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

Τὸ χημικὸν δυναμικὸν πραγματικοῦ ἀερίου δύναται νὰ ὑπολογισθῇ κατ' ἀνάλογον τρόπον δι' εἰσαγωγῆς τῶν ἐξισώσεων (23) καὶ (28) εἰς τὴν (5).

§ 9.6. Ἡ συνάρτησις τῆς πτητικότητος καὶ τὸ χημικὸν δυναμικὸν πραγματικῶν ἀερίων

Εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον τὸ χημικὸν δυναμικὸν ὁμοιογενοῦς καθαρᾶς οὐσίας ὑπελογίσθη ὡς ἐξάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ πιέσεως ἐμμέσως ἐκ τῶν ἀντιστοίχων ἐξισώσεων τῆς ἐνθαλπίας καὶ ἐντροπίας καὶ δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (9.5.5).

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀερίου ἐδείχθη ὅτι ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐντροπίας ὡς πρὸς κατάστασιν ἀναφορᾶς $P=0$ εἶναι ἀδύνατος, δεδομένου ὅτι τὸ ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ὁλοκλήρωμα δὲν συγκλίνει διὰ $P=0$ καὶ ἑπομένως δὲν ὑπάρχει. Ἐν τούτοις τόσον διὰ τὴν ἐντροπίαν ὅσον καὶ διὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν πραγματικοῦ ἀερίου εἶναι ἐνδιαφέρουσα ἡ διερεύνησις τῆς δυνατότητος συσχετίσεως τῶν τιμῶν των πρὸς ποσότητα λαμβανομένην εἰς $P=0$. Οὕτω θὰ καθίστατο δυνατὴ ἡ σύγκρισις τῶν θερμοδυναμικῶν ἰδιοτήτων τῶν πραγματικῶν ἀερίων ἐπὶ κοινῆς βάσεως δεδομένου ὅτι αἱ καταστάσεις ἀναφορᾶς αὐτῶν θὰ ἔχουν τὸ κοινὸν χαρακτηριστικὸν τῆς μὴ διαφοροποιήσεώς των ὡς πρὸς τὸ εἶδος καὶ τὸ μέγεθος τῶν διαμοριακῶν δυνάμεων (διὰ $P=0$ αἱ διαμοριακαὶ δυνάμεις τείνουν πρὸς τὸ μηδὲν καὶ ἑπομένως ἅπαντα τὰ ἀέρια ἀπὸ τῆς ἀπόψεως αὐτῆς συμπεριφέρονται ὡς ἰδανικά. Διαφοροποιοῦνται ὅμως ὡς πρὸς τὴν ἐσωτερικὴν δομὴν τῶν μορίων των, π.χ. ὡς πρὸς τὴν θερμοχωρητικότητά των καὶ τὴν ἐξάρτησίν της ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Σύμπτωσις ὑπάρχει μόνον εἰς μίαν τῶν καταστατικῶν ἐξισώσεων, τὴν $f(P,v,T)=0$).

Εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον θὰ δειχθῇ ἡ ὕπαρξις μιᾶς τοιαύτης καταστάσεως ἀναφορᾶς. Ἐπίσης θὰ εἰσαχθῇ μία νέα συνάρτησις, ἡ τῆς πτητικότητος, ἡ ὁποία θὰ ἁπλουστεύσῃ τὴν δομὴν τῶν θερμοδυναμικῶν ἐξισώσεων τῶν πραγματικῶν ἀερίων ἀνάγουσα αὐτὴν εἰς ἐκείνην τῶν ἰδανικῶν.

Ἡ σειρὰ ὑπολογισμοῦ τῶν θερμοδυναμικῶν ἰδιοτήτων θὰ εἶναι ἀντίστροφος τῆς ἀκολουθηθείσης εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον. Θὰ δοθῇ πρῶτον ἡ ἐξίσωσις τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ καὶ ἐκ ταύτης, διὰ παραγωγίσεως, θὰ ὑπολογισθοῦν ἡ ἐνθαλπία, ἡ ἐντροπία κλπ. Τοῦτο εἶναι δυνατόν, διότι ἡ συνάρτησις $\mu(P,T)$ εἶναι θεμελιώδης.

Τὸ διαφορικὸν τῆς συναρτήσεως $\mu(P,T)$ γράφεται:

$$d\mu=\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T dP \tag{9.6.1}$$

ἢ

$$d\mu=\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T dP \qquad \text{διὰ } T=\text{σταθ.} \tag{9.6.2}$$

Ὁλοκλήρωσις τῆς (2) μεταξὺ καταστάσεων $T, P=0$ καὶ T,P δίδει:

$$\mu(P,T) = \mu(P=0, T) + \int_0^P \left(\frac{\partial \mu}{\partial P'}\right)_T dP' \tag{9.6.3}$$

ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὸ ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ὁλοκλήρωμα ὑπάρχει, δηλαδὴ συγκλίνει διὰ $P=0$. Τὸ τελευταῖον προϋποθέτει σύγκλισιν τῆς παραγώγου $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$ διὰ $P=0$.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (9.5.7) καὶ (9.5.19) ἔχομεν:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v = \frac{RT}{P} + B(T) + O(P) \tag{9.6.4}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4) εἶναι προφανὲς ὅτι:

$$\lim_{P\to 0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = +\infty \tag{9.6.5}$$

Ἑπομένως τὸ ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ὁλοκλήρωμα εἰς τὴν (3) ἀποκλίνει καὶ ἄρα δὲν ὑφίσταται.

Ἡ δυσχέρεια αὕτη δύναται νὰ παρακαμφθῇ καὶ ἑπομένως νὰ ἐπιτευχθῇ ποσότης συγκλίνουσα διὰ $P=0$, ἐὰν ἀπὸ ἀμφότερα τὰ μέλη τῆς ἐξισώσεως (4) ἀφαιρεθῇ ἡ ποσότης RT/P, χρησιμοποιουμένης τῆς ταυτότητος:

$$\left[\frac{\partial (RT \ln P)}{\partial P}\right]_T = \frac{RT}{P} \tag{9.6.6}$$

Οὕτω λαμβάνομεν:

$$\left[\frac{\partial (\mu - RT \ln P)}{\partial P}\right]_T = v - \frac{RT}{P} = B + O(P) \tag{9.6.7}$$

Ἡ παράγωγος τῆς ἐξισώσεως (7) προφανῶς συγκλίνει διὰ $P=0$.
Ὁλοκλήρωσις τῆς (7) κατὰ μῆκος ἰσοθέρμου δρόμου δίδει:

$$\mu(P, T) = RT \ln P + \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P'}\right) dP' + \mu^+(T) \tag{9.6.8}$$

ὅπου $\mu^+(T)$ σταθερὰ ὁλοκληρώσεως ἐξαρτωμένη ἐκ τῆς θερμοκρασίας μόνον καὶ ὁριζομένη ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

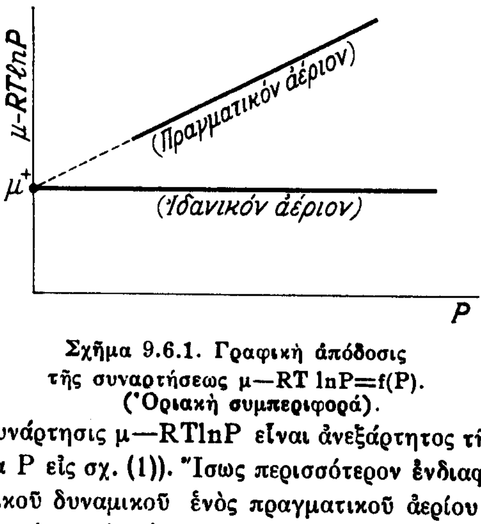
$$\mu^+(T) = \lim_{P\to 0} (\mu - RT \ln P) \tag{9.6.9}$$

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ ποσότης $\mu^+(T)$ οὐδεμίαν σχέσιν ἔχει πρὸς τὴν

$\mu(P=0, T)$ τῆς ἐξισώσεως (3). Ἡ $\mu(P=0, T)$ δὲν ὁρίζεται, δεδομένου ὅτι τὸ ὁλοκλήρωμα $\int_0^P \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T dP$ ἀποκλίνει, καὶ ἑπομένως $\mu(P=0,T)= \lim_{P\to 0}\mu(P, T)=\infty$. Ἐὰν τὸ χημικὸν δυναμικὸν ἠδύνατο νὰ μετρηθῇ πειραματικῶς ὡς συνάρτησις τῆς πιέσεως, τὸ $\mu^+(T)$ θὰ προσδιωρίζετο γραφικῶς, ὡς δεικνύεται εἰς τὸ σχῆμα (1). Δι' ἰδανικὸν ἀέριον, δεδομένου ὅτι $v - \frac{RT}{P} = 0$, ἡ ἐξίσωσις (8) γράφεται:

$$\mu = \mu^+(T) + RT\ln P \quad (\text{ἰδανικὸν ἀέριον}) \qquad (9.6.10)$$

Δοθέντος ὅτι δι' ἰδανικὸν ἀέριον, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς (10), ἡ ποσότης $\mu^+(T)$ ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου διὰ $P=1$, θὰ ἠδύνατο νὰ λεχθῇ ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν πραγματικοῦ ἀερίου τὸ $\mu^+(T)$ ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸ χημικὸν δυναμικὸν ἑνὸς ὑποθετικοῦ ἀερίου ἔχοντος τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν πρὸς τὸ πραγματικὸν καὶ πίεσιν $P=1$, ἂν καὶ μία τοιαύτη ἑρμηνεία οὐδὲν τὸ οὐσιῶδες προσθέτει. Ἀποτελεῖ ἁπλῶς συνέπειαν τοῦ γεγονότος ὅτι εἰς ἰδανικὰ ἀέρια ἡ συνάρτησις $\mu - RT\ln P$ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως (παράλληλος πρὸς ἄξονα P εἰς σχ. (1)). Ἴσως περισσότερον ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ σύγκρισις τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ἑνὸς πραγματικοῦ ἀερίου ὑπὸ δεδομένην πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν πρὸς τὸ χημικὸν δυναμικὸν ἑνὸς ὑποθετικοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν. Οὕτω συνδυασμὸς τῶν (8) καὶ (10) δίδει:



Σχῆμα 9.6.1. Γραφικὴ ἀπόδοσις τῆς συναρτήσεως $\mu - RT\ln P = f(P)$. (Ὁριακὴ συμπεριφορά).

$$\Delta\mu = \mu^{\pi\rho}(P, T) - \mu^{\iota\delta}(P, T) = \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P'}\right) dP' \qquad (9.6.11)$$

Τὸ ὁλοκλήρωμα τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξισώσεως (11) παριστᾶ τὴν ἐπὶ πλέον τιμὴν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τοῦ πραγματικοῦ ἀερίου ἔναντι τοῦ ὑποθετικοῦ ἰδανικοῦ, ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν. Μία τοιαύτη σύγκρισις ἔχει πρακτικὴν ἀξίαν, ὡς θὰ ἴδωμεν, εἰς τὴν περιοχὴν τῶν μιγμάτων ἢ διαλυμάτων.

Πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι ἡ τιμὴ τοῦ $\mu^+(T)$ ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν μονάδων αἱ ὁποῖαι ἐχρησιμοποιήθησαν διὰ τὴν μέτρησιν τῆς πιέσεως. Οὕτως ἐὰν $\mu_1{}^+(T)$ εἶναι ἡ τιμὴ $\mu^+(T)$, ἐφ' ὅσον ἡ πίεσις μετρηθῇ εἰς ἀτμοσφαίρας, καὶ $\mu_2{}^+(T)$, ἐφ' ὅσον μετρηθῇ εἰς mm ὑδραργύρου, ἔχομεν:

$$\mu_2{}^+(T) = \mu_1{}^+(T) - RT\ln 760.$$

Ἡ ἐξίσωσις (8) ἀποτελεῖ θερμοδυναμικῶς ἀκριβῆ ἐξίσωσιν διὰ τὸν ὑπολογισμὸν ὄχι μόνον τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ συναρτήσει τῆς πιέσεως, ἀλλὰ καὶ τῆς γραμμομοριακῆς ἐνθαλπίας καὶ ἐντροπίας, ὡς καὶ ἑτέρων μεγεθῶν προκυπτόντων ἐκ μερικῆς παραγωγίσεως ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ἢ θερμοκρασίαν. Πρὸς τοῦτο διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ὁλοκληρώματος ἀπαιτεῖται ἡ χρησιμοποίησις καταλλήλου καταστατικῆς ἐξισώσεως. Διὰ τὰ πραγματικὰ ἀέρια αἱ πειραματικῶς προκύψασαι ἢ θεωρητικῶς προταθεῖσαι καταστατικαὶ ἐξισώσεις ἔχουν περιωρισμένον βαθμὸν ἀκριβείας, προσπάθεια δὲ αὐξήσεως τῆς ἀκριβείας ὁδηγεῖ εἰς δυσαναλόγως πρὸς τὴν ἐπιτυγχανομένην ἀκρίβειαν πολυπλόκους καταστατικὰς ἐξισώσεις. Τοῦτο δυσχεραίνει ἔτι περισσότερον περαιτέρω μαθηματικὰς ἐπεξεργασίας διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν ὑπολοίπων θερμοδυναμικῶν ἰδιοτήτων. Διὰ τοὺς λόγους τούτους ἀποτελεῖ σημαντικὴν συμβολὴν εἰς τὴν ἁπλοποίησιν τῆς θερμοδυναμικῆς τῶν πραγματικῶν ἀερίων ἡ ὑπὸ τοῦ G. N. Lewis εἰσαγωγὴ τῆς συναρτήσεως f, καλουμένης *πτητικότητος* καὶ ὁριζομένης διὰ τῆς σχέσεως:

$$RT\ln f = RT\ln P + \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P'}\right) dP'$$

ἢ (9.6.12)

$$\frac{f(T,P)}{P} = \exp\left[\frac{1}{RT}\int_0^P \left(v - \frac{RT}{P'}\right) dP'\right]$$

Ὡς ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ τῆς συναρτήσεως f, ἰσχύει:

$$\frac{f(T,P)}{P} \to 1 \quad \text{διὰ } P \to 0 \tag{9.6.13}$$

Εἰσαγωγὴ τῆς (12) εἰς τὴν (8) δίδει:

$$\mu(P,T) = \mu^+(T) + RT\ln f \tag{9.6.14}$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις εἶναι μαθηματικῶς ὁμοία πρὸς τὴν (10), ἰσχύουσαν δι' ἰδανικὰ ἀέρια. Ἡ ὁμοιότης βεβαίως εἶναι φαινομενική, δεδομένου ὅτι ἡ f εἶναι συνάρτησις, συνήθως ὄχι ἁπλῆ, τῆς πιέσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας.

Ἡ πτητικότης f δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς (12) καὶ μιᾶς ἐκ τῶν καταστατικῶν ἐξισώσεων. Διὰ μετρίας πιέσεις, χρησιμοποιοῦντες τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν (9.5.19), λαμβάνομεν :

$$f = P\exp\left(\frac{BP}{RT}\right) \tag{9.6.15}$$

Ὑπὸ τὰς προϋποθέσεις αὐτὰς εἰσαγωγὴ τῆς (15) εἰς τὴν (14) δίδει :

$$\mu(P, T) = \mu^{+}(T) + RT\ln P + BP \tag{9.6.16}$$

Δεδομένου ὅτι διὰ μικρὰς πιέσεις $\frac{BP}{RT} \ll 1$, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$\frac{f}{P} = \exp\left(\frac{BP}{RT}\right) = 1 + \frac{BP}{RT} \tag{9.6.17}$$

Ἀλλὰ ἐκ τῆς (9.5.19) προκύπτει ὅτι :

$$1 + \frac{BP}{RT} = \frac{Pv}{RT} \tag{9.6.18}$$

Ἡ πίεσις $P^{\iota\delta}$ ἰδανικοῦ ἀερίου εἰς θερμοκρασίαν T καὶ ὄγκον v εἶναι :

$$P^{\iota\delta} = \frac{RT}{v} \tag{9.6.19}$$

Ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν (19), (18) καὶ (17) ἔχομεν :

$$f = \frac{P^{2}}{P^{\iota\delta}} \tag{9.6.20}$$

Ἡ ἐξίσωσις (20), γνωστὴ ὡς κανὼν τῶν Lewis καὶ Randall, χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς πτητικότητος f πραγματικῶν ἀερίων.

(Διὰ περισσοτέρας λεπτομερείας ἐπὶ τῶν μεθόδων ὑπολογισμοῦ τῆς συναρτήσεως f παραπέμπομεν εἰς τοὺς G. N. Lewis καὶ W. Randall, «Thermodynamics and Free Energy of Chemical Substances», Κεφάλαιον 17, McGraw-Hill, 1923).

Ἐκ τῆς (14), διὰ μερικῆς παραγωγίσεως ὡς πρὸς T, ἔχομεν :

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = \frac{d\mu^{+}}{dT} + R\ln f + RT\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P \tag{9.6.21}$$

Ἡ ἐξίσωσις (21), λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (9.5.8), δίδει τήν :

$$s(P, T) = s^{+}(T) - R\ln f - RT\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P \tag{9.6.22}$$

Γράφοντες τὴν (14) ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\frac{\mu(P, T)}{T} = \frac{\mu^{+}(T)}{T} + R\ln f \tag{9.6.23}$$

παραγωγίζοντες αὐτὴν ὡς πρὸς T ὑπὸ P = σταθ. καὶ χρησιμοποιοῦντες τὴν (9.5.9) λαμβάνομεν :

$$h(P, T) = h^{+}(T) - RT^2\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P \tag{9.6.24}$$

Τέλος παραγωγίζοντες τὴν (14) ὡς πρὸς τὴν πίεσιν, ὑπὸ T = σταθ , καὶ λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὴν (9.5.7) ἔχομεν :

$$v = RT\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T \tag{9.6.25}$$

Χρησιμοποιοῦντες ἀντὶ τῆς (14), τὴν (10), ἢ ἄλλως θέτοντες f = P εἰς τὰς ἐξισώσεις (22), (24) καὶ (25), ἔχομεν δι' ἰδανικὸν ἀέριον :

$$s(P, T) = s^{+}(T) - R\ln P \tag{9.6.26}$$

$$h(P, T) = h^{+}(T) \tag{9.6.27}$$

$$v = \frac{RT}{P} \tag{9.6.28}$$

ὅπου
$$s^{+}(T) = -\frac{d\mu^{+}(T)}{dT} = \lim_{P\to 0}(s + R\ln P) \tag{9.6.29}$$

καὶ
$$h^{+}(T) = \mu^{+}(T) - T\frac{d\mu^{+}}{dT} \tag{9.6.30}$$

Ἐκ τῆς (27) προκύπτει ὅτι ἡ ἐνθαλπία ἰδανικοῦ ἀερίου ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, ὡς ἄλλωστε τοῦτο προέκυψεν ἐκ τοῦ πειράματος Joule (ἐξίσωσις 3.8.20) καὶ ἐχρησίμευσεν ὡς μία τῶν συνθηκῶν ὁρισμοῦ τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου. Ἡ ἐξίσωσις (28) ἀποτελεῖ τὴν ἑτέραν τῶν συνθηκῶν, δηλαδὴ τὴν συνήθη καταστατικὴν ἐξίσωσιν. Εἶναι ἑπομένως ἐνδιαφέρον νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ ἐξίσωσις (10) ἀποτελεῖ τὴν ἀναγκαίαν καὶ ἱκανὴν συνθήκην τοῦ ὁρισμοῦ τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου καὶ ὡς θεμελιώδης εἶναι ἰσοδύναμος πρὸς τὰς δύο καταστατικὰς (ὑπὸ γενικευμένην ἔννοιαν).

Ἂν ἀντὶ τῆς (10) χρησιμοποιηθῆ ἡ ἐξίσωσις (16), προκύπτουν κατ' ἀκριβῶς ἀνάλογον τρόπον αἱ ὑπόλοιποι μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ἰδιότητες διὰ τὴν περιοχὴν ἰσχύος τῆς ἐξισώσεως (16), δηλαδὴ διὰ χαμηλὰς πιέσεις Οὕτω λαμβάνομεν :

$$s(P, T) = s^+(T) - R\ln P - P\frac{dB}{dT} \tag{9.6.31}$$

ὅπου

$$s^+(T) = -\frac{d\mu^+}{dT} \tag{9.6.32}$$

$$h(P, T) = h^+(T) + \left(B - T\frac{dB}{dT}\right)P \tag{9.6.33}$$

ὅπου

$$h^+(T) = \mu^+(T) + Ts^+(T) \tag{9.6.34}$$

$$c_P = \frac{dh^+}{dT} - \frac{d^2B}{dT^2}TP = c^+{}_P - \frac{d^2B}{dT^2}TP \tag{9.6.35}$$

$$v = \frac{RT}{P} + B \tag{9.6.36}$$

§ 9.7. Θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις συμπεπυκνωμένων φάσεων

Ὁ ἰσόθερμος συντελεστὴς συμπιεστότητος τῶν στερεῶν καὶ τῶν ὑγρῶν, τῶν τελευταίων μακρὰν τῆς κρισίμου θερμοκρασίας, εἶναι πολὺ μικρότερος τοῦ ἀντιστοίχου τῶν ἀερίων (τῆς τάξεως τῶν $10^{-6}\,atm^{-1}$ διὰ τὰ στερεὰ καὶ $10^{-4}\,atm^{-1}$ διὰ τὰ ὑγρά), ἐξαρτᾶται δὲ ὀλίγον ἐκ τῆς πιέσεως. Δυνάμεθα οὕτω μὲ ἱκανοποιητικὴν προσέγγισιν νὰ γράψωμεν :

$$-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = k_T = \text{σταθ.} \tag{9.7.1}$$

Ὁλοκλήρωσις τῆς (1) ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν δίδει :

$$v(P, T) = v(0, T)\exp(-k_T P) \tag{9.7.2}$$

ὅπου $v(0, T)$ ὁ διὰ προεκβολῆς εἰς $P = 0$ λαμβανόμενος γραμμομοριακὸς ὄγκος, τοῦ ὑγροῦ ἢ στερεοῦ, συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας. Διὰ $k_T P \ll 1$, συνθήκην πληρουμένην μέχρις 100 ἀτμοσφαιρῶν, ἡ (2), ἀναπτυσσομένη εἰς σειρὰν καὶ παραλειπομένων τῶν ὅρων ἀπὸ τοῦ τετραγωνικοῦ καὶ ἄνω, γράφεται :

$$v(P, T) = v(0, T)(1 - k_T P) \tag{9.7.3}$$

Δι' ὑγρὰ εἰς ὑψηλὰς πιέσεις, μέχρι καὶ 1000 ἀτμοσφαιρῶν, ἡ ἐξίσωσις :

$$\frac{v^0 - v}{v^0} = \frac{AP}{B + P} \tag{9.7.4}$$

γνωστὴ ὡς ἐξίσωσις τοῦ Tait, δίδει λίαν ἀκριβῆ ἀποτελέσματα. Εἰς αὐτὴν v^0 εἶναι ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ ὑγροῦ εἰς $P=0$ καὶ A, B θετικαὶ παράμετροι.

Διὰ χρησιμοποιήσεως ὡς καταστατικῆς ἐξισώσεως τῆς (3), ἡ ἐξίσωσις (9.5.18) γράφεται :

$$h(P, T) = h(0,0) + \int_0^T c_P(T', 0)dT' + Pv(T, 0)(1 - \alpha T)\left(1 - \frac{1}{2} k_T P\right) \tag{9.7.5}$$

Δέον νὰ σημειωθῆ ὅτι ἡ γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία μεταβάλλεται ταχέως μετὰ τῆς θερμοκρασίας, δεδομένου ὅτι ἡ θερμοχωρητικότης εἶναι τῆς τάξεως τῶν 6 cal / K mole. Ἑπομένως, ἐκτὸς τῆς περιοχῆς χαμηλῶν θερμοκρασιῶν (ὅπου ἡ θερμοχωρητικότης τῶν στερεῶν ἐλαττοῦται ταχέως), ὁ τρίτος ὅρος τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξισώσεως (5) δύναται νὰ παραλειφθῆ ἔναντι τοῦ δευτέρου, θεωρουμένης οὕτω τῆς ἐνθαλπίας ἀνεξαρτήτου τῆς πιέσεως. Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν αὐτὴν ἡ (5) γράφεται :

$$h(P,T) = h(0, 0) + \int_0^T c_P(T', 0)dT' \tag{9.7.6}$$

Δι' εἰσαγωγῆς τῆς (3) εἰς τὴν (9.5.15) λαμβάνομεν διὰ τὴν γραμμομοριακὴν ἐντροπίαν τὴν ἐξίσωσιν :

$$s(P, T) = s(0, 0) + \int_0^T c_P(T', 0)\frac{dT'}{T'} - \alpha Pv(T, 0)\left(1 - \frac{1}{2} k_T P\right) \tag{9.7.7}$$

Δοθέντος ὅτι διὰ πιέσεις μέχρις 100 ἀτμοσφαιρῶν ἔχομεν $1 - \frac{1}{2} k_T P \simeq 1$, ἡ ἐντροπία δύναται νὰ θεωρηθῆ, εἰς τὴν περιοχὴν αὐτήν, ὡς ἐξαρτωμένη γραμμικῶς ἀπὸ τὴν πίεσιν. Ἀλλὰ καὶ ὁ παραμένων, μετὰ τὴν ὡς ἄνω γενομένην προσέγγισιν ὅρος $\alpha Pv(T, 0)$ εἶναι συνήθως μικρός, ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν τιμὴν τοῦ ὁλοκληρώματος, καὶ ἐπομένως ἡ ἐντροπία, εἰς θερμοκρασίας ὄχι πολὺ χαμηλὰς καὶ πιέσεις ὄχι ὑψηλάς, δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως. Διὰ τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ (7) γράφεται :

$$s(P,T) = s(0,0) + \int_0^T c_P(T',0)\frac{dT'}{T'} \qquad (9.7.8)$$

(Εἰς τὰς ἐξισώσεις τῆς παρούσης παραγράφου τὰ κάτω ὅρια τῶν ὁλοκληρωμάτων ἐπεξετάθησαν εἰς $T = 0$ καὶ $P = 0$, δεδομένου ὅτι διὰ συμπεπυκνωμένας φάσεις τὰ ὁλοκληρώματα συγκλίνουν τόσον διὰ $T = 0$ ὅσον καὶ διὰ $P = 0$).

Εἰσάγοντες τὰς (5) καὶ (7) εἰς τὴν (9.5.5) λαμβάνομεν διὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τῶν συμπεπυκνωμένων φάσεων:

$$\mu(P,T) = h(0,0) - Ts(0,0) + \int_0^T c_P(T',0)dT'$$

$$- T\int_0^T \frac{c_P(T',0)}{T'}dT' + Pv(T,0)\left(1 - \frac{1}{2}k_T P\right) \qquad (9.7.9)$$

Ἡ (9) δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\mu = \mu^+(0,T) + Pv(0,T)\left(1 - \frac{1}{2}k_T P\right) \qquad (9.7.10)$$

ὅπου εἰς τὸ $\mu^+(0, T)$ περιλαμβάνονται ὅλοι οἱ ἀνεξάρτητοι τῆς πιέσεως ὅροι τῆς (9). Εἰς χαμηλὰς πιέσεις, δεδομένου ὅτι $1 - \frac{1}{2}k_T P \simeq 1$, ἔχομεν:

$$\mu(P,T) = \mu^+(0,T) + Pv(0,T) \qquad (9.7.11)$$

Εἰς τὴν περιοχὴν ἑπομένως ταύτην τὸ χημικὸν δυναμικὸν ἐξαρτᾶται γραμμικῶς ἀπὸ τὴν πίεσιν. Ὑπὸ συνήθεις συνθήκας ὁ δεύτερος ὅρος εἶναι ἀμελητέος ἔναντι τοῦ $\mu^+(0, T)$ καὶ συνεπῶς ἰσχύει:

$$\mu(P,T) = \mu^+(0,T) \qquad \text{(διὰ στερεὰ ἢ ὑγρὰ)} \qquad (9.7.12)$$

δηλαδὴ τὸ χημικὸν δυναμικὸν δύναται νὰ θεωρηθῇ ἀνεξάρτητον τῆς πιέσεως.

Ἡ (10) δύναται νὰ ληφθῇ ἀμέσως ἐκ συνδυασμοῦ τῆς (3) καὶ τῆς (5.3.17), θεωρουμένης ἀνὰ γραμμομόριον. Οὕτω προκύπτει:

$$d\mu = vdP = v(0,T)(1 - k_T P)dP \qquad T = \text{σταθ.} \qquad (9.7.13)$$

Ὁλοκλήρωσις τῆς τελευταίας ταύτης δίδει τὴν (10), ἐκ τῆς ὁποίας διὰ παραγωγίσεως, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς προηγουμένης παραγράφου, δύνανται νὰ ληφθοῦν αἱ h, s καὶ c_P.

Ὡς πρὸς τὴν ἐξάρτησιν τῶν θερμοδυναμικῶν ἰδιοτήτων τῶν ὑγρῶν ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δυνάμεθα, βάσει καθαρῶς πειραματικῶν δεδομένων, νὰ χρησιμοποιήσωμεν ὡς ἀφετηρίαν τὴν ἐξίσωσιν:

$$\mu(T,0) = A - (B - C)T - CT\ln T \tag{9.7.14}$$

ὅπου A, B καὶ C σταθεραί.

Ἐκ ταύτης προκύπτουν:

$$s(T,0) = -\frac{d\mu(T,0)}{dT} = B + C\ln T \tag{9.7.15}$$

$$h(T,0) = A + CT \tag{9.7.16}$$

$$c_P(T,0) = C \tag{9.7.17}$$

Αἱ τελευταῖαι ἐξισώσεις ἰσχύουν καὶ διὰ στερεά, εἰς συνήθεις καὶ ὑψηλὰς θερμοκρασίας.

Διὰ κρυσταλλικὰ στερεὰ προβλέπεται θεωρητικῶς καὶ διαπιστοῦται πειραματικῶς ὅτι διὰ πολὺ χαμηλὰς θερμοκρασίας (διὰ τὰς πλείστας τῶν ἐρευνηθεισῶν οὐσιῶν διὰ $T < 15\,K$) ἡ γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία ἐξαρτᾶται γραμμικῶς ἀπὸ τὴν τετάρτην δύναμιν τῆς θερμοκρασίας. Οὕτω, παραμελοῦντες τὴν μικρὰν ἐξάρτησιν αὐτῆς ἀπὸ τὴν πίεσιν, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$h(T) = h(0) + \frac{1}{4}\alpha T^4 \tag{9.7.18}$$

ὅπου α σταθερὰ καὶ h(0) ἡ ὁριακὴ τιμὴ τῆς h διὰ $T = 0$.

Ἐκ ταύτης διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς T (P=σταθ.) λαμβάνομεν:

$$c_P = \alpha T^3 \qquad \text{(σχέσις Debye)} \tag{9.7.19}$$

Δεδομένου ὅτι $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T}$, χρησιμοποιοῦντες τὴν (19) καὶ ὁλοκληρώνοντες λαμβάνομεν:

$$s = s(T=0) + \frac{1}{3}\alpha T^3 \tag{9.7.20}$$

Εἰσάγοντες τὰς (18) καὶ (20) εἰς τὴν (9.5.5) ἔχομεν:

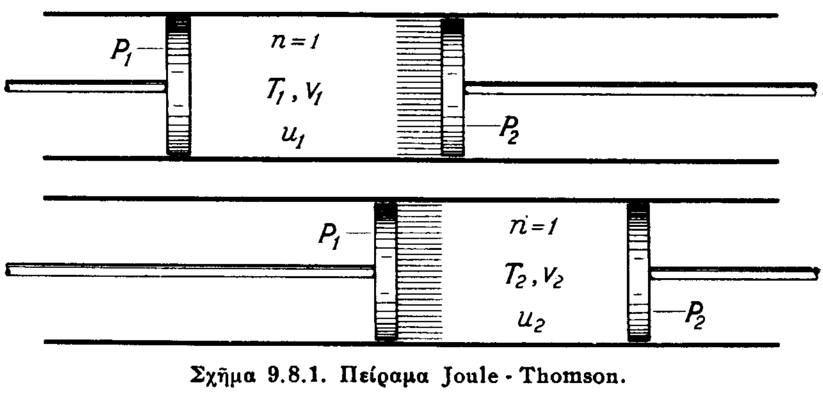
$$\mu = h(0) - Ts(0) - \frac{1}{12}\alpha T^4 \tag{9.7.21}$$

Ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ τρίτου νόμου, διὰ στερεὰ εἰς εὐσταθῆ ἐσωτερικὴν ἰσορροπίαν ἰσχύει $s(T = 0) = 0$. Ἑπομένως διὰ τὰς περιπτώσεις αὐτὰς εἰς τὰς ἀνωτέρω ἐξισώσεις ἡ $s(T = 0)$ πρέπει νὰ τεθῆ ἴση πρὸς μηδέν.

§ 9.8. Φαινόμενον Joule - Thomson

Εἰς τὴν παράγραφον (3.8) περιεγράφη ἐν συντομίᾳ τὸ πείραμα Joule, συνιστάμενον εἰς τὴν ὑπὸ ἀδιαβατικὰς συνθήκας ἐκτόνωσιν ἀερίου εἰς χῶρον κενόν. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς τὸ πείραμα Joule εἶναι πείραμα ἰσοενεργειακόν. Σκοπὸς τοῦ πειράματος ἦτο ἡ διερεύνησις τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τῶν ἀερίων ἀπὸ τὸν ὄγκον, ἢ τὴν πίεσιν, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν. Τὸ πειραματικῶς μετρήσιμον μέγεθος εἶναι ὁ συντελεστὴς Joule, δηλαδὴ ἡ παράγωγος $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u$. Τὰ ἀποτελέσματα ἔδειξαν ὅτι, ἐντὸς τῶν πειραματικῶν σφαλμάτων, ὁ συντελεστὴς οὗτος ἰσοῦται πρὸς μηδὲν καὶ ὡς ἐκ τούτου διαπιστοῦται ὅτι ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια τῶν ἀερίων, τουλάχιστον εἰς χαμηλὰς πιέσεις, ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Τὸ πείραμα Joule ὡς ἐκ τῆς φύσεώς του, ἀλλὰ καὶ τῶν πειραματικῶν δυσχερειῶν, παρουσιάζει πρακτικῶς καὶ θεωρητικῶς μικρὸν ἐνδιαφέρον.

Μεταγενεστέρως οἱ Joule καὶ Thomson (Kelvin) διεξήγαγον πείραμα δυνάμενον νὰ ὁδηγήση εἰς τὴν διερεύνησιν τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ἐνθαλπίας ἀπὸ τὴν πίεσιν, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν. Σχηματικὴ διάταξις τοῦ πειράματος



Σχῆμα 9.8.1. Πείραμα Joule - Thomson.

τούτου δεικνύεται εἰς τὸ σχῆμα (1). Αὕτη συνίσταται ἀπὸ σωλῆνα ἐξ ἀδιαβατικῶν τοιχωμάτων, διαχωριζόμενον εἰς δύο τμήματα, 1 καὶ 2, διὰ πορώδους διαφράγματος (π.χ. δι' ὑαλοβάμβακος). Ἀέριον εἰσέρχεται εἰς τὸν χῶρον 1 ὑπὸ πίεσιν P_1 καὶ ἐξέρχεται εἰς τὸν χῶρον 2 ὑπὸ μικροτέραν πίεσιν P_2. Τὸ διάφραγμα σκοπὸν ἔχει ἀφ' ἑνὸς μὲν νὰ διατηρήση μίαν διαφορὰν πιέσεων μεταξὺ τῶν χώρων 1 καὶ 2 καὶ ἀφ' ἑτέρου νὰ ἐμποδίση ἀνάμιξιν μεταξὺ τοῦ ἀερίου εἰς τοὺς δύο χώρους (π χ. λόγῳ διαχύσεως κλπ.). Εἰς τὴν διάταξιν τοῦ σχήματος (1) αἱ πιέσεις ἀσκοῦνται μέσῳ δύο ἐμβόλων, ἐξ ἀδιαβατικοῦ ὑλικοῦ, δυναμένων νὰ κινηθοῦν ἐλευθέρως ἑκατέρωθεν τοῦ διαφράγματος. Εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν 1 θεωροῦμεν ποσότητα ἑνὸς γραμμομορίου ἀερίου περιεχομένου εἰς τὸν πρὸ τοῦ διαφράγματος χῶρον καὶ χαρακτηριζομένου ἀπὸ πίεσιν P_1, θερμοκρασίαν T_1, ὄγκον v_1 καὶ γραμμομοριακὴν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν u_1. Τὸ ἀέριον ἀναγκάζεται ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν P_1, ἀλλὰ συγχρόνως καὶ σταθερὰν πίεσιν P_2, $(P_1>P_2)$, νὰ εἰσέλθη διὰ τοῦ διαφράγματος εἰς τὸν χῶρον 2 (τελικὴ κατάστασις), χαρακτηριζόμενον ἀπὸ τιμὰς P_2, T_2, v_2 καὶ u_2.

Ἡ ταχύτης ροῆς τοῦ ἀερίου εἶναι μικρά, ὥστε ἡ κινητική του ἐνέργεια νὰ θεωρῆται ἀμελητέα. Ἂν καὶ ἡ διεργασία αὕτη ἐν τῷ συνόλῳ της εἶναι μὴ ἀντιστρεπτή, λόγῳ τῆς διαφορᾶς πιέσεως μεταξὺ τῶν δύο χώρων, αἱ ἐπὶ μέρους διεργασίαι συμπιέσεως καὶ ἐκτονώσεως εἰς τοὺς δύο χώρους (ἐὰν θεωρηθοῦν ὡς ἐπαρκῶς βραδεῖαι, τὰ δὲ ἔμβολα ὡς κινούμενα ἄνευ τριβῶν) εἶναι ἀντιστρεπταί.

Τὸ κατὰ τὴν διεργασίαν αὐτὴν ὑπὸ τοῦ συστήματος παραγόμενον ἔργον w εἶναι:

$$w = \int_{v_1}^{0} P_1 dv + \int_{0}^{v_2} P_2 dv = -P_1 v_1 + P_2 v_2 \tag{9.8.1}$$

Δεδομένου ὅτι ἡ διεργασία ἐγένετο ἀδιαβατικῶς, ἐφαρμογὴ τῆς (3.4.2) δίδει:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = -w = P_1 v_1 - P_2 v_2 \tag{9.8.2}$$

εἴτε:

$$u_1 + P_1 v_1 = u_2 + P_2 v_2 \tag{9.8.3}$$

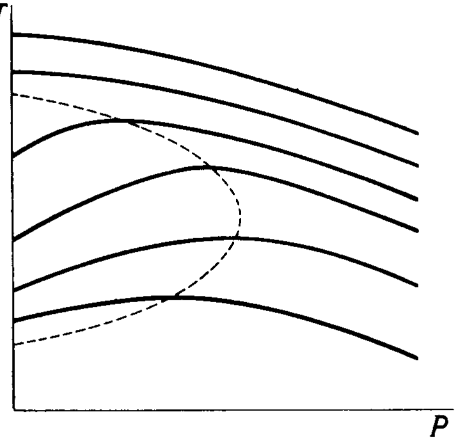
Ἀλλ' ἐκ τῆς (3.6.1) ἔχομεν: $h = u + Pv$ καὶ οὕτως ἡ (3) γράφεται:

$$h_1 = h_2, \quad \Delta h = 0 \tag{9.8.4}$$

Ἡ ἐξίσωσις (4) δεικνύει ὅτι τὸ πείραμα Joule-Thomson εἶναι πείραμα ἰσοενθαλπικόν. Θεωροῦντες τὴν h ὡς συνάρτησιν τῆς πιέσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας ἔχομεν:

$$h(P_1, T_1) = h(P_2, T_2) \tag{9.8.5}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5) προκύπτει ὅτι ἐκ τῶν τεσσάρων μεταβλητῶν μία εἶναι ἐξηρτημένη. Οὕτως ὁριζομένων αὐθαιρέτως τῶν P_1, T_1 καὶ P_2, ἡ T_2 λαμβάνει τιμὴν ἐξαρτωμένην ἐκ τῶν τιμῶν τῶν τριῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν P_1, T_1 καὶ P_2. Τηροῦντες τὰς αὐτὰς πάντοτε τιμὰς T_1 καὶ P_1 καὶ μεταβάλλοντες τὴν P_2, μετροῦντες δὲ τὴν ἑκάστοτε τιμὴν τῆς T_2, προσδιορίζομεν σειρὰν καταστάσεων 2, ἰσοενθαλπικῶν πρὸς τὴν 1 καὶ ἑπομένως ἰσοενθαλπικῶν ἀμοιβαίως. Δύναται κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον νὰ κατασκευασθῇ εἰς διάγραμμα T, P μία ἰσοενθαλπικὴ καμπύλη. Λαμβάνοντες νέας τιμὰς P_1 καὶ T_1 καὶ ἐπαναλαμβάνοντες τὴν αὐτὴν ὡς ἄνω σειρὰν πειραμάτων (μεταβάλλοντες ἑκάστοτε τὴν P_2) λαμβάνομεν ἑτέραν ἰσοενθαλπικὴν καμπύλην. Αἱ οὕτω λαμβανόμεναι καμπύλαι προφανῶς δὲν περιγράφουν μίαν συνεχῆ ἰσοενθαλπικὴν διεργασίαν (ἡ ὁποία δὲν εἶναι δυνατὴ) ἀλλὰ ἁπλῶς ἀποτελοῦν τὸν γεωμετρικὸν τόπον ἰσοενθαλπικῶν καταστάσεων. Εἰς τὸ σχῆμα (2) παρίσταται οἰκογένεια ἰσοενθαλπικῶν καμπυλῶν.



Σχῆμα 9.8.2. Ἰσοενθαλπικαὶ καμπύλαι εἰς διάγραμμα T, P.

Ὁ *συντελεστὴς Joule - Thomson*, μ_J, ὁριζόμενος ὡς:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \tag{9.8.6}$$

δύναται νὰ προσδιορισθῇ εἰς ἕκαστον σημεῖον μιᾶς ἰσοενθαλπικῆς καμπύλης ἐκ τῆς κλίσεως τῆς ἐφαπτομένης εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο, εἶναι δὲ συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πιέσεως.

Ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ σχήματος (2) αἱ ἰσοενθαλπικαὶ καμπύλαι, τῶν ὁποίων ὁριακαὶ καταστάσεις διὰ $P = 0$ κεῖνται ἐντὸς μιᾶς ὡρισμένης περιοχῆς θερμοκρασιῶν, ἐμφανίζουν μέγιστον. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο ἰσχύει, δι' ἑκάστην ἰσοενθαλπικήν, $\mu_J = 0$. Ὁ γεωμετρικὸς τόπος τῶν σημείων, εἰς τὰ ὁποῖα ὁ συντελεστὴς Joule - Thomson μηδενίζεται, καλεῖται *καμπύλη ἀναστροφῆς*. Ἡ περιοχὴ ἡ περικλειομένη ἀπὸ τὴν καμπύλην ἀναστροφῆς καὶ τὸν ἄξονα T, δηλαδὴ ἡ περιοχή, εἰς τὴν ὁποίαν ὁ συντελεστὴς μ_J εἶναι θετικός, καλεῖται *περιοχὴ ψύξεως*. Ἡ περιοχή, εἰς τὴν ὁποίαν ὁ συντελεστὴς εἶναι ἀρνητικός, καλεῖται *περιοχὴ θερμάνσεως*. Αἱ ἰσοενθαλπικαί, αἱ ὁποῖαι κεῖνται ἐξ ὁλοκλήρου ἐκτὸς τῆς περιοχῆς ψύξεως, εἶναι σταθερῶς κατιοῦσαι καὶ ἑπομένως ἀέριον εὑρισκόμενον εἰς ἀρχικὴν θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῆς μεγίστης θερμοκρασίας ἀναστροφῆς, δηλαδὴ τῆς θερμοκρασίας εἰς τὴν ὁποίαν ἡ καμπύλη ἀναστροφῆ; τέμνει τὸν ἄξονα τῶν T, ὑφιστάμενον ἐκτόνωσιν κατὰ Joule - Thomson θερμαίνεται. Ἡ μεγίστη θερμοκρασία ἀναστροφῆς εἶναι χαρακτηριστικὴ δι' ἕκαστον ἀέριον καὶ εἰς περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας αὕτη εἶναι ὑψηλοτέρα τῆς συνήθους θερμοκρασίας, ψῦξις τοῦ ἀερίου, ἄνευ προηγουμένης προψύξεως δι' ἄλλης μεθόδου, εἶναι ἀδύνατος.

Τὸ διαφορικὸν τῆς (4) γράφεται :

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP = 0 \qquad (9.8.7)$$

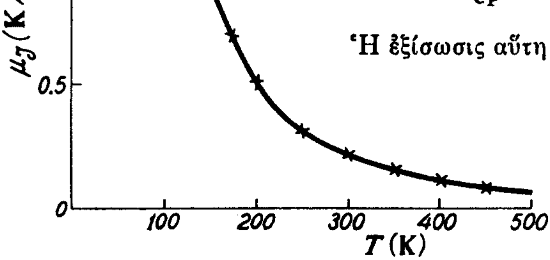
Ἐντεῦθεν, χρησιμοποιοῦντες τὰς (5.6.3) καὶ (3.7.10), ἔχομεν :

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -\frac{\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P} = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v}{c_P} = \frac{v(\alpha T - 1)}{c_P} \qquad (9.8.8)$$

Ἡ ἐξίσωσις (8) ἀποτελεῖ τὴν θερμοδυναμικὴν ἐξίσωσιν τοῦ συντελεστοῦ Joule - Thomson. Διὰ μικρὰς πτώσεις πιέσεως δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$\Delta T = \mu_J \, \Delta P \qquad (9.8.9)$$

Δεδομένου ὅτι $\Delta P < 0$, ἔχομεν ψῦξιν διὰ μ_J θετικὸν καὶ θέρμανσιν διὰ μ_J ἀρνητικόν.



Σχῆμα 9.8.3. Ὁ συντελεστὴς Joule - Thomson διὰ τὸ ἄζωτον εἰς χαμηλὰς πιέσεις.

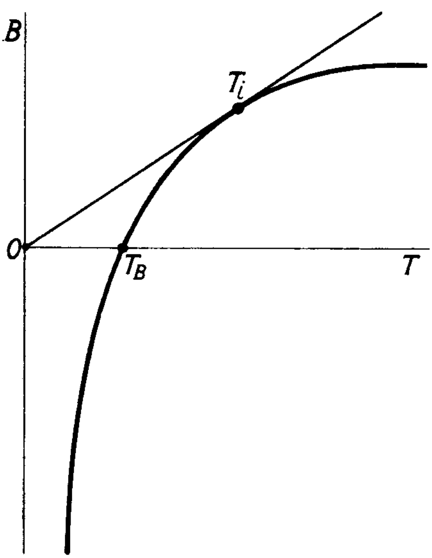
Δι' ἐλαφρῶς ἀτελῆ ἀέρια (μετρίας πιέσεις), χρησιμοποίησις τῆς καταστατικῆς ἐξισώσεως (9.1.6) μέχρι τοῦ δευτέρου ὅρου δίδει :

$$\mu_J = \frac{T\frac{dB}{dT} - B}{c_P} = \frac{T^2}{c_P}\,\frac{d\left(\frac{B}{T}\right)}{dT} \qquad (9.8.10)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη παρέχει κατάλληλον μέσον συγκρίσεως θεωρητικῶν δεδομένων, ἀφορώντων εἰς τὸν δεύτερον συντελεστὴν Virial, μὲ πειραματικά. Πειραματικὰ δεδομένα διὰ τὸ ἄζωτον παρίστανται εἰς τὸ σχῆμα (3), εἰς τὸ ὁποῖον ἡ συνεχὴς καμπύλη ἐσχεδιάσθη βάσει τῆς ἐξισώσεως (10). Ἡ σύμπτωσις εἶναι ἐξαιρετικῶς ἱκανοποιητική.

Διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς ἐξισώσεως (10) πρέπει νὰ δίδεται ἀναλυτικῶς ἢ γραφικῶς ἡ ἐξάρτησις τοῦ συντελεστοῦ B ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

Εἰς τὸ σχῆμα (4) παρίσταται ὁ δεύτερος συντελεστὴς Virial B ὡς συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας. Γενικὸν χαρακτηριστικὸν τῆς ἐξαρτήσεως τοῦ συντελεστοῦ τούτου εἶναι ἡ ἀρνητικὴ τιμή του εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας καὶ ἡ συνεχὴς μείωσις τῆς αὐξήσεώς του μὲ τὴν θερμοκρασίαν.



Σχῆμα 9.8.4. Ὁ δεύτερος συντελεστὴς Virial ὡς συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας.

Εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας ἔχομεν $T \dfrac{dB}{dT} - B > 0$ καὶ ἐπομένως $\mu_J > 0$. Αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας ὁ συντελεστὴς μ_J μειοῦται συνεχῶς (σχ. 3) καὶ τέλος καθίσταται ἀρνητικός. Ἡ θερμοκρασία T_i, εἰς τὴν ὁποίαν ἰσχύει:

$$T \frac{dB}{dT} - B = 0 \qquad (9.8.11)$$

καὶ ἐπομένως $\mu_J = 0$, καλεῖται *θερμοκρασία ἀναστροφῆς*, ἀντιστοιχεῖ δὲ εἰς τὴν μεγίστην θερμοκρασίαν τῆς καμπύλης ἀναστροφῆς. Ἐὰν δίδεται τὸ διάγραμμα $B = f(T)$, ἡ θερμοκρασία ἀναστροφῆς προσδιορίζεται γραφικῶς ἐκ τῆς ἐφαπτομένης, ἡ ὁποία φέρεται ἐκ τῆς ἀρχῆς τῶν ἀξόνων εἰς τὴν καμπύλην. Πράγματι εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν ἡ κλίσις τῆς καμπύλης $\dfrac{dB}{dT}$ ἰσοῦται μὲ τὴν κλίσιν B/T τῆς εὐθείας OT_i. Ἡ θερμοκρασία Boyle, T_B, προσδιορίζεται ἐπίσης ἀπὸ τὸ σημεῖον τομῆς τῆς καμπύλης μὲ τὸν ἄξονα τῶν T ($B = 0$).

Ἐὰν διὰ τὴν ἐξάρτησιν τοῦ B ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν χρησιμοποιηθῆ ἡ ἐξίσωσις (9.1.22), ἡ συνθήκη (11) δίδει διὰ τὴν θερμοκρασίαν ἀναστροφῆς τιμὴν $T_i = \dfrac{2a}{Rb}$, ἡ ὁποία εἶναι διπλασία τῆς θερμοκρασίας Boyle (ἐξίσωσις 9.1.24) Ἡ οὕτως ὑπολογιζομένη τιμὴ δὲν ἐπαληθεύεται ἱκανοποιητικῶς ἀπὸ τὸ πείραμα. Γενικῶς τὰ πειραματικὰ δεδομένα τῆς ἐξαρτήσεως τοῦ δευτέρου συντελεστοῦ Virial ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν προσαρμόζονται ἱκανοποιητικῶς εἰς ἐξισώσεις ἐκ τριῶν παραμέτρων, π. χ. τῆς μορφῆς:

$$B = b - \frac{a}{T} - \frac{c}{T^2} \tag{9.8.12}$$

Ἡ ἐξίσωσις (10) δίδει τὴν ὁριακὴν τιμὴν τοῦ συντελεστοῦ μ_J διὰ $P = 0$.

Πράγματι, ἐὰν χρησιμοποιήσωμεν τὴν πλήρη καταστατικὴν ἐξίσωσιν (9.1.6), ἔχομεν ἐκ τῆς (8) τὴν ἐξίσωσιν:

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v = T\left(\frac{dB}{dT} + \frac{dC}{dT}P + \dots\right) - (B + CP + \dots) \tag{9.8.13}$$

ἡ ὁποία διὰ $P = 0$ ἀνάγεται εἰς τήν:

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v = T\frac{dB}{dT} - B = f(T) \tag{9.8.14}$$

Ἑπομένως ὁ διὰ τῆς ἐξισώσεως (10) ὑπολογιζόμενος συντελεστὴς μ_J ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς θερμοκρασίας (σχ. 3).

Ἡ χρησιμοποίησις εἰς τὴν (8) καταστατικῆς ἐξισώσεως κλειστοῦ τύπου, π.χ. τῆς ἐξισώσεως van der Waals, θὰ ἔδιδε τὴν πλήρη ἐξάρτησιν τοῦ μ_J ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν.

Θὰ χρησιμοποιήσωμεν διὰ τὴν εὕρεσιν τῆς ἐξισώσεως τῆς καμπύλης ἀναστροφῆς τὰς ἐξισώσεις van der Waals καὶ Dieterici, ὑπὸ ἀνηγμένην μορφήν.

Ἡ γενικὴ συνθήκη διὰ $\mu_J = 0$, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (8) καὶ δεδομένου ὅτι $c_P > 0$, εἶναι:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{v}{T} \qquad \mu_J = 0 \tag{9.8.15}$$

Εἰς ἀνηγμένας μεταβλητὰς (ἐξισώσεις 9.4.3) ἡ (15) γράφεται:

$$\left(\frac{\partial v_r}{\partial T_r}\right)_{P_r} = \frac{v_r}{T_r} \tag{9.8.16}$$

Πρὸς τούτοις ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9.4.4) ἔχομεν:

$$\left(\frac{\partial v_r}{\partial T_r}\right)_{P_r} = \frac{8}{3}\frac{1}{P_r - \frac{3}{v_r^2} + \frac{2}{v_r^3}} \tag{9.8.17}$$

Ἡ (16) εἰσαγομένη εἰς τὴν (17) δίδει, ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν (9.4.4), τὴν ἐξίσωσιν:

$$P_r = \frac{9}{v_r}\left(2 - \frac{1}{v_r}\right) \tag{9.8.18}$$

ἡ ὁποία εἶναι καὶ ἡ ἐξίσωσις τῆς καμπύλης ἀναστροφῆς εἰς μεταβλητὰς P_r , v_r . Ἀπαλείφοντες τὴν P_r εἰς τὴν (18), μέσῳ τῆς (9.4.4), λαμβάνομεν:

$$\frac{18}{v_r^2}\left(v_r - \frac{1}{3}\right)^2 = \frac{8}{3} T_r \tag{9.8.19}$$

Τέλος ἐκ τῶν (19) καὶ (18) λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν:

$$(P_r + 12T_r + 27)^2 = 1728 T_r \tag{9.8.20}$$

ἡ ὁποία εἶναι ἡ ἀντίστοιχος τῶν (18) καὶ (19), εἰς μεταβλητὰς P_r καὶ T_r , ἐξίσωσις τῆς καμπύλης ἀναστροφῆς.

Χρησιμοποιοῦντες, ἀντὶ τῆς (9.4.4), τὴν ἀνηγμένην ἐξίσωσιν Dieterici (9.4.8) ἔχομεν :

$$\left(\frac{\partial v_r}{\partial T_r}\right)_{P_r} = \frac{v_r\,(v_r\,T_r + 2)(2v_r - 1)}{2T_r\,(T_r\,v_r^2 - 2v_r + 1)} \tag{9.8.21}$$

Εἰσάγοντες τὴν (21) εἰς τὴν (16) λαμβάνομεν διὰ τὴν καμπύλην ἀναστροφῆς τὴν ἐξίσωσιν:

$$v_r\,(8 - T_r\,) = 4 \tag{9.8.22}$$

Ἀπαλοιφὴ τοῦ v_r μεταξὺ τῶν (9.4.8) καὶ (22) δίδει διὰ τὴν καμπύλην ἀναστροφῆς εἰς μεταβλητὰς P_r , T_r τὴν ἐξίσωσιν:

$$P_r = (8 - T_r\,)\exp\left(\frac{5}{2} - \frac{4}{T_r}\right) \tag{9.8.23}$$

Εἰς τὸ σχῆμα (5) παρίστανται αἱ καμπύλαι ἀναστροφῆς βάσει τῶν ἐξισώσεων (20), καμπύλη I, καὶ (23), καμπύλη II. Ἡ καμπύλη III ἀπεικονίζει τὴν πειραματικὴν καμπύλην ἀναστροφῆς διὰ τὸ ὑδρογόνον. Ἡ συμφωνία μεταξὺ τῶν καμπυλῶν I καὶ II ἀφ' ἑνὸς καὶ τῆς πειραματικῆς III ἀφ' ἑτέρου εἶναι ποιοτική.

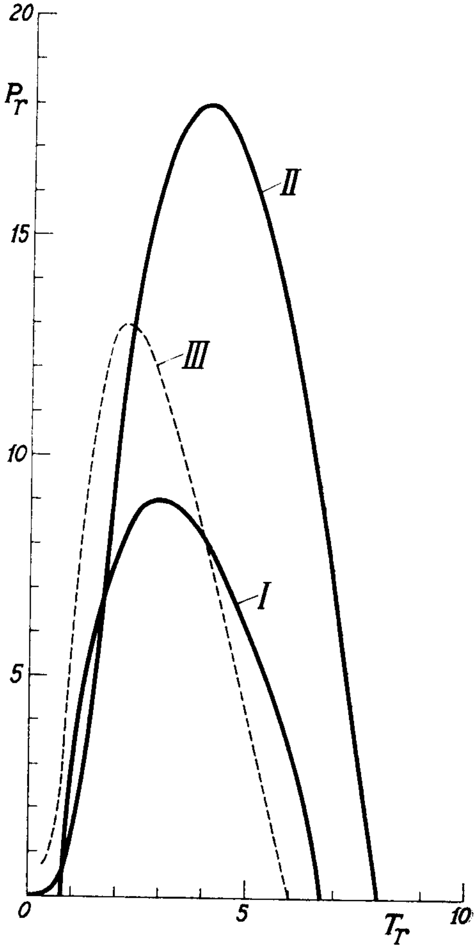
Γενικῶς ἔχομεν ψυκτικὸν κατὰ Joule - Thomson ἀποτέλεσμα εἰς θερμοκρασίαν δωματίου, δι' ὅλα τὰ ἀέρια τῶν ὁποίων ἡ κρίσιμος θερμοκρασία εἶναι μεγαλυτέρα τῶν 55 K. Τὰ μόνα ἀέρια τὰ ὁποῖα εἰς θερμοκρασίαν δωματίου θερμαίνονται κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν Joule - Thomson καὶ ἑπομένως ἀπαιτοῦν πρόψυξιν, εἶναι τὸ νέον, τὸ ὑδρογόνον καὶ τὸ ἥλιον.

Τὸ ψυκτικὸν ἀποτέλεσμα κατὰ Joule - Thomson, εἰς περίπτωσιν μικρᾶς πτώσεως πιέσεως, δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς (9), ἀφοῦ προηγουμένως προσδιορισθῇ ὁ συντελεστὴς μ_J ἐκ τῆς (8), χρησιμοποιουμένης πρὸς τοῦτο τῆς καταλλήλου διὰ τὴν περιοχὴν πιέσεων καταστατικῆς ἐξισώσεως.

Εἰς περίπτωσιν μεγάλης διαφορᾶς πιέσεων ἡ τελικὴ θερμοκρασία πρέπει νὰ ὑπολογισθῇ δι᾽ὁλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως (7).

Ἐὰν δι᾽ ἀέριον διατίθεται διάγραμμα T(P,H), εἰς τὸ ὁποῖον ἡ θερμοκρασία δίδεται ὡς συνάρτησις τῆς πιέσεως διὰ διαφόρους τιμὰς ἐνθαλπίας (διάγραμμα ἰσοενθαλπικῶν καμπυλῶν, ὡς τὸ τοῦ σχήματος 2), διὰ δεδομένην ἀρχικὴν θερμοκρασίαν, ἡ ἀρχικὴ πίεσις ἡ ὁποία δίδει τὸ καλύτερον ἀποτέλεσμα ψύξεως ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ σημεῖον τομῆς τῆς ἰσοθέρμου καὶ τῆς καμπύλης ἀναστροφῆς.

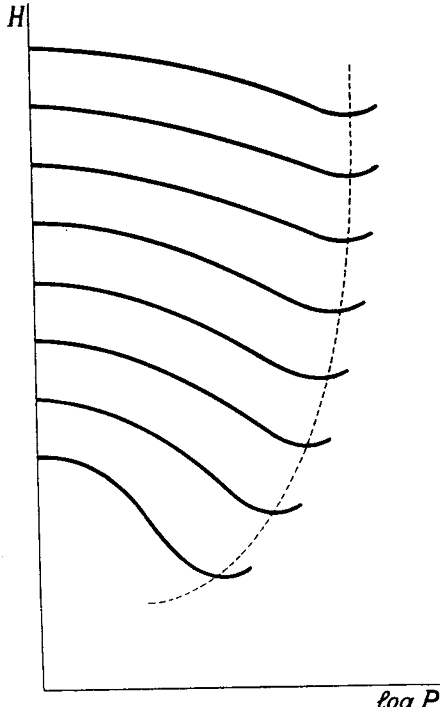
Ἐὰν δίδεται διάγραμμα H(P,T), ὡς τὸ τοῦ σχήματος (6), ὁ ὑπολογισμὸς εἶναι ἁπλοῦς. Αἱ κλίσεις τῶν ἰσοθέρμων εἰς τὸ διάγραμμα τοῦτο ἔχουν σημεῖον ἀντίθετον τῶν ἀντιστοίχων ἰσοενθαλπικῶν εἰς τὸ διάγραμμα T,P, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (8). Ἑπομένως τὰ μέγιστα εἰς τὰς ἰσοενθαλπικὰς τοῦ διαγράμματος τοῦ σχήματος (2) ἀντιστοιχοῦν εἰς ἐλάχιστα τῶν ἰσοθέρμων εἰς διάγραμμα H, logP, ὁ δὲ γεωμετρικὸς τόπος τῶν ἐλαχίστων ὁρίζει τὴν καμπύλην ἀναστροφῆς. Καθορίζοντες διὰ δεδομένην ἀρχικὴν θερμοκρασίαν τὴν πλέον εὐνοϊκὴν ἀρχικὴν πίεσιν, ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὴν τομὴν τῆς ἰσοθέρμου (τῆς διερχομένης διὰ τῆς ἀρχικῆς θερμοκρασίας) μετὰ τῆς καμπύλης ἀναστροφῆς, φέρομεν ἐκ τοῦ σημείου τούτου παράλληλον πρὸς τὸν ἄξονα τῶν P (ἰσοενθαλπικὴν) μέχρι τῆς τελικῆς πιέσεως. Ἡ τελικὴ θερμοκρασία προσδιορίζεται ἐκ τῆς ἰσοθέρμου τῆς διερχομένης διὰ τῆς πιέσεως αὐτῆς.



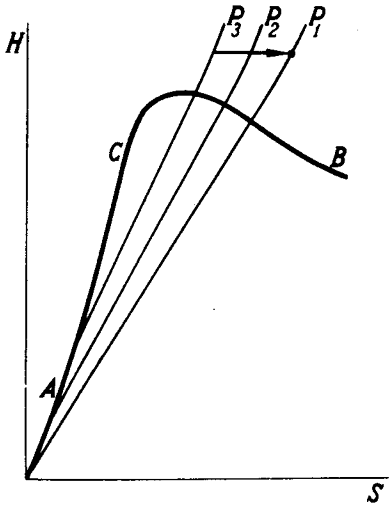
Σχῆμα 9.8.5. Καμπύλη ἀναστροφῆς φαινομένου Joule - Thomson.

Τέλος ὁ ὑπολογισμὸς δύναται νὰ γίνῃ καὶ ἐκ διαγράμματος H(S,P), γνωστοῦ ὡς διαγράμματος Mollier. Τὸ διάγραμμα τοῦτο πλεονεκτεῖ κατὰ τὸ ὅτι ἡ ἐνθαλπία εἰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς S, P εἶναι θεμελιώδης συνάρτησις καὶ ἑπομένως ἐκ ταύτης δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν ὅλαι αἱ ὑπόλοιποι θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις καὶ μεταβληταί.

Εἰς τὸ σχῆμα (7) παρίστανται



Σχῆμα 9.8.6. Ἰσόθερμοι ἀερίου εἰς διάγραμμα H, logP.



Σχῆμα 9.8.7. Ἰσοβαρεῖς ἀερίου εἰς διάγραμμα H, S.

σχηματικῶς μερικαὶ ἰσοβαρεῖς εἰς διάγραμμα H, S.

Ἡ καμπύλη ACB εἶναι ἡ ὁριακὴ καμπύλη, ἡ διαχωρίζουσα τὰς ὁμοιογενεῖς καταστάσεις ἐκ τῶν ἑτερογενῶν. Τὸ τμῆμα AC ἀποτελεῖ τὴν ὁριακὴν καμπύλην πρὸς τὴν ὑγρὰν κατάστασιν, ἐνῶ τὸ BC τὴν ὁριακὴν καμπύλην πρὸς τὴν ἀέριον, συναντῶνται δὲ τὰ δύο τμήματα εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον C. Τὸ τμῆμα τοῦ διαγράμματος τὸ κείμενον κάτωθεν καὶ δεξιὰ τῆς ὁριακῆς καμπύλης ἀντιστοιχεῖ εἰς ἑτερογενεῖς καταστάσεις, τὸ δὲ ὑπόλοιπον εἰς ὁμοιογενεῖς ὑγρὰς ἢ ἀερίους καταστάσεις, μὴ διακρινομένας κατὰ τρόπον σαφῆ (ἡ μετάβασις ἐκ τῆς μιᾶς πρὸς τὴν ἄλλην γίνεται κατὰ τρόπον συνεχῆ). Ἡ κλίσις τῶν ἰσοβαρῶν δίδει τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν $\left[\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T\right]$. Ἐὰν ἔκ τινος σημείου ἰσοβαροῦς, δηλαδὴ ἔκ τινος καταστάσεως δεδομένης πιέσεως καὶ θερμοκρασίας, ἀχθῇ παράλληλος πρὸς τὸν ἄξονα τῶν S (ἰσοενθαλπική), ἡ τελικὴ θερμοκρασία δύναται νὰ εὑρεθῇ ἐκ τῆς κλίσεως τῆς ἰσοβαροῦς εἰς τὴν ὁποίαν κεῖται ἡ νέα κατάστασις. Οὕτω δύναται νὰ ὑπολογισθῇ τὸ ψυκτικὸν ἀποτέλεσμα κατὰ Joule - Thomson.

Ἡ ἐκτόνωσις κατὰ Joule - Thomson, ὁμοῦ μετὰ τῆς ἀδιαβατικῆς ἐκτονώσεως, ἀποτελοῦν τὰς δύο κυριωτέρας μεθόδους ψύξεως.

Κατὰ τὴν ἀδιαβατικὴν ἐκτόνωσιν, ἐὰν αὕτη διεξαχθῇ ἀντιστρεπτῶς καὶ ἑπομένως ἰσοεντροπικῶς, ἔχομεν :

$$S(T_1, P_1) = S(T_2, P_2) \qquad (9.8.24)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (24) προσδιορίζεται ἡ T_2, ἐὰν δίδωνται αἱ T_1, P_1 καὶ P_2. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἰδανικοῦ ἀερίου ἡ (24) δίδει :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1-\frac{1}{\gamma}} \qquad (9.8.25)$$

ὅπου γ ὁ λόγος $\frac{c_P}{c_V}$ κυμαινόμενος μεταξὺ 5/3, διὰ μονοατομικὸν ἀέριον, καὶ τῆς μονάδος, ὡς ὁριακῆς τιμῆς, διὰ πολυατομικὰ μόρια. Οὕτως ἡ ἀδιαβατικὴ ἐκτόνωσις εἶναι περισσότερον ἀποτελεσματικὴ διὰ μονοατομικὰ μόρια, ἡ ἀποτελεσματικότης δὲ ταύτης ἐλαττοῦται αὐξανομένης τῆς πολυατομικότητος τοῦ μορίου. Διὰ $P_1 = 50$ ἀτμόσφαιραι, $P_2 = 1$ ἀτμόσφαιρα καὶ $T_1 = 300\,K$, ἡ ἐξίσωσις (25) δίδει τιμὰς $T_2 = 63\,K$ διὰ $\gamma = 5/3$ καὶ 98 K διὰ $\gamma = 7/5$. Ὁ ὑπολογισμὸς εἰς πραγματικὰ ἀέρια θὰ βασισθῇ ἐπὶ τῆς ἐξισώσεως (24), χρησιμοποιουμένης πρὸς τοῦτο καταλλήλου καταστατικῆς ἐξισώσεως.

Τὸ διὰ τῆς ἐκτονώσεως κατὰ Joule - Thomson ψυκτικὸν ἀποτέλεσμα εἶναι πολὺ μικρότερον τοῦ ἀντιστοίχου εἰς ἀδιαβατικὰς ἐκτονώσεις. Οὕτω διὰ τὸ αἰθυλένιον ἐὰν $P_1 = 50$ ἀτμόσφαιραι, $P_2 = 1$ ἀτμόσφαιρα καὶ $T_1 = 300\,K$, ἡ T_2 εὑρίσκεται ἴση πρὸς 240 K. Πρὸς τούτοις ἡ ἐκτόνωσις αὕτη εἶναι θερμοδυναμικῶς ἀνεπαρκής, δοθέντος ὅτι δὲν δύναται νὰ ψύξῃ ἀέριον θερμοκρασίας μεγαλυτέρας τῆς μεγίστης θερμοκρασίας ἀναστροφῆς. Ὑπερτερεῖ ὅμως τῆς ἀδιαβατικῆς ἐκτονώσεως κατὰ τὸ ὅτι εἶναι ἀπηλλαγμένη τῶν πολυπλόκων μηχανικῶν προβλημάτων μὲ τὰ ὁποῖα εἶναι συνυφασμένη ἡ τελευταία, ἰδιαιτέρως εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, εἰς τὰς ὁποίας ἡ ἀντιμετώπισις προβλημάτων λιπάνσεως τῶν κινητῶν τμημάτων εἶναι ἰδιαιτέρως δυσχερής. Οὕτως ἡ εἰς τὴν μέθοδον Linde χρησιμοποιουμένη ἐκτόνωσις κατὰ Joule - Thomson ἀπετέλει, μέχρι πρό τινος, μοναδικὴν μέθοδον ὑγροποιήσεως τῶν μονίμων ἀερίων.

Τὸ φαινόμενον Joule - Thomson προσφέρει πρὸς τούτοις μέθοδον βαθμολογίας εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν κλίμακα οἱασδήποτε ἐμπειρικῆς κλίμακος θ. Ἐὰν μ'_J καὶ c'_P εἶναι ὁ συντελεστὴς Joule - Thomson καὶ ἡ θερμοχωρητικότης, μετρηθέντα εἰς τὴν ἐμπειρικὴν κλίμακα, ἔχομεν:

$$\mu'_J(\theta, P) = \left(\frac{\partial\theta}{\partial P}\right)_h = \frac{d\theta}{dT}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \mu_J \frac{d\theta}{dT} \qquad (9.8.26)$$

$$c'_P(\theta, P) = \left(\frac{\partial h}{d\theta}\right)_P = \frac{dT}{d\theta}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = c_P \frac{dT}{d\theta} \qquad (9.8.27)$$

Ὁμοίως:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{d\theta}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_P \qquad (9.8.28)$$

Εἰσάγοντες τὰς (26), (27) καὶ (28) εἰς τὴν (8) ἔχομεν:

$$\mu'_J(\theta, P) = \frac{1}{c'_P(\theta, P)}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_P \frac{d\theta}{dT} - v\right] \qquad (9.8.29)$$

ἢ

$$\frac{1}{T}\frac{dT}{d\theta} = \left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_P \frac{1}{\mu'_J c'_P + v} \qquad (9.8.30)$$

Ἅπαντα τὰ μεγέθη εἰς τὴν δεξιὰν πλευρὰν τῆς ἐξισώσεως εἶναι πειραματικῶς μετρήσιμα διὰ τοῦ ἐμπειρικοῦ θερμομέτρου. Ὁλοκληρώνοντες τὴν (30), μεταξὺ δύο οἱωνδήποτε θερμοκρασιῶν, ἔχομεν:

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \int_{\theta_1}^{\theta_2}\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_P \frac{d\theta}{\mu'_J c'_P + v} \qquad (9.8.31)$$

Τὸ ἀποτέλεσμα ἁπλοποιεῖται εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ἐμπειρικὴ κλῖμαξ θερμοκρασίας εἶναι ἡ τοῦ ἀερικοῦ θερμομέτρου ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, ὁριζομένη διὰ τῆς ἐξισώσεως $\theta = Av$, ὅπου A σταθερά, διεξαχθοῦν δὲ τὰ πειράματα Joule - Thomson μὲ τὸ αὐτὸ ἀέριον τὸ χρησιμοποιηθὲν εἰς τὴν κατασκευὴν τοῦ ἀερικοῦ θερμομέτρου. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἔχομεν $\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_P = \frac{v}{\theta}$ καὶ ἡ (31) γράφεται:

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \int_{\theta_1}^{\theta_2}\frac{d\theta}{\theta f(\theta)} \qquad (9.8.32)$$

ὅπου $$f(\theta) = 1 + \frac{\mu'_J c'_P}{v}.$$

Οὕτως ἐὰν T_1, θ_1 ἀντιστοιχοῦν εἰς σταθερὸν σημεῖον, εἰς τὸ ὁποῖον ἐξ ὁρισμοῦ ἀμφότεραι αἱ τιμαὶ συμπίπτουν, ἡ θερμοκρασία θ_2 δύναται νὰ ὑπολογισθῇ εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν κλίμακα δι' ἀριθμητικῆς ὁλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως (32).

§ 9.9. Ἰσορροπία μεταξὺ δύο φάσεων. Ἐξίσωσις Clapeyron

Πᾶσα καθαρὰ οὐσία δύναται τὰ ὑπάρξῃ εἰς τρεῖς τουλάχιστον φάσεις: τὴν ἀέριον, τὴν ὑγρὰν καὶ τὴν στερεάν. Πλεῖσται ὅμως οὐσίαι δύνανται νὰ ὑπάρξουν εἰς περισσοτέρας τῆς μιᾶς στερεὰς φάσεις, ὡς π.χ. ὁ πάγος, τὸ θεῖον, ὁ ἄνθραξ κλπ. Αἱ διάφοροι στερεαὶ φάσεις μιᾶς οὐσίας ὀνομάζονται συνήθως *ἀλλοτροπικαὶ μορφαί*.

Συμφώνως πρὸς τὸν κανόνα τῶν φάσεων εἰς σύστημα ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ δὲν δύνανται νὰ ὑπάρξουν ἐν ἰσορροπίᾳ περισσότεραι τῶν τριῶν φάσεων. Εἰς περίπτωσιν συνυπάρξεως τριῶν φάσεων οἱ βαθμοὶ ἐλευθερίας τοῦ συστήματος μηδενίζονται καὶ ἑπομένως ἡ ἐντατικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος καθορίζεται πλήρως ἀπὸ τὰς συνθήκας συνυπάρξεως. Ἡ συνθήκη συνυπάρξεως ἐν ἰσορροπίᾳ δύο φάσεων παρέχει εἰς τὸ σύστημα ἕνα θερμοδυναμικὸν βαθμὸν ἐλευθερίας, δηλαδὴ μίαν ἀνεξάρτητον μεταβλητήν, ἡ τιμὴ τῆς ὁποίας, ὁμοῦ μὲ τὴν συνθήκην συνυπάρξεως τῶν δύο φάσεων, καθορίζει πλήρως τὰς τιμὰς τῶν ἐντατικῶν ἰδιοτήτων τοῦ συστήματος. Οὕτως ἡ θερμοκρασία τοῦ συστήματος καθορίζεται ἀπὸ τὴν πίεσιν καὶ ἀντιστρόφως. Ἐπίσης καὶ αἱ ὑπόλοιποι ἐντατικαὶ ἰδιότητες, ὡς αἱ γραμμομοριακαὶ ἰδιότητες καὶ αἱ πυκνότητες ὑπὸ γενικωτέραν ἔννοιαν (ἀνὰ μονάδα ὄγκου ἐκτατικαὶ ἰδιότητες), καθορίζονται ἐκ τῆς θερμοκρασίας ἢ τῆς πιέσεως.

Ὁ κανὼν τῶν φάσεων δὲν καθορίζει τὴν περιοχὴν πιέσεων καὶ θερμοκρασιῶν εἰς τὴν ὁποίαν τὸ σύστημα εἶναι διφασικόν. Γενικῶς τὸ πρόβλημα τοῦτο ἀντιμετωπίζεται πειραματικῶς. Εἰδικώτερον εἰς τὴν περίπτωσιν διφασικοῦ συστήματος, ἐξ ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως, εἶναι δυνατὸν ἐκ τῆς καταστατικῆς ἐξισώσεως νὰ καθορισθῇ, τουλάχιστον ποιοτικῶς, ἡ περιοχὴ πιέσεων καὶ θερμοκρασιῶν, εἰς τὴν ὁποίαν τὸ σύστημα εἶναι διφασικόν. Οὕτω, κατὰ τὰ λεχθέντα εἰς τὴν παράγραφον (9.3), ἐφαρμογὴ τῆς γεωμετρικῆς συνθήκης (9.3.9) εἰς ἑκάστην τῶν ἰσοθέρμων τῆς οἰκείας καταστατικῆς ἐξισώσεως δύναται νὰ προσδιορίσῃ τὴν περιοχήν, ἐντὸς τῆς ὁποίας ἔχομεν συνύπαρξιν ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως. Χαρακτηριστικὴ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν εἶναι ἡ ὕπαρξις μιᾶς ὁριακῆς ἰσοθέρμου, τῆς κρισίμου, ἄνω τῆς ὁποίας συνύπαρξις ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως εἶναι ἀδύνατος. Δὲν ἔχει διαπιστωθῇ ἀνάλογος κρίσιμος ἰσόθερμος διὰ τὴν συνύπαρξιν ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως. Εἶναι μᾶλλον βέβαιον ὅτι δὲν ὑφίσταται ἀνάλογος περιορισμὸς εἰς τὴν συνύπαρξιν τῶν φάσεων τούτων.

Εἰς τὸν γεωμετρικὸν χῶρον τῶν $c+1$ ἐντατικῶν συντεταγμένων καὶ ἑπομένως τῶν δύο συντεταγμένων διὰ σύστημα ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ, περιοχαὶ δύο διαστάσεων (ἐπιφάνειαι) παριστοῦν ὁμοιογενεῖς καταστάσεις, περιοχαὶ μιᾶς διαστάσεως (γραμμαὶ) παριστοῦν καταστάσεις συνυπάρξεως δύο φάσεων καὶ τέλος περιοχαὶ μηδενικῆς διαστάσεως (σημεῖα), συνύπαρξιν τριῶν φάσεων.

Ἡ διαφορικὴ ἐξίσωσις ἡ καθορίζουσα τὸν τρόπον τῆς ἐξαρτήσεως τῆς πιέσεως ἀπο τὴν θερμοκρασίαν διὰ διφασικὸν σύστημα ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ ἐν ἰσορροπίᾳ, δηλαδὴ ἡ διαφορικὴ ἐξίσωσις τῆς καμπύλης συνυπάρξεως δύο φάσεων, δύναται νὰ προκύψῃ ὡς ἀκολούθως :

Εἰς ἑτερογενὲς σύστημα, ἐκ μὴ ἀντιδρώντων συστατικῶν, πρέπει εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας νὰ πληροῦνται αἱ συνθῆκαι τῶν ἐξισώσεων (7.6.21). Ἢ ἄλλως ἐὰν θεωρήσωμεν ὡς ἐπιβεβλημένας συνθήκας τὴν ὕπαρξιν θερμικῆς καὶ ὑδροστατικῆς ἰσορροπίας, καὶ χρησιμοποιήσωμεν ὡς θεμελιώδη ἐξίσωσιν τὴν $G = G(P, T, n_1, \ldots, n_c)$, ἡ συνθήκη ἰσορροπίας διφασικοῦ συστήματος ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ ἐκφράζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$\mu^{\alpha}(P, T) = \mu^{\beta}(P, T) \tag{9.9.1}$$

ὅπου α καὶ β παριστοῦν τὰς δύο ἐν ἰσορροπίᾳ φάσεις.

Διὰ τὸ διαφορικὸν τῆς συναρτήσεως $\mu(P, T)$, λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὰς (9.5.7) καὶ (9.5.8), ἔχομεν:

$$d\mu = -\,s dT + v dP \tag{9.9.2}$$

Διὰ μεταβολὰς κατὰ μῆκος τῆς καμπύλης συνυπάρξεως τῶν δύο φάσεων ἡ (1) γράφεται :

$$d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta} \tag{9.9.3}$$

Ἡ σχέσις αὕτη, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (2), γίνεται:

$$-\,s^{\alpha}\, dT + v^{\alpha}\, dP = -\,s^{\beta}\, dT + v^{\beta}\, dP \tag{9.9.4}$$

εἴτε:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{\beta} - s^{\alpha}}{v^{\beta} - v^{\alpha}} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \tag{9.9.5}$$

Εἰσάγοντες τὴν (9.5.5) εἰς τὴν (1) λαμβάνομεν :

$$h^{\alpha} - Ts^{\alpha} = h^{\beta} - Ts^{\beta} \tag{9.9.6}$$

εἴτε:

$$\Delta s = \frac{\Delta h}{T} \tag{9.9.7}$$

Οὕτως ἡ (5) γράφεται :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \tag{9.9.8}$$

ὅπου Δs, Δh καὶ Δv ἡ διαφορὰ εἰς τὴν γραμμομοριακὴν ἐντροπίαν, γραμμομοριακὴν ἐνθαλπίαν καὶ γραμμομοριακὸν ὄγκον ἀντιστοίχως μεταξὺ τῶν φάσεων α καὶ β. Ἡ Δs ὀνομάζεται καὶ ἐντροπία μεταβάσεως ἢ μετατροπῆς γενικῶς, εἰδικώτερον δὲ ἐντροπία ἐξατμίσεως, τήξεως, ἐξαχνώσεως ἢ ἀλλοτροπικῆς μεταβάσεως, ἀναλόγως τῆς φύσεως τῶν φάσεων α καὶ β. Ἐπίσης ἡ Δh ὀνομάζεται ἐνθαλπία μεταβάσεως ἢ μετατροπῆς διαφοροποιουμένη καὶ αὕτη, ἀναλόγως τῆς φύσεως τῶν φάσεων α καὶ β, εἰς ἐνθαλπίαν ἐξατμίσεως, τήξεως κλπ. Ἡ ἐξίσωσις (8) εἶναι γνωστὴ ὡς *ἐξίσωσις Clapeyron*.

Ἡ ἐνθαλπία μετατροπῆς ὀνομάζεται συνηθέστερον καὶ θερμότης μετατροπῆς (θερμότης ἐξατμίσεως, τήξεως κλπ.). Εἰς τὴν τελευταίαν ταύτην περίπτωσιν ὑπενθυμίζομεν τὰ λεχθέντα εἰς τὴν παράγραφον (5.4) καὶ συγκεκριμένως ὅτι ἰσχύει $\Delta h = q$, ἐφ' ὅσον οὐδὲν ἄλλο ἔργον πλὴν τοῦ ἔργου ἐκτονώσεως παράγεται ὑπὸ τοῦ συστήματος, τὸ δὲ ἔργον τοῦτο, ἴσον πρὸς $P\Delta v$, ἀπαιτεῖ ὄχι μόνον αἱ δύο καταστάσεις, δηλαδὴ ἡ πρὸ καὶ ἡ μετὰ τὴν μετατροπὴν μιᾶς ποσότητος οὐσίας ἐκ τῆς φάσεως α εἰς τὴν φάσιν β, νὰ εἶναι ἰσοβαρεῖς (παρεμπιπτόντως δὲ καὶ ἰσόθερμοι) ἀλλὰ καὶ ἡ διεργασία τῆς μετατροπῆς νὰ εἶναι ἐπίσης ἰσοβαρής.

Πρὸς διευκρίνισιν τῆς ὡς ἄνω διαφορᾶς, μεταξὺ ἰσοβαρῶν ἁπλῶς καταστάσεων καὶ ἰσοβαροῦς διεργασίας μετατροπῆς, ἀναφερόμεθα εἰς τὸ ἑξῆς πείραμα: φιαλίδιον περιέχον ὑγρὸν ἐν ἰσορροπίᾳ μετὰ τῶν ἀτμῶν του εὑρίσκεται εἰς δοχεῖον κενόν, τὸ δὲ ὅλον σύστημα εἰς ἀποθήκην θερμότητος δεδομένης θερμοκρασίας. Θραύομεν τὸ φιαλίδιον, μὲ ἀποτέλεσμα μέρος τοῦ ὑγροῦ νὰ ἐξατμισθῇ (ἡ ποσότης τοῦ ὑγροῦ ὡς καὶ ὁ ὄγκος τοῦ δοχείου ἔχουν ἐπιλεγῆ οὕτως, ὥστε νὰ μὴ ἐξατμισθῇ πλήρως τὸ ὑγρόν). Αἱ δύο καταστάσεις εἶναι ἰσοβαρεῖς, δεδομένου ὅτι ἡ θερμοκρασία δὲν μετεβλήθη, ἑπομένως καὶ ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ δὲν μετεβλήθη. Ἐν τούτοις ἡ διεργασία δὲν ἐγένετο ἰσοβαρῶς. Ἡ ἐξίσωσις (5.4.6) ἐξακολουθεῖ νὰ ἰσχύῃ, ἐὰν θέσωμεν $w_x = 0$. Ἡ ἐξίσωσις ὅμως (5.4.7) δὲν ἰσχύει. Εἰς τὴν πραγματικότητα ἔργον ἐκτονώσεως δὲν παρήχθη. Ἑπομένως θέτοντες εἰς τὴν (5.4.6) $w_v = 0$ καὶ $w_x = 0$, λαμβάνομεν: $\Delta h = q + P\Delta v$. Ἡ τελευταία ἐξίσωσις δεικνύει ὅτι εἰς μὴ ἰσοβαρῆ διεργασίαν, ἔστω καὶ ἐὰν αἱ καταστάσεις εἶναι ἰσοβαρεῖς, ἡ μεταβολὴ τῆς ἐνθαλπίας εἶναι διάφορος τῆς ἀπορροφουμένης θερμότητος. Γράφοντες $q = \Delta h - P\Delta v$ καὶ συγκρίνοντες τὴν σχέσιν αὐτὴν μὲ τὴν (5.4.5) λαμβάνομεν $q = \Delta u$. Δηλαδὴ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὡς ἄνω περιγραφέντος πειράματος ἡ θερμότης ἰσοῦται μὲ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Τοῦτο ἀποδεικνύεται καὶ ἀπ' εὐθείας δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος, δηλαδὴ τῆς ἐξισώσεως $\Delta u = q - w$.

Δεδομένου ὅτι τὸ ὑγρὸν ἐξητμίσθη εἰς χῶρον κενόν, ἔργον δὲν παρήχθη καὶ ἑπομένως $\Delta u = q$.

Αἱ ἐξισώσεις (5) καὶ (8) δὲν εἶναι ἰσοδύναμοι, ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι ἡ (5) εἶναι γενικωτέρα. Ὡς ἀφετηρία διὰ τὴν παραγωγὴν αὐτῆς ἐχρησιμοποιήθη ἡ (1), ἡ ὁποία προβλέπει συνύπαρξιν ἐν ἰσορροπίᾳ τῶν φάσεων α καὶ β. Εἰς τὴν αὐτὴν ἐξίσωσιν καταλήγομεν χρησιμοποιοῦντες ἀντὶ τῆς (1) τὴν $\mu^\beta - \mu^\alpha = \text{σταθ.}$, ἡ ὁποία ἐπίσης δίδει τὴν (3) καὶ ἐξ αὐτῆς τὴν (5). Δηλαδὴ ἡ ἐξίσωσις (5) ἰσχύει ὄχι μόνον διὰ δύο φάσεις ἐν ἰσορροπίᾳ, ἀλλὰ γενικώτερον διὰ δύο φάσεις εἰς τὸ διάγραμμα P, v αἱ ὁποῖαι διατηροῦν σταθερὰν διαφορὰν χημικοῦ δυναμικοῦ. Ἡ ἐξίσωσις ὅμως (8), δοθέντος ὅτι διὰ τὴν παραγωγήν της ἐγένετο χρῆσις τῆς (6) καὶ ἑπομένως τῆς (1), ἰσχύει μόνον διὰ φάσεις ἐν ἰσορροπίᾳ

Ἡ ἐξίσωσις (8) δύναται νὰ προκύψῃ καὶ ἄνευ παρεμβολῆς τῆς (7) ὡς ἀκολούθως: διαιροῦντες ἀμφότερα τὰ μέλη τῆς (1) διὰ τῆς θερμοκρασίας ἔχομεν :

$$\frac{\mu^\alpha}{T} = \frac{\mu^\beta}{T} \qquad (9.9.9)$$

Ἑπομένως διὰ μεταβολὰς κατὰ μῆκος τῆς καμπύλης συνυπάρξεως ἰσχύει :

$$\left(\frac{\partial \frac{\mu^\alpha}{T}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \frac{\mu^\alpha}{T}}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial \frac{\mu^\beta}{T}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \frac{\mu^\beta}{T}}{\partial P}\right)_T dP \quad (9.9.10)$$

Χρησιμοποιοῦντες τὰς (9.5.9) καὶ (9.5.7) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν τὴν (10) ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$-\frac{h^\alpha}{T^2} dT + \frac{v^\alpha}{T} dP = -\frac{h^\beta}{T^2} dT + \frac{v^\beta}{T} dP \qquad (9.9.11)$$

Ἐκ τῆς τελευταίας προκύπτει καὶ πάλιν ἡ (8), δηλαδὴ ἡ ἐξίσωσις Clapeyron, ἀποτελεῖ δὲ αὕτη τὴν διαφορικὴν ἐξίσωσιν τῆς καμπύλης συνυπάρξεως μεταξὺ δύο φάσεων. Εἶναι μία ἀπολύτως γενικὴ θερμοδυναμικὴ ἐξίσωσις.

Ἡ ἐξίσωσις Clapeyron, ἐφαρμοζομένη μεταξὺ ὑγρᾶς L καὶ στερεᾶς S φάσεως, γράφεται :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h^L - h^S}{T(v^L - v^S)} = \frac{\Delta h_f}{T(v^L - v^S)} = \frac{\Delta s_f}{(v^L - v^S)} \qquad (9.9.12)$$

ὅπου Δh_f ἡ θερμότης τήξεως καὶ Δs_f ἡ ἐντροπία τήξεως. Δεδομένου ὅτι ἡ Δh_f εἶναι πάντοτε θετικὴ (ἡ ἐνθαλπία αὐξάνεται κατὰ τὴν μετάβασιν ἐκ φάσεως εὐσταθοῦς εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν εἰς φάσιν εὐσταθῆ εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν), ἡ κλίσις τῆς καμπύλης τήξεως εἶναι θετική, ἐὰν $v^L > v^S$ καὶ ἀρνητικὴ ἐὰν $v^L < v^S$. Εἰς τὰς πλείστας τῶν οὐσιῶν εἶναι θετική. Εἰς ὀλίγας περιπτώσεις, ἐκ τῶν ὁποίων σημαντικωτέρα εἶναι ἡ περίπτωσις τοῦ ὕδατος καὶ γενικῶς οὐσιῶν τῶν ὁποίων ἡ δομὴ τῆς στερεᾶς φάσεως εἶναι χαλαρά, ἡ κλίσις τῆς καμπύλης τήξεως εἶναι ἀρνητική. Οὕτω τὸ σημεῖον τήξεως τοῦ πάγου ἐλαττοῦται αὐξανομένης τῆς πιέσεως.

Ἀνάλογος εἶναι ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως (12), εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἀμφότεραι αἱ συμπεπυκνωμέναι φάσεις εἶναι στερεαὶ (ἀλλοτροπικαὶ μορφαί). Ἀρκεῖ εἰς αὐτὴν νὰ τεθῇ ἀντὶ τῆς h^L (ἢ s^L) ἡ στερεὰ φάσις ἡ εὐσταθεστέρα εἰς τὴν ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν.

Εἰς τὰς συμπεπυκνωμένας φάσεις οἱ γραμμομοριακοὶ ὄγκοι ἔχουν τιμὰς μικράς, αἱ δὲ διαφοραὶ αὐτῶν εἶναι ἔτι μικρότεραι. Ἑπομένως ἡ ἐπίδρασις τῆς πιέσεως ἐπὶ τῆς θερμοκρασίας ἰσορροπίας (θερμοκρασίας τήξεως) διφασικοῦ συστήματος εἶναι πολὺ μικρά. Οὕτω διὰ τὸ ὕδωρ, θέτοντες εἰς τὴν (12) τὰς ἀντιστοίχους τιμάς, λαμβάνομεν :

$$-\frac{dP}{dT} = \frac{22\,\mathrm{JK^{-1}\,mole^{-1}}}{(19.6 - 18.0)\mathrm{cm^3\,mole^{-1}}} = \frac{22\,\mathrm{JK^{-1}}}{1.6\,\mathrm{cm^3}} = 136\,\mathrm{atm\,K^{-1}} \qquad (9\,9.13)$$

Ἑπομένως μεταβολὴ τῆς πιέσεως κατὰ μίαν ἀτμόσφαιραν ἐπηρεάζει τὴν θερμοκρασίαν τήξεως κατὰ μερικὰ χιλιοστὰ τοῦ βαθμοῦ. Οὕτω τὸ κανονικὸν σημεῖον τήξεως (σημεῖον τήξεως ὑπὸ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαίρας) δύναται νὰ θεωρηθῇ, εἰς τὰς πλείστας τῶν περιπτώσεων, ὡς ἀνεξάρτητον τῆς πιέσεως.

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας μεταξὺ ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως ἡ (8) γράφεται :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h^G - h^L}{T(v^G - v^L)} = \frac{\Delta h_e}{T(v^G - v^L)} \qquad (9.9.14)$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις δύναται νὰ μετασχηματισθῇ ὑπὸ τὰς ἀκολούθους δύο προσεγγίσεις: πρῶτον νὰ παραλειφθῇ ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τῆς ὑγρᾶς φάσεως ἔναντι τοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου τῆς ἀερίου φάσεως καὶ δεύτερον νὰ θεωρηθῇ ἡ ἀέριος φάσις ὡς ἰδανικὸν ἀέριον. (Εἶναι οὐσιῶδες νὰ τονισθῇ ὅτι ὁ κεκορεσμένος ἀτμὸς συμπιεζόμενος ἰσοθέρμως ὑγροποιεῖται καὶ ἑπομένως δὲν δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἰδανικὸν ἀέριον. Ἀλλ' ἐφ' ὅσον ἐνδιαφερόμεθα διὰ τὴν συμπεριφορὰν τῶν ἀτμῶν κατὰ μῆκος τῆς καμπύλης συνυπάρξεως καὶ ἐφ' ὅσον ἡ πίεσις εἶναι χαμηλή, ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου εἶναι ἱκανοποιητική. Βεβαίως εἰς ὑψηλοτέρας πιέσεις δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἀκριβεστέρα καταστατικὴ ἐξίσωσις).

Ὑπὸ τὰς ὡς ἄνω δύο προϋποθέσεις δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$v^G - v^L \simeq v^G \simeq \frac{RT}{P} \tag{9.9.15}$$

Εἰσαγωγὴ τῆς (15) εἰς τὴν (14) δίδει:

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta h_e}{RT^2} \tag{9.9.16}$$

ἢ ἄλλως:

$$\frac{d\ln P}{d\,\dfrac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_e}{R} \tag{9.9.17}$$

Ἐκ τῆς τελευταίας σχέσεως προκύπτει ὅτι ἡ καμπύλη $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ ἔχει εἰς ἕκαστον σημεῖον κλίσιν ἴσην πρὸς $-\frac{\Delta h_e}{R}$. Οὕτως, ἐκ μετρήσεων τῆς τάσεως ἀτμῶν ὑγροῦ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας, δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν θερμότητα ἐξατμίσεως τοῦ ὑγροῦ.

Ἡ ἐξίσωσις (17) προσφέρει, πρὸς τούτοις, μέθοδον προσδιορισμοῦ τῆς γραμμομοριακῆς μάζης τῶν ἀτμῶν. Οὕτως ἐὰν μετρηθῇ πειραματικῶς ἡ ἀνὰ γραμμάριον θερμότης ἐξατμίσεως ἑνὸς ὑγροῦ καὶ διὰ τῆς τιμῆς αὐτῆς διαιρεθῇ ἡ ἐκ μετρήσεων τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ ὑπολογισθεῖσα γραμμομοριακὴ θερμότης ἐξατμίσεως, τὸ πηλίκον τῆς διαιρέσεως αὐτῆς ἰσοῦται προφανῶς μὲ τὴν γραμμομοριακὴν μᾶζαν.

Ἀκριβῶς ἀνάλογος εἶναι καὶ ἡ ἐπεξεργασία τῆς ἰσορροπίας μεταξὺ στερεᾶς καὶ ἀερίου φάσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐξίσωσις (16) γράφεται:

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta h_s}{RT^2} \tag{9.9.18}$$

ὅπου Δh_s ἡ θερμότης ἐξαχνώσεως τοῦ στερεοῦ.

§ 9.10. Τριπλοῦν σημεῖον. Διαγράμματα φάσεων

Διὰ τὴν περίπτωσιν συνυπάρξεως ἐν ἰσορροπίᾳ τριῶν φάσεων, ἔστω τῶν α, β καὶ γ, κατὰ τὸν κανόνα τῶν φάσεων οἱ βαθμοὶ ἐλευθερίας τοῦ συστήματος μηδενίζονται. Μὲ ἄλλας λέξεις ἡ συνθήκη τῆς συνυπάρξεως τῶν τριῶν φάσεων εἶναι ἐπαρκὴς διὰ τὸν πλήρη καθορισμὸν τῆς ἐντατικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν θὰ ἰσχύουν εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας, ἀντὶ τῆς (9.9.1), αἱ ἐξισώσεις:

$$\mu^{\alpha}(T,P) = \mu^{\beta}(T,P) = \mu^{\gamma}(T,P) \qquad (9.10.1)$$

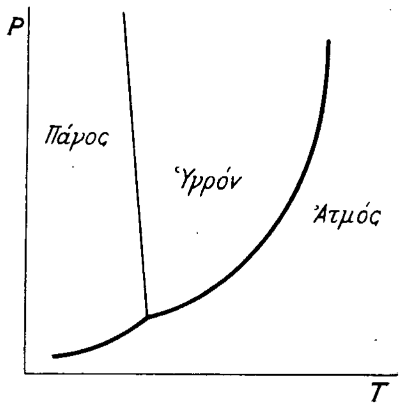
Αἱ δύο αὗται ἐξισώσεις προσδιορίζουν πλήρως τὰς τιμὰς τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πιέσεως, εἰς τὰς ὁποίας αἱ τρεῖς φάσεις δύνανται νὰ συνυπάρχουν ἐν ἰσορροπίᾳ. Εἰς διάγραμμα P, T ἡ κατάστασις τῆς συνυπάρξεως τῶν τριῶν φάσεων ἀνταποκρίνεται εἰς τὸ σημεῖον τομῆς δύο ἐκ τῶν καμπυλῶν συνυπάρξεως μεταξὺ δύο φάσεων, π. χ. μεταξὺ τῶν καμπυλῶν ἐξατμίσεως καὶ ἐξαχνώσεως ἢ τήξεως. Τὸ σημεῖον τομῆς καλεῖται *τριπλοῦν σημεῖον*.

Γενικῶς ἐὰν εἶναι γνωστὴ ἡ ἐξίσωσις $\mu = \mu(P, T)$ δι' ἑκάστην τῶν φάσεων εἰς τὰς ὁποίας εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπάρξῃ μία οὐσία, ἐφαρμογὴ τῆς (1) δι' ἑκάστην τριάδα φάσεων καθορίζει τὴν κατάστασιν τοῦ τριπλοῦ σημείου, ἐὰν βεβαίως προκύπτουν λύσεις φυσικῶς παραδεκταί, π. χ. θερμοκρασία θετικὴ καὶ πίεσις θετική, τουλάχιστον διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ μία τῶν φάσεων εἶναι ἀέριος, καθότι εἶναι ἀδιανόητος ἡ ὕπαρξις ἀερίου φάσεως ὑπὸ ἀρνητικὴν πίεσιν.

Ἐφ' ὅσον ἡ ἰσορροπία μεταξὺ τῶν φάσεων ἀποκαθίσταται εὐκόλως, ὡς εἰς τὰς περιπτώσεις εἰς τὰς ὁποίας ἡ μία τῶν φάσεων εἶναι ἀέριος ἢ ὑγρά, τὰ διαγράμματα φάσεων κατασκευάζονται πειραματικῶς, π.χ. διὰ μετρήσεως τῆς τάσεως ἀτμῶν ὑγροῦ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας.

Τριπλᾶ σημεῖα δύνανται νὰ ὑπάρξουν μεταξὺ στερεᾶς, ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως, μεταξὺ δύο στερεῶν φάσεων καὶ μιᾶς ὑγρᾶς ἢ ἀερίου, μεταξὺ τριῶν στερεῶν φάσεων, σπανιώτερον δὲ μεταξὺ δύο ὑγρῶν καὶ μιᾶς ἀερίου ἢ στερεᾶς. Ἐπίσης τριπλοῦν σημεῖον δύναται νὰ ὑπάρξῃ καὶ εἰς περιοχήν, εἰς τὴν ὁποίαν καὶ αἱ τρεῖς φάσεις εἶναι μετασταθεῖς.

Εἰς τὸ σχῆμα (1) δίδεται τὸ διάγραμμα φάσεων τοῦ ὕδατος, διὰ περιοχὴν εἰς τὴν ὁποίαν δύνανται νὰ ὑπάρξουν ὕδωρ, ἀτμὸς καὶ ἡ συνήθης μορφὴ πάγου. Ἡ κλίσις τῆς καμπύλης τήξεως τοῦ πάγου, ὡς ἤδη ἐλέχθη, εἶναι ἀρνητική. Εἶναι ἐν τούτοις ἄκρως ἀπίθανον ὅτι αὕτη θὰ ἐξακολουθήσῃ παραμένουσα ἀρνητική, δεδομένου ὅτι τελικῶς ἡ καμπύλη τήξεως θὰ ἔτεμνε τὸν ἄξονα τῶν P, ὁπότε εἰς ὑψηλὰς πιέσεις ἡ ὑγρὰ φάσις θὰ ἦτο ἡ σταθερωτέρα δι' ὁσονδήποτε χαμηλὰς θερμοκρασίας. Εἰς τὴν πραγματικότητα ὑπὸ πίεσιν 2115 kg/cm^2 σχηματίζεται μία ἄλλη μορφὴ πάγου ἔχουσα καμπύλην τήξεως μὲ κλίσιν θετικήν. Πειραματικῶς ἔχει διαπιστωθῆ ἡ ὕπαρξις πέντε καὶ πιθανῶς ἓξ μορφῶν πάγου, ἐκ τῶν



Σχ. 9.10.1. Διάγραμμα φάσεων ὕδατος.

ὁποίων μερικαὶ μόνον δύνανται νὰ ὑπάρξουν ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς τὴν ὑγρὰν φάσιν.

Εἰς τὸ σχῆμα (2) δίδεται τὸ διάγραμμα τῶν φάσεων τοῦ θείου, μὲ τρία εὐσταθῆ τριπλᾶ σημεῖα, T_1, T_2, T_3 καὶ ἓν μετασταθές, T_4.

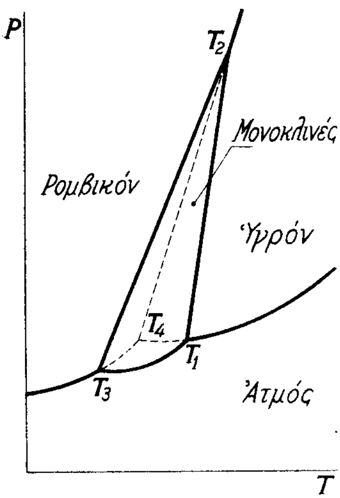
Εἰδικώτερον ταῦτα παριστοῦν:

T_1: ἰσορροπίαν μεταξὺ μονοκλινοῦς, ὑγροῦ καὶ ἀτμοῦ.

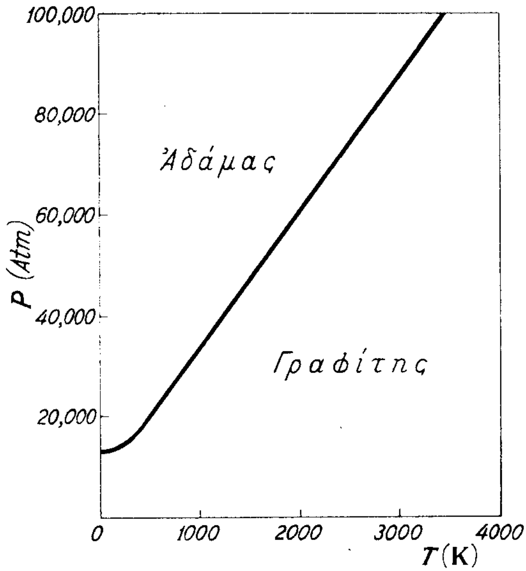
T_2: ἰσορροπίαν μεταξὺ ρομβικοῦ, μονοκλινοῦς καὶ ὑγροῦ.

T_3: ἰσορροπίαν μεταξὺ ρομβικοῦ, μονοκλινοῦς καὶ ἀτμοῦ.

T_4: ἰσορροπίαν μεταξὺ ρομβικοῦ, ὑγροῦ καὶ ἀτμοῦ. Εἰς τοῦτο καὶ αἱ τρεῖς φάσεις εἶναι μετασταθεῖς. Εἰς τὴν κατάστασιν αὐτὴν ἡ εὐσταθὴς φάσις εἶναι τὸ μονοκλινὲς θεῖον.



Σχῆμα 9.10.2.
Διάγραμμα φάσεων θείου



Σχῆμα 9.10.3.
Διάγραμμα φάσεων ἄνθρακος.

Εἰς τὸ σχῆμα (3) δίδεται τὸ διάγραμμα φάσεων τοῦ ἄνθρακος, εἰς περιοχὴν εἰς τὴν ὁποίαν συνυπάρχουν αἱ ἀλλοτροπικαὶ μορφαὶ τοῦ γραφίτου καὶ τοῦ ἀδάμαντος. Διὰ δεδομένην θερμοκρασίαν ὁ ἀδάμας ἀποτελεῖ τὴν εὐσταθεστέραν μορφὴν εἰς ὑψηλὰς πιέσεις. Ἐν τούτοις ὁ ἀδάμας δύναται νὰ ὑπάρξῃ καὶ εἰς χαμηλὰς πιέσεις ὡς μετασταθὴς μορφή, ἰδιαιτέρως δὲ εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας δύναται νὰ παραμείνῃ πρακτικῶς ἀναλλοίωτος. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὸν γραφίτην. Δύναται δηλαδὴ νὰ αὐξηθῇ ἡ πίεσις ἐπὶ τοῦ γραφίτου, οὕτως ὥστε διὰ δεδομένην θερμοκρασίαν νὰ ἀντιστοιχῇ αὕτη εἰς περιοχὴν εἰς τὴν ὁποίαν ὁ ἀδάμας ἀποτελεῖ τὴν εὐσταθῆ μορφήν, χωρὶς ἐν τούτοις νὰ διαπιστωθῆ μετρήσιμος ταχύτης μετατροπῆς.

Ἀνεξαρτήτως ὅμως τῆς δυνατότητος ἢ μὴ κατασκευῆς, πειραματικῶς, τῆς καμπύλης συνυπάρξεως γραφίτου καὶ ἀδάμαντος, αὕτη δύναται νὰ προκύψη ἐκ θερμικῶν δεδομένων καὶ καταστατικῶν ἐξισώσεων ἀναφερομένων εἰς τὰς δύο μορφάς.

Οὕτω, κατ' ἀρχήν, ἐὰν ἡ ἐξίσωσις (9.7.9) ἐφαρμοσθῆ διὰ τὸν γραφίτην ἀφ' ἑνὸς καὶ διὰ τὸν ἀδάμαντα ἀφ' ἑτέρου, αἱ δὲ ἐξισώσεις αὗται εἰσαχθοῦν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (9.9.1), προκύπτει ἡ ζητουμένη ἐξίσωσις τῆς κυμπύλης συνυπάρξεως.

Ἁπλούστερον εἶναι νὰ χρησιμοποιηθῆ ἀντὶ τῆς (9.7.9) ἡ (9.7.10). Λόγῳ ὅμως τῶν λίαν ὑψηλῶν πιέσεων (μέχρις 100000 atm), εἰς τὰς ὁποίας θὰ χρησιμοποιηθῆ αὕτη, πρέπει κατὰ τὴν παραγωγήν της νὰ χρησιμοποιηθῆ καταστατικὴ ἐξίσωσις προερχομένη μὲν ἐκ τῆς (9.7.2), ἀλλὰ περιέχουσα κατὰ τὴν εἰς σειρὰν ἀνάπτυξιν ἕνα τουλάχιστον ἐπὶ πλέον ὅρον. Τελικῶς ἡ προκύπτουσα ἐξίσωσις τῆς καμπύλης συνύπαρξεως εἶναι :

$$\Delta\mu(P,T) = \Delta\mu^{+}(0,T) + \int_{0}^{P} \Delta v(0,T)(1 + AP' + BP'^{2})\partial P' = 0 \qquad (9.10.2)$$

ὅπου A καὶ B σταθεραί.

Ἡ $\Delta\mu^{+}(0,T)$ θὰ ὑπολογισθῆ ἐκ τῆς ἐξισώσεως :

$$\Delta\mu^{+}(0,T) = \Delta h^{+}(0,T) - T\Delta s^{+}(0,T) \qquad (9.10.3)$$

Ἡ $\Delta h^{+}(0,T)$ εἴς τινα θερμοκρασίαν θὰ προσδιορισθῆ ἐκ τῆς διαφορᾶς τῶν θερμοτήτων καύσεως ἀδάμαντος καὶ γραφίτου. Ἐξ αὐτῆς δὲ καὶ ἐκ μετρήσεων τῶν γραμμομοριακῶν θερμοχωρητικοτήτων τοῦ γραφίτου καὶ τοῦ ἀδάμαντος, εἰς τὴν ἐνδιαφέρουσαν περιοχὴν θερμοκρασιῶν, δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ἡ $\Delta h(0,T)$ εἰς οἱανδήποτε θερμοκρασίαν.

Ὁμοίως ἡ $\Delta s^{+}(0,T)$ θὰ ὑπολογισθῆ ἐκ τῶν θερμοχωρητικοτήτων καὶ μὲ ἐφαρμογὴν τοῦ τρίτου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς, δηλαδὴ διὰ χρησιμοποιήσεως τῆς συνθήκης $s(T=0)_{\alpha\delta} = s(T=0)_{\gamma\varrho} = 0$.

Κατὰ τὸν ἐκτεθέντα τρόπον θὰ ὑπολογισθῆ ἡ $\Delta\mu^{+}(0,T)$ διὰ μίαν σειρὰν θερμοκρασιῶν. Ἑκάστη τῶν τιμῶν τούτων θὰ εἰσαχθῆ εἰς τὴν ἐξίσωσιν (2) καὶ θὰ προσδιορισθῆ ἡ ἀντιστοιχοῦσα πίεσις. Αἱ τιμαὶ $\Delta v(0,T)$ προσδιορίζονται εἰς τὰς ἀντιστοίχους θερμοκρασίας ἐκ μετρήσεων δι' ἀκτίνων X καὶ ἐκ μετρήσεων τῶν συντελεστῶν διαστολῆς. Εἰς τὸν Πίνακα (1) ἀναγράφονται αἱ τιμαὶ τῶν κατὰ τὸν περιγραφέντα τρόπον προσδιορισθέντων σημείων τῆς καμπύλης συνυπάρξεως γραφίτου καὶ ἀδάμαντος.

Πίναξ 9.10.1. Πειραματικῶς ὑπολογισθεῖσαι τιμαὶ σημείων τῆς καμπύλης συνυπάρξεως γραφίτου - ἀδάμαντος.

T / K	0	298.16	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
P / 10^3atm	13.5	16.15	18.25	20.5	23	26	28.5	31.5	34	37	39.5

Ἡ ἐξίσωσις τῆς καμπύλης τοῦ σχήματος (3) διὰ θερμοκρασίας μεγαλυτέρας τῶν 1200 K, βάσει τῶν τιμῶν τοῦ Πίνακος (1), εἶναι $P=7000+27T$ ἐὰν ἡ πίεσις μετρηθῇ εἰς ἀτμοσφαίρας.

Ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ σχήματος (3), εἰς ἐπαρκῶς ὑψηλὰς πιέσεις ὁ ἀδάμας εἶναι ἡ εὐσταθεστέρα μορφή. Ἐν τούτοις γραφίτης φερόμενος εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν δὲν μετατρέπεται εἰς ἀδάμαντα, τουλάχιστον μὲ αἰσθητὴν ταχύτητα, ἰδιαιτέρως δὲ εἰς σχετικῶς χαμηλὰς θερμοκρασίας. Ὁ Bridgman (1947) ὑπέβαλε τὸν γραφίτην εἰς πιέσεις τῆς τάξεως τῶν 400000 ἀτμοσφαιρῶν εἰς θερμοκρασίαν δωματίου καὶ τῆς τάξεως τῶν 30000 ἀτμοσφαιρῶν εἰς θερμοκρασίας μέχρι 3000 K. Εἰς οὐδεμίαν τῶν περιπτώσεων ἐπέτυχε τὴν μετατροπὴν γραφίτου εἰς ἀδάμαντα. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν ἡ χρονικὴ διάρκεια δὲν ὑπερέβαινε τὰ ὀλίγα δευτερόλεπτα. Ἡ μετατροπὴ ἀπαιτεῖ τὴν σύγχρονον ἐπιβολὴν ὑψηλῶν πιέσεων καὶ ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν διὰ σημαντικὴν χρονικὴν διάρκειαν. Βελτίωσις εἰς τὴν τεχνικὴν τῆς κατασκευῆς δοχείων ἀνθεκτικῶν εἰς ὑψηλὰς πιέσεις καὶ θερμοκρασίας κατέστησε δυνατὴν τὴν κατασκευὴν ἀδάμαντος ἐκ γραφίτου. Οὕτω τὸ 1955 ὁ Bundy καὶ οἱ συνεργάται του, ὑποβαλόντες γραφίτην εἰς πίεσιν 100000 ἀτμοσφαιρῶν καὶ θερμοκρασίαν 2300 K ἐπὶ μερικὰς ὥρας, ἐπέτυχον τὴν παρασκευὴν μικρῶν ἀδαμάντων.

§ 9.11. Ἰσορροπία μεταξὺ δύο φάσεων ὑπὸ διάφορον πίεσιν

Εἰς τὴν παράγραφον (9.9) ἐξητάσθη ἡ περίπτωσις συνυπάρξεως δύο φάσεων ὑπὸ συνθήκας πλήρους ἰσορροπίας (θερμικῆς, ὑδροστατικῆς καὶ διαχύσεως). Ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ περίπτωσις κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ δύο φάσεις εὑρίσκονται ὑπὸ συνθήκας μερικῆς ἰσορροπίας. Συγκεκριμένως ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις $\mu^\alpha = \mu^\beta$ διὰ $T^\alpha = T^\beta$, ἀλλὰ $P^\alpha \neq P^\beta$.

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτήν, ἀντὶ τῆς (9.9.1), ἔχομεν:

$$\mu^\alpha (T, P^\alpha) = \mu^\beta (T, P^\beta) \tag{9.11.1}$$

καὶ ἑπομένως, ἀντὶ τῆς (9.9.4), τὴν ἐξίσωσιν:

$$-s^\alpha\, dT + v^\alpha\, dP^\alpha = -s^\beta\, dT + v^\beta\, dP^\beta \tag{9.11.2}$$

ἢ
$$v^{\beta}\,dP^{\beta} - v^{\alpha}\,dP^{\alpha} = (s^{\beta} - s^{\alpha})dT = \Delta s dT \tag{9.11.3}$$

Ἰσχύει ὅμως ἡ ἐξίσωσις (9.9.6), καθότι αὕτη ἔχει ὡς προϋπόθεσιν τὴν (1) ὡς καὶ ἰσότητα θερμοκρασιῶν, συνθήκας ἰσχυούσας καὶ ἐνταῦθα. Ἑπομένως ἡ (3), μὲ χρῆσιν τῆς (9.9.7), γράφεται :

$$v^{\beta}\,dP^{\beta} - v^{\alpha}\,dP^{\alpha} = \frac{\Delta h}{T}\,dT \tag{9.11.4}$$

Ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4), τὸ διφασικὸν τοῦτο σύστημα ἔχει δύο ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς (δύο βαθμοὺς ἐλευθερίας).

Ἡ πλέον ἐνδιαφέρουσα ἐφαρμογὴ τῆς (4) εἶναι ἐκείνη, κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ εἰς μερικὴν ἰσορροπίαν συνυπάρχουσαι φάσεις εἶναι ἡ ὑγρὰ καὶ ἡ ἀέριος. Συμβολίζοντες τὴν ὑγρὰν διὰ τοῦ L καὶ τὴν ἀέριον διὰ τοῦ G, γράφομεν:

$$v^{G}\,dP^{G} - v^{L}\,dP^{L} = \frac{\Delta h_e}{T}\,dT \tag{9.11.5}$$

ὅπου Δh_e ἡ θερμότης ἐξατμίσεως.

Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ σύστημα τηρεῖται ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἡ (5) γράφεται:

$$\left(\frac{\partial P^{G}}{\partial P^{L}}\right)_T = \frac{v^{L}}{v^{G}} \tag{9.11.6}$$

Θεωροῦντες τὴν ἀέριον φάσιν ὡς ἰδανικὴν καὶ συνεπῶς γράφοντες εἰς τὴν (6), ἀντὶ τοῦ v^G τὸ ἴσον του $\frac{RT}{P^G}$, ἔχομεν:

$$\left(\frac{\partial \ln P^{G}}{\partial P^{L}}\right)_T = \frac{v^{L}}{RT} \tag{9.11.7}$$

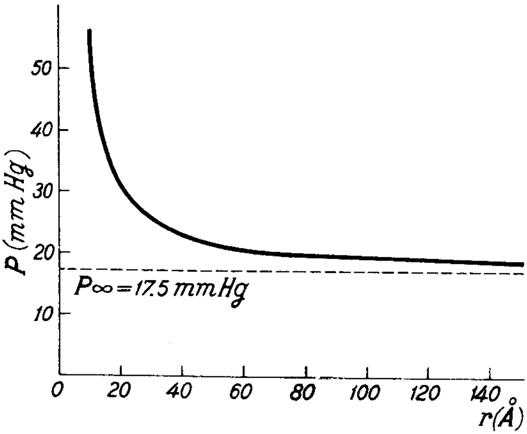
Ἡ τελευταία ἐξίσωσις δίδει τὴν ἐξάρτησιν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ ἀπὸ τὴν ἐπὶ τῆς ὑγρᾶς φάσεως ἀσκουμένην πίεσιν.

Ἐὰν ἀντὶ τῆς θερμοκρασίας τηρηθῆ σταθερὰ ἡ ἐπὶ τῆς ὑγρᾶς φάσεως ἀσκουμένη πίεσις P^L, λαμβάνομεν ἐκ τῆς (5) τὴν ἐξίσωσιν :

$$\left(\frac{\partial \ln P^{G}}{\partial T}\right)_{P^L} = \frac{\Delta h_e}{RT^2} \tag{9.11.8}$$

θεωρουμένης τῆς ἀερίου φάσεως ὡς ἰδανικῆς. Ἡ τελευταία ἐξίσωσις εἶναι ὁμοία πρὸς τὴν (9.9.16). Δέον νὰ σημειωθῆ ὅτι εἰς τὴν (8) δὲν παρέστη ἀνάγκη παραμελήσεως τοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου τῆς ὑγρᾶς φάσεως ἔναντι τοῦ ἀντιστοίχου τῆς ἀερίου.

Ἡ ἄμεσος πειραματικὴ ἐπαλήθευσις τῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων ἀπαιτεῖ τὸν χωρισμὸν τῆς ὑγρᾶς ἀπὸ τὴν ἀέριον φάσιν δι' ἡμιπερατοῦ διαχωρίσματος ἐπιτρέποντος τὴν δίοδον τοῦ ἀτμοῦ μόνον. Ἡ κατασκευὴ ἑνὸς τοιούτου διαχωρίσματος, ἂν καὶ θεωρητικῶς μὴ ἀποκλειομένη, εἶναι δυσχερής.



Σχῆμα 9.11.1. Τάσις ἀτμῶν σταγόνος ὕδατος συναρτήσει τῆς ἀκτῖνος αὐτῆς εἰς 20° C.

Μίαν περίπτωσιν ἐφαρμογῆς τῆς (6) ἢ (7) δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν ἐὰν εἰς δοχεῖον, εἰς τὸ ὁποῖον συνυπάρχουν αἱ δύο φάσεις, εἰσαχθῇ ἀδρανὲς ἀέριον πρακτικῶς ἀδιάλυτον εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, χρησιμεῦον ἁπλῶς διὰ τὴν ἄσκησιν πιέσεως ἐπὶ τῆς φάσεως αὐτῆς. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ P_G θὰ θεωρηθῇ ὡς ἡ μερικὴ πίεσις τῶν ἀτμῶν τῆς οὐσίας εἰς τὴν ἀέριον φάσιν.

Μία ἄλλη ἐνδιαφέρουσα ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως (7) εἶναι ὁ ὑπολογισμὸς τῆς τάσεως ἀτμῶν σταγόνων ὑγροῦ. Ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν σταγόνα σφαιρικήν, ἡ συνθήκη μηχανικῆς ἰσορροπίας ἀπαιτεῖ ὅπως:

$$\Delta P = P^L - P^G = \frac{2\gamma}{r} \tag{9.11.9}$$

ὅπου γ ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις τοῦ ὑγροῦ, r ἡ ἀκτὶς τῆς σταγόνος, P^L ἡ εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς ὑγρᾶς φάσεως πίεσις καὶ P^G ἡ τάσις ἀτμῶν αὐτῆς.
Δι' ὁλοκληρώσεως τῆς (7) λαμβάνομεν:

$$\int_{P^G_\infty}^{P^G_r} d\ln P^G = \int_{P^L_\infty}^{P^L_\infty + \frac{2\gamma}{r}} \frac{v^L}{RT}\, dP^L \tag{9.11.10}$$

ὅπου $P^G_\infty = P^L_\infty$ ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ ὑπεράνω ἐπιπέδου ἐπιφανείας ($r = \infty$) καὶ P^G_r, ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν σταγόνος ἀκτῖνος r. Θεωροῦντες τὸν γραμμομοριακὸν ὄγκον τοῦ ὑγροῦ v^L σταθερόν, ἔχομεν ἐκ τῆς (10):

$$\ln \frac{P_r^G}{P_\infty^G} = \frac{v^L}{RT} \frac{2\gamma}{r} \tag{9.11.11}$$

εἴτε :

$$P_r^G = P_\infty^G \exp\left(\frac{v^L}{RT} \frac{2\gamma}{r}\right) \tag{9.11.12}$$

Ἡ καμπύλη τοῦ σχήματος (1) ἔχει κατασκευασθῆ βάσει τῆς ἐξισώσεως (12) διὰ τὴν περίπτωσιν σταγόνος ὕδατος θερμοκρασίας 20°C. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (12) δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ἡ κρίσιμος ἀκτὶς r_c σταγόνος δυναμένης νὰ συνυπάρξῃ μὲ ὑπέρκορον ἀτμόν. Σταγὼν μὲ ἀκτῖνα μικροτέραν τῆς r_c τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς δεδομένην τιμὴν πιέσεως ὑπερκόρων ἀτμῶν, ὡς ἔχουσα τάσιν ἀτμῶν μεγαλυτέραν τῆς πιέσεως τῶν ὑπερκόρων ἀτμῶν, προφανῶς θὰ ἐξατμισθῆ. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν χωρὶς πυρῆνας συμπυκνώσεως δὲν εἶναι δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς σταγόνων καὶ ἑπομένως δὲν εἶναι δυνατὴ ὑγροποίησις ἑνὸς ἀερίου, ἔστω καὶ ἐὰν διὰ δεδομένην θερμοκρασίαν ἡ πίεσις αὐτοῦ ἔχει ὑπερβῆ τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ. Παρουσίᾳ ὅμως λεπτοτάτης κόνεως δημιουργοῦνται πέριξ τῶν σωματιδίων τῆς κόνεως σταγόνες ὑπὸ τάσιν ἀτμῶν P_r, ὅπου r ἡ ἀκτὶς τῆς κόνεως, μικροτέραν τῆς πιέσεως τοῦ ὑπερκόρου ἀτμοῦ.

§ 9.12. Θερμοχωρητικότητες δύο ἐν ἰσορροπίᾳ φάσεων

Θεωρήσωμεν δύο φάσεις συστήματος ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ εἰς ἀμοιβαίαν ἰσορροπίαν. Ἄς ἀπομονώσωμεν ποσότητα ἐξ ἑκάστης φάσεως ἴσην πρὸς τὴν μονάδα, π.χ. ἓν γραμμομόριον, καὶ ἂς μεταβάλωμεν τὴν θερμοκρασίαν, προσαρμόζοντες συγχρόνως τὴν ἐπ᾽ αὐτῶν ἀσκουμένην πίεσιν εἰς τιμὰς ἀνταποκρινομένας εἰς τὴν καμπύλην συνυπάρξεως τῶν δύο φάσεων δι᾽ἑκάστην θερμοκρασίαν. Μὲ ἄλλας λέξεις κατὰ τὴν διεργασίαν αὐτὴν αἱ διαδοχικαὶ καταστάσεις, διὰ τῶν ὁποίων θὰ διέρχεται ἑκάστη τῶν φάσεων, θὰ κεῖνται ἐπὶ τῆς καμπύλης συνυπάρξεως.

Τὸ ἀπορροφούμενον ποσὸν θερμότητος, κατὰ μίαν ἀπειροστὴν αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας dT, θὰ εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὴν αὔξησιν ταύτην. Δυνάμεθα ἑπομένως δι᾽ ἑκάστην τῶν φάσεων νὰ γράψωμεν :

$$dq = c_{\iota\sigma}\, dT \tag{9.12.1}$$

ὅπου $c_{\iota\sigma}$ ἡ γραμμομοριακὴ θερμοχωρητικότης τῆς φάσεως κατὰ μῆκος τῆς καμπύλης συνυπάρξεως. Δεδομένου ὅτι ἡ διεργασία ἐγένετο κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν, εἰσάγοντες εἰς τὴν (1) τὴν ἐξίσωσιν (5.6.13) :

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{\iota\sigma}=\frac{c_{\iota\sigma}}{T} \tag{9.12.2}$$

᾿Αλλά:
$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{\iota\sigma}=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{P}+\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_{T}\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\iota\sigma} \tag{9.12.3}$$

᾿Εκ τῶν (2) καὶ (3) καὶ μὲ χρησιμοποίησιν τῶν (5.5.8) καὶ (5.6.14) λαμβάνομεν:

$$c_{\iota\sigma}=c_P-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\iota\sigma}=c_P-T\alpha v\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\iota\sigma} \tag{9.12.4}$$

Τέλος εἰσάγοντες τὴν (9.9.8) εἰς τὴν (4) ἔχομεν:

$$c_{\iota\sigma}=c_P-\frac{\alpha v\,\Delta h}{\Delta v} \tag{9.12.5}$$

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι ἡ ἐξίσωσις (5) εἶναι γενική, ἰσχύουσα δι' οἱανδήποτε φάσιν εἰς ἰσορροπίαν πρὸς ἑτέραν. Τὰ μεγέθη ὅμως Δh καὶ Δv διαφοροποιοῦνται ἀναλόγως τοῦ ζεύγους τῶν φάσεων. ᾿Εὰν π.χ. ἡ ἐξίσωσις (5) ἀναφέρεται εἰς τὴν φάσιν α ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς φάσιν β, τότε $\Delta h = h^\beta - h^\alpha$ καὶ $\Delta v = v^\beta - v^\alpha$. ᾿Εὰν ὅμως ἀναφέρεται εἰς τὴν φάσιν α ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς φάσιν γ, ἔχομεν $\Delta h = h^\gamma - h^\alpha$ καὶ $\Delta v = v^\gamma - v^\alpha$. Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις τὰ α (συντελεστὴς διαστολῆς) καὶ v ἀναφέρονται εἰς τὴν φάσιν α.

᾿Ενδιαφέρουσα εἶναι ἡ περίπτωσις κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ ἐν ἰσορροπίᾳ φάσεις εἶναι ἡ ἀέριος καὶ ἡ ὑγρά.

Δι' ἑκάστην τῶν φάσεων τούτων ἡ (5) γράφεται:

$$c_{\iota\sigma}=c_P-\frac{\alpha\,\Delta h_e\,Pv}{RT} \tag{9.12.6}$$

ἐὰν παραμεληθῇ ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τῆς ὑγρᾶς φάσεως ὡς ἀμελητέος ἔναντι τοῦ ἀντιστοίχου τῆς ἀερίου, ἀντικατασταθῇ δὲ ὁ τελευταῖος διὰ τοῦ $\frac{RT}{P}$, θεωρουμένης τῆς ἀερίου φάσεως ὡς ἰδανικῆς. Εἰς τὴν ἐξίσωσιν (6) Δh_e εἶναι ἡ θερμότης ἐξατμίσεως καὶ α καὶ v ὁ συντελεστὴς διαστολῆς καὶ ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τῆς φάσεως (ὑγρᾶς ἢ ἀερίου) εἰς τὴν ὁποίαν ἀναφέρεται ἡ ἐξίσωσις.

᾿Εὰν ἡ (6) ἀναφέρεται εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, δεδομένου ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν $\alpha = 1/T$ καὶ $Pv = RT$ (ἡ ἀέριος φάσις ἐθεωρήθη ὡς ἰδανική), δύναται αὕτη νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$c^G_{\iota\sigma} = c^G_P - \frac{\Delta h_e}{T} = c^G_P - \Delta s_e \tag{9.12.7}$$

Οἱ ὅροι τοῦ δεξιοῦ μέλους τῆς ἐξισώσεως (7) εἶναι τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους. Δυνατὸν μάλιστα ὁ δεύτερος ὅρος νὰ εἶναι μεγαλύτερος τοῦ πρώτου. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ $c^G_{\iota\sigma}$ ἔχει ἀρνητικὴν τιμήν. Οὕτω διὰ τοὺς ἀτμοὺς ὕδατος εἰς τὸ κανονικὸν σημεῖον ζέσεως αὐτοῦ ἔχομεν:

$$c^G_{\iota\sigma} = 34\,\mathrm{JK^{-1}\,mole^{-1}} - \frac{40600}{373}\,\mathrm{JK^{-1}\,mole^{-1}} = -\,75\,\mathrm{JK^{-1}\,mole^{-1}}$$

Ἐὰν ἡ ἐξίσωσις (6) ἀναφέρεται εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, ὁ δεύτερος ὅρος τοῦ δεξιοῦ μέλους τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς εἶναι ἀμελητέος ἔναντι τοῦ πρώτου, δεδομένου ὅτι ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ ὑγροῦ εἶναι κατὰ χιλίας τοὐλάχιστον φορὰς μικρότερος τοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου. Ὑπὸ τὰς προϋποθέσεις αὐτὰς ἡ ἐξίσωσις (6), δι' ὑγρὰν φάσιν εἰς ἰσορροπίαν πρὸς ἀέριον, δύναται νὰ γραφῇ:

$$c^L_{\iota\sigma} \simeq c^L_P \tag{9.12.8}$$

Αἱ ἐξισώσεις (7) καὶ (8) ἰσχύουν προφανῶς καὶ διὰ τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας ἀερίου καὶ στερεᾶς φάσεως. Βεβαίως εἰς τὴν ἐξίσωσιν (7) θὰ γραφῇ ἡ θερμότης ἐξαχνώσεως Δh_s ἀντὶ τῆς Δh_e.

Εἰς τὴν δυνατότητα τῆς $c^G_{\iota\sigma}$ νὰ λαμβάνῃ θετικὰς ἢ ἀρνητικὰς τιμάς, ὀφείλεται τὸ γεγονὸς ὅτι κεκορεσμένος ἀτμὸς καθίσταται ὑπέρκορος δι' ἀδιαβατικῆς συμπιέσεως εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν καὶ δι' ἀδιαβατικῆς ἐκτονώσεως εἰς τὴν δευτέραν. Πρὸς ἀπόδειξιν τούτου γράφομεν τὴν (4) ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{c^G_P - c^G_{\iota\sigma}}{v^G} \tag{9.12.9}$$

θεωροῦντες τὴν ἀέριον φάσιν ὡς ἰδανικὴν καὶ ἑπομένως γράφοντες $\alpha = 1/T$. Πρὸς τούτοις ἔχομεν:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = -\frac{\left(\dfrac{\partial s}{\partial T}\right)_P}{\left(\dfrac{\partial s}{\partial P}\right)_T} = \frac{c^G_P}{T\left(\dfrac{\partial v^G}{\partial T}\right)_P} = \frac{c^G_P}{v^G} \tag{9.12.10}$$

χρησιμοποιοῦντες τὰς (5.5.8) καὶ (5.6.11).

Διὰ κατάστασιν τῆς ἀερίου φάσεως κειμένην ἐπὶ τῆς καμπύλης ἐξατμίσεως ἔχομεν ἐκ τῶν (9) καὶ (10):

$$\frac{dP}{dT} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s = -\frac{c^G_{\iota\sigma}}{v^G} \qquad (9.12.11)$$

Διὰ $c^G_{\iota\sigma} < 0$ ἔχομεν:

$$\frac{dP}{dT} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s > 0 \qquad (9.12.12)$$

Δεδομένου ὅτι τόσον ὁ συντελεστὴς $\frac{dP}{dT}$ ὅσον καὶ ὁ $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s$ (ὡς προκύπτει ἀμέσως ἐκ τῆς 10) εἶναι θετικοί, συμπεραίνομεν ἐκ τῆς (12) ὅτι δι' ἀδιαβατικῆς ἐκτονώσεως κεκορεσμένου ἀτμοῦ ἐπιτυγχάνονται καταστάσεις ἀντιστοιχοῦσαι εἰς περιοχὴν εἰς τὴν ὁποίαν ἡ εὐσταθὴς φάσις εἶναι ὑγρά, καὶ ἑπομένως καταστάσεις μετασταθεῖς ὑπερκόρων ἀτμῶν. Ἀντιθέτως, διὰ $c^G_{\iota\sigma} > 0$, ἔχομεν:

$$\frac{dP}{dT} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s < 0 \qquad (9.12.13)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν μόνον ἀδιαβατικὴ συμπίεσις δύναται νὰ καταστήσῃ τὸν κεκορεσμένον ἀτμὸν ὑπέρκορον. Ἡ θερμοχωρητικότης τῶν κεκορεσμένων ἀτμῶν ὕδατος, ὡς ἐλέχθη, εἶναι ἀρνητική. Ἑπομένως ἀτμοὶ ὕδατος δύνανται νὰ καταστοῦν ὑπέρκοροι δι' ἀδιαβατικῆς ἐκτονώσεως, ὡς τοῦτο συμβαίνει εἰς τὸν θάλαμον ἰοντισμοῦ Wilson. Εἰς τὰς περιπτώσεις, εἰς τὰς ὁποίας ἡ $c^G_{\iota\sigma}$ εἶναι ἀρνητική, ἡ ἐντροπία τῶν κεκορεσμένων ἀτμῶν, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς (2), ἐλαττοῦται αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας.

§ 9.13. Ἐξάρτησις τῶν θερμοτήτων ἐξατμίσεως καὶ τήξεως ἐκ τῆς θερμοκρασίας

Διὰ δύο ἐν ἰσορροπίᾳ φάσεις, α καὶ β, ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις (9.9.7):

$$\frac{\Delta h}{T} = \Delta s \qquad (9.13.1)$$

Διαφορίζοντες αὐτὴν ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν καὶ θεωροῦντες τὴν πίεσιν μεταβαλλομένην, εἰς τρόπον ὥστε νὰ διατηρῆται ἡ ἰσορροπία μεταξὺ τῶν φάσεων (δηλαδὴ κατὰ μῆκος τῆς καμπύλης συνυπάρξεως), ἔχομεν:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta h}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{T}\,\frac{d\,\Delta h}{dT} - \frac{\Delta h}{T^2} = \frac{d\Delta s}{dT} = \Delta\,\frac{ds}{dT} \qquad (9.13.2)$$

Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (9.12.2) δι' ἑκάστην τῶν φάσεων, ἡ (2) γράφεται:

$$\frac{d\Delta h}{dT} = \Delta c_{\iota\sigma} + \frac{\Delta h}{T} \qquad (9.13.3)$$

Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ δύο ἐν ἰσορροπίᾳ φάσεις εἶναι ἡ ἀέριος καὶ ἡ ὑγρά, ἡ (3) γράφεται:

$$\frac{d\,\Delta h_e}{dT} = c^G_{\iota\sigma} - c^L_{\iota\sigma} + \frac{\Delta h_e}{T} \qquad (9.13.4)$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν τελευταίαν ἐξίσωσιν τὰς (9.12.7) καὶ (9.12.8) λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν:

$$\frac{d\Delta h_e}{dT} = c^G_P - c^L_P = \Delta c_P \qquad (9.13.5)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἰσχύει ὑπὸ τοὺς περιορισμοὺς ἰσχύος τῶν ἐξισώσεων (9.12.7) καὶ (9.12.8), ὡς οὗτοι ἐξετέθησαν εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον.

Ἀνάλογος ἀκριβῶς ἐξίσωσις δύναται νὰ προκύψῃ διὰ τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας μεταξὺ ἀερίου καὶ στερεᾶς φάσεως. Αὕτη γράφεται:

$$\frac{d\Delta h_s}{dT} = c^G_P - c^S_P = \Delta c_P \qquad (9.13.6)$$

ὅπου Δh_s ἡ θερμότης ἐξαχνώσεως καὶ c^S_P ἡ γραμμομοριακὴ θερμοχωρητικότης τῆς στερεᾶς φάσεως. Ἡ ἐξίσωσις (6) ὑπόκειται εἰς τοὺς αὐτοὺς περιορισμοὺς μὲ τὴν ἐξίσωσιν (5).

Εἶναι σκόπιμον νὰ τονισθῇ ὅτι ὁ συντελεστὴς $\frac{dh^\alpha}{dT}$, ὁ ἐκφράζων τὴν μεταβολὴν τῆς ἐνθαλπίας μιᾶς φάσεως α κατὰ μῆκος τῆς γραμμῆς συνυπάρξεως πρὸς φάσιν β, δὲν ἐκφράζει τὴν θερμοχωρητικότητα τῆς φάσεως αὐτῆς κατὰ μῆκος τοῦ συγκεκριμένου τούτου δρόμου. Ἡ παράγωγος τῆς h ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν μόνον κατὰ μῆκος τοῦ ἰσοβαροῦς δρόμου, δηλαδὴ ἡ παράγωγος $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$, ἰσοῦται πρὸς τὴν θερμοχωρητικότητα $\left(\frac{dq}{dT}\right)_P$. Ἀντιθέτως ἡ παράγωγος τῆς ἐντροπίας ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν, κατὰ μῆκος οἱουδήποτε δρόμου, ἐκφράζει τὴν θερμοχωρητικότητα κατὰ μῆκος τοῦ δρόμου τούτου διῃρημένην διὰ τῆς θερμοκρασίας. Μὲ ἄλλας λέξεις, ἡ μεταβολὴ τῆς ἐνθαλπίας κατὰ μῆκος τοῦ δρόμου συνυπάρξεως δὲν ἰσοῦται πρὸς τὸ ἀπορροφούμενον ποσὸν θερμότητος.

Διὰ νὰ εὕρωμεν τὴν ἐξάρτησιν τῆς θερμότητος τήξεως Δh_f ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, θὰ χρησιμοποιήσωμεν ὡς ἀφετηρίαν τὴν ἐξίσωσιν (9.12.5), ἰσχύουσαν γενικῶς δι᾽ οἱονδήποτε ζεῦγος φάσεων ἐν ἰσορροπίᾳ (ἡ ἐξίσωσις 9.12.8 ἰσχύει διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ὑγρὰ ἢ στερεὰ φάσις εὑρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς ἀέριον φάσιν). Ἡ (9.12.5) δύναται νὰ γραφῇ, ἐὰν λάβωμεν ὑπ᾽ ὄψιν ὅτι $\alpha v = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$, ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$c_{\iota\sigma} = c_P - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \frac{\Delta h_f}{\Delta v_f} \qquad (9.13.7)$$

Ἐφαρμόζοντες τὴν (7) διὰ τὰς δύο ἐν ἰσορροπίᾳ φάσεις καὶ ἀφαιροῦντες κατὰ μέλη λαμβάνομεν :

$$\Delta c_{\iota\sigma} = \Delta c_P - \frac{\Delta h_f}{\Delta v_f}\left(\frac{\partial(\Delta v_f)}{\partial T}\right)_P = \Delta c_P - \frac{\Delta h_f}{T\Delta v_f}\, T\left(\frac{\partial(\Delta v_f)}{\partial T}\right)_P =$$

$$= \Delta c_P - \frac{\Delta h_f}{T}\left[\frac{\partial \ln(\Delta v_f)}{\partial \ln T}\right]_P \qquad (9.13.8)$$

Εἰσάγοντες τὴν (8) εἰς τὴν (3) λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν :

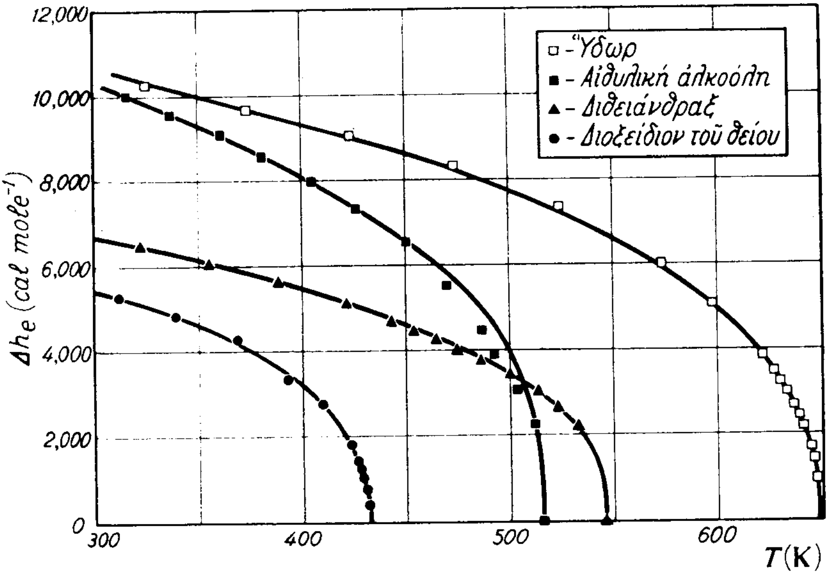
$$\frac{d\Delta h_f}{dT} = \Delta c_P + \frac{\Delta h_f}{T} - \frac{\Delta h_f}{T}\left[\frac{\partial \ln(\Delta v_f)}{\partial \ln T}\right]_P \qquad (9.13.9)$$

Ὁ τελευταῖος ὅρος τοῦ δεξιοῦ μέλους τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς θεωρεῖται γενικῶς ὡς ἀμελητέος ἔναντι τῶν δύο ἄλλων. Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν αὐτὴν ἡ (9) γράφεται :

$$\frac{d\Delta h_f}{dT} = \Delta c_P + \frac{\Delta h_f}{T} \qquad (9.13.10)$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας μεταξὺ δύο στερεῶν φάσεων, ἀφοῦ ἀντικατασταθοῦν τὰ ἀνάλογα μεγέθη.

Εἰς τὸ σχῆμα (1) δίδεται ἡ ἐξάρτησις τῆς γραμμομοριακῆς θερμότητος ἐξατμίσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν οὐσιῶν τινων διὰ τὴν περιοχὴν μεταξὺ 300 K καὶ τῆς κρισίμου, δι᾽ ἑκάστην τῶν οὐσιῶν, θερμοκρασίας.



Σχῆμα 9.13.1. Πειραματικῶς προσδιορισθεῖσαι τιμαὶ θερμότητος ἐξατμίσεως εἰς διαφόρους θερμοκρασίας.

§ 9.14. Ἐξισώσεις τάσεως ἀτμῶν

Ἡ ἐξίσωσις τάσεως ἀτμῶν μιᾶς στερεᾶς ἢ ὑγρᾶς οὐσίας, δηλαδὴ ἡ ἐξίσωσις τῆς καμπύλης ἐξαχνώσεως ἢ ἐξατμίσεως εἰς διάγραμμα P, T δύναται νὰ προκύψῃ δι᾽ ὁλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως Clapeyron (ἐξίσωσις 9.9.8) χρησιμοποιουμένης πρὸς τοῦτο τῆς ἐξισώσεως (9.13.6) ἢ (9.13.5). Διὰ μεγάλας περιοχὰς θερμοκρασιῶν ἀπαιτεῖται, πρὸς τούτοις, ἡ γνῶσις τῆς ἐξαρτήσεως τῶν γραμμομοριακῶν θερμοχωρητικοτήτων ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Τέλος πρὸς αὔξησιν τῆς ἀκριβείας πρέπει νὰ ἐπιλεγῇ καὶ κατάλληλος καταστατικὴ ἐξίσωσις. Ἡ διαδικασία αὕτη, ἐὰν ἡ προκύπτουσα ἐξίσωσις πρέπει νὰ καλύπτῃ μεγάλην περιοχὴν θερμοκρασιῶν (π.χ. μέχρι χαμηλῶν θερμοκρασιῶν εἰς τὰς ὁποίας ἄμεσος πειραματικὴ μέτρησις, ἰδιαιτέρως διὰ στερεὰς οὐσίας εἶναι δυσχερὴς λόγῳ τῆς μικρᾶς τάσεως ἀτμῶν), δὲν εἶναι εὔκολος.

Τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ὁλοκληρώσεως αὐτῆς θὰ εἶναι προφανῶς ἡ ἐπανάκτησις τῆς ἐξισώσεως (9.9.1), δηλαδὴ τῆς ἐξισώσεως:

$$\mu^{\alpha}(P, T) = \mu^{\beta}(P, T) \qquad (9.14.1)$$

ἐκ τῆς ὁποίας ἄλλωστε διὰ διαφορίσεως προέκυψεν ἡ ἐξίσωσις Clapeyron. Ἑπομένως εἶναι προτιμότερον νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς ἀφετηρία ἡ ἐξίσωσις

(1), εἰς τὴν ὁποίαν θὰ εἰσαχθοῦν αἱ ἐξισώσεις, αἱ παρέχουσαι τὸ χημικὸν δυναμικὸν ἑκατέρας τῶν φάσεων ὡς ἐξάρτησιν τῆς θερμοκρασίας καὶ πιέσεως. Αἱ ἐξισώσεις αὗται, προκειμένου περὶ ἰσορροπίας ἀερίου μετὰ συμπεπυκνωμένης φάσεως, εἶναι ἡ (9.5.36) διὰ τὴν ἀέριον φάσιν καὶ ἡ (9.7.9) διὰ τὴν στερεὰν (ἢ ὑγράν), εἰς τὴν ὁποίαν θεωρεῖται ὅτι $1 - \frac{1}{2} k_T P \simeq 1$. Ἡ εἰσαγωγὴ τῶν ἐξισώσεων αὐτῶν εἰς τὴν (1), λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (8.1.5), δίδει τὴν ἐξίσωσιν:

$$\ln P = -\frac{\Delta h_s(0,0)}{RT} + \frac{Pv^S}{RT} + \frac{c_P^{0\,G}}{R}\ln T + \frac{1}{RT}\int_0^T (c_P^S - c'^G_P)dT'$$
$$-\frac{1}{R}\int_0^T (c_P^S - c'^G_P)\frac{dT'}{T'} + i \qquad (9.14.2)$$

Εἰς ταύτην $\Delta h_s(0,0)$ ἡ θερμότης ἐξαχνώσεως εἰς $T=0$ καὶ $P=0$, c_P^{0G} τὸ τμῆμα τῆς θερμοχωρητικότητος τοῦ ἀερίου τὸ μὴ ἐξαρτώμενον ἐκ τῆς θερμοκρασίας, c'^G_P τὸ ἐξαρτώμενον ἐκ τῆς θερμοκρασίας (ἐξίσωσις 9.5.32), c_P^S ἡ θερμοχωρητικότης τοῦ στερεοῦ καὶ τέλος i σταθερὰ διδομένη ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (9.5.37), γνωστὴ ὡς χημικὴ σταθερά. Ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς i διὰ δεδομένην οὐσίαν δύναται νὰ εὑρεθῇ πειραματικῶς διὰ μετρήσεως τῆς τάσεως ἀτμῶν τῆς οὐσίας εἰς γνωστὴν θερμοκρασίαν, ἢ νὰ ὑπολογισθῇ θεωρητικῶς ἐκ τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς.

Εἰς τὴν παραγωγὴν τῆς ἐξισώσεως (2) ἐθεωρήθη ἡ ἀέριος φάσις ὡς ἰδανική. Ἐὰν ἐπιθυμοῦμεν νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ἀποκλίσεις ἀπὸ τὴν ἰδανικὴν συμπεριφορὰν εἰς τὴν ἔκφρασιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τῆς ἀερίου φάσεως, πρέπει νὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ κατάλληλος καταστατικὴ ἐξίσωσις Ἐὰν π. χ. χρησιμοποιηθῇ ἡ ἐξίσωσις $Pv = RT + BP$, πρέπει εἰς τὴν (2) νὰ ἀντικατασταθῇ ὁ ὅρος $\ln P$ διὰ τοῦ $\ln P + \frac{BP}{RT}$.

Διὰ περιωρισμένας περιοχὰς θερμοκρασιῶν, διὰ τὰς ὁποίας ἡ θερμότης ἐξατμίσεως (ἢ ἐξαχνώσεως) δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς σταθερά, ὁλοκλήρωσις τῆς ἐξισώσεως (9.9.16) δίδει:

$$\ln P = -\frac{\Delta h_e}{RT} + C \qquad (9.14.3)$$

ὅπου C σταθερὰ ὁλοκληρώσεως προσδιοριζομένη πειραματικῶς.

Μεγάλος ἀριθμὸς ἐμπειρικῶν ἐξισώσεων ἔχει προταθῇ διὰ τὴν ἀναλυτικὴν ἀπόδοσιν τῶν καμπυλῶν ἐξατμίσεως ἢ ἐξαχνώσεως, ἐκ τῶν ὁποίων ἁπλούστεραι εἶναι αἱ:

$$\log P = A - \frac{B}{T} \qquad (B > 0) \qquad (9.14.4)$$

$$P = AT^r - B \qquad (r > 0) \qquad (9.14.5)$$

Εἰς τὰς ἐξισώσεις αὐτὰς αἱ σταθεραὶ A, B καὶ r εἶναι καθαρῶς ἐμπειρικαί, χαρακτηριστικαὶ τῆς φύσεως τῆς οὐσίας. Εἰδικώτερον ἡ ἐξίσωσις (4) μόνον εἰς χαμηλὰς πιέσεις, κάτω τοῦ κανονικοῦ σημείου ζέσεως, δύναται νὰ ταυτισθῇ πρὸς τὴν (3), δηλαδὴ νὰ ἐξισωθῇ ἡ σταθερὰ B πρὸς τὴν $\frac{\Delta h_e}{R}$. Εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας ἡ B εἶναι καθαρῶς ἐμπειρικὴ σταθερά. Τὸ γεγονὸς ὅτι τὸ εὖρος ἰσχύος τῆς (4) εἶναι μεγαλύτερον τοῦ ἀντιστοίχου τῆς (3), πρέπει νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὴν ἀντιστάθμισιν τῶν ἀποκλίσεων, τῶν ὀφειλομένων εἰς τὴν μείωσιν τῆς θερμότητος ἐξατμίσεως μὲ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας, καὶ τῶν ἀποκλίσεων λόγῳ μὴ ἰδανικῆς συμπεριφορᾶς τῆς ἀερίου φάσεως.

Τροποποίησιν τῆς (4) ἀποτελεῖ ἡ ἐξίσωσις Antoine, ἔχουσα τὴν μορφήν:

$$\log P = A - \frac{B}{C + T} \qquad (9.14.6)$$

Διὰ μεγαλυτέραν ἀκρίβειαν χρησιμοποιεῖται ἐξίσωσις μὲ τέσσαρας παραμέτρους, ὡς ἡ:

$$\log P = A - \frac{B}{T} + C \log T + DT \qquad (9.14.7)$$

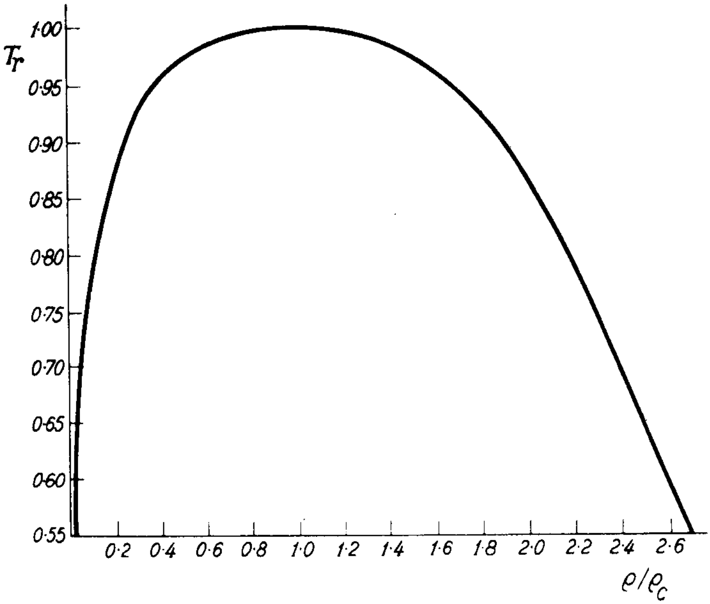
§ 9.15. Ἡ ἀρχὴ τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων εἰς διφασικὸν σύστημα

Δεδομένου ὅτι τὰ διφασικὰ συστήματα ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ ἔχουν μίαν ἀνεξάρτητον (ἐντατικὴν) μεταβλητήν, τὴν θερμοκρασίαν ἢ τὴν πίεσιν, ἡ ἀρχὴ τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων (9.4) ἐφαρμοζομένη εἰς αὐτὰ ἐπιβάλλει ὅπως, εἰς ὁμάδα ὁμοίων οὐσιῶν, αἱ ἀνηγμέναι παράμετροι τούτων ἐκφράζωνται ὑπὸ τῆς αὐτῆς ἑκάστοτε συναρτήσεως τῆς ἀνηγμένης θερμοκρασίας ἢ τῆς ἀνηγμένης πιέσεως.

Οὕτως ἐὰν ϱ^L εἶναι ἡ πυκνότης τῆς ὑγρᾶς φάσεως, ϱ^G ἡ πυκνότης τῆς ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς αὐτὴν ἀερίου φάσεως καὶ ϱ_c ἡ πυκνότης εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον, πρέπει, συμφώνως πρὸς τὴν ἀρχὴν τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων, αἱ ἀνηγμέναι πυκνότητες, $\frac{\varrho^L}{\varrho_c}$ ἢ $\frac{\varrho^G}{\varrho_c}$, νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ συνάρτησις τῆς T_r. Τὰ πειραματικὰ δεδομένα τῆς ὁμάδος τῶν οὐσιῶν τοῦ Πίνακος (9.4.1) συμφωνοῦν μὲ τὴν καμπύλην τοῦ σχήματος (1) ἡ ὁποία ἐσχεδιάσθη τῇ βοηθείᾳ τῶν ἐμπειρικῶν ἐξισώσεων:

$$\frac{\varrho^L + \varrho^G}{2\varrho_c} = 1 + \frac{3}{4}(1 - T_r) \tag{9.15.1}$$

$$\frac{\varrho^L - \varrho^G}{\varrho_c} = \frac{7}{2}(1 - T_r)^{1/3} \tag{9.15.2}$$



Σχῆμα 9.15.1. Ἀνηγμέναι πυκνότητες ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως ἐν ἰσορροπίᾳ.

Αἱ ἐξισώσεις (1) καὶ (2) παρέχουν μεγάλην σχετικὴν ἀκρίβειαν εἰς ὑπολογισμοὺς πυκνότητος. Ἐὰν χρησιμοποιηθοῦν ὅμως διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ϱ^G, ἡ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ἀκρίβειά των μειοῦται ἐλαττουμένης τῆς θερμοκρασίας, τὸ δὲ σφάλμα καθίσταται σημαντικὸν διὰ $T < 0.65\,T_c$.

Κατ' ἀρχὴν οἱαδήποτε ἐξίσωσις τάσεως ἀτμῶν περιέχουσα δύο παραμέτρους δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ ἀνηγμένην μορφήν. Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (9.14.4) ἐφαρμοζομένη εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον δίδει:

$$\log P_c = A - \frac{B}{T_c} \tag{9.15.3}$$

Ἀφαιροῦντες αὐτὴν ἐκ τῆς (9.14.4) λαμβάνομεν:

$$\log P_r = B\left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T}\right) = \frac{B}{T_c}\left(1 - \frac{1}{T_r}\right) \tag{9.15.4}$$

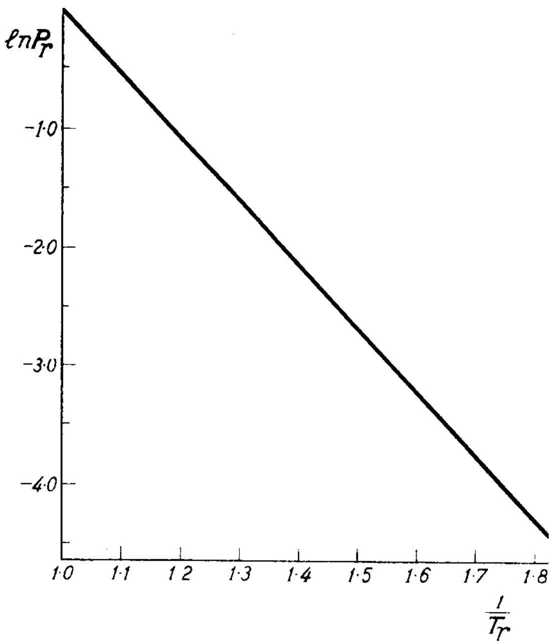
ὅπου B/T_c κοινὴ σταθερὰ δι' ὅλας τὰς οὐσίας τῆς ὁμάδος δυναμένη νὰ προσδιορισθῇ πειραματικῶς.

Διὰ τὰς οὐσίας τῆς ὁμάδος τοῦ Πίνακος (9.4.1) καὶ διὰ θερμοκρασίας μικροτέρας τῶν $0.65\ T_c$ πειραματικὰ δεδομένα ἀποδίδονται διὰ τοῦ διαγράμματος τοῦ σχήματος (2).

Τὰ πειραματικὰ δεδομένα τοῦ διαγράμματος τούτου προσαρμόζονται ἱκανοποιητικῶς εἰς τὴν ἐμπειρικὴν ἐξίσωσιν:

$$\ln P_r = A' - \frac{B'}{T_r} \qquad (9.15.5)$$

ὅπου $A' = 5.29$ καὶ $B' = 5.31$. Τὸ γεγονὸς ὅτι ἡ A' εἶναι σχεδόν, ἀλλ' ὄχι ἀκριβῶς, ἴση πρὸς τὴν B', σημαίνει ὅτι ἡ εὐθεῖα τοῦ σχήματος (2) δὲν διέρχεται διὰ τοῦ κρισίμου σημείου. Ἡ ἐξίσωσις (5) ἔχει θεωρητικὴν βάσιν εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, εἰς τὰς ὁποίας ἡ θερμότης ἐξατμίσεως εἶναι σχεδὸν ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας, ὁ δὲ ἀτμὸς δὲν διαφέρει σημαντικῶς τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἔχομεν $\Delta h_e = RB'T_c$. Ἡ ἰσχὺς τῆς ἐξισώσεως εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας ὀφείλεται εἰς ἀντιστάθμισιν τῶν ἀποκλίσεων, τῶν παρατηρουμένων ὡς πρὸς τὴν ἐξάρτησιν τῆς θερμότητος ἐξατμίσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ ὡς πρὸς τὴν ἰδανικὴν συμπεριφορὰν τῶν ἀτμῶν. Ἰδιαιτέρως ἀκριβὴς εἶναι ἡ ἐξίσωσις (5), μεταξὺ τοῦ κανονικοῦ σημείου ζέσεως καὶ τοῦ τριπλοῦ σημείου.



Σχῆμα 9.15.2. Σχέσις μεταξὺ τάσεως ἀτμῶν καὶ θερμοκρασίας, διὰ τὰς οὐσίας τοῦ Πίνακος (9.4.1).

Εἰς τὸν Πίνακα (9.4.1) ἀναγράφονται πειραματικὰ δεδομένα, ἀποδεικνύοντα τὴν ἐπέκτασιν τῆς ἰσχύος τῆς ἀρχῆς τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων εἰς διφασικὰ συστήματα ἐξ ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως. Οὕτως εἰς τὴν ὀγδόην σειρὰν τούτου ἀναφέρεται ἡ θερμοκρασία ζέσεως T_s ἑκάστης τῶν ἐν ἐπικεφαλίδι οὐσιῶν, ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἀνηγμένην πίεσιν (ἤτοι ὑπὸ πίεσιν ἴσην πρὸς τὸ 1/50 τῆς κρισίμου). Εἰς τὴν ἑπομένην σειρὰν ἀναγράφεται ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν ἀνηγμένην ταύτην πίεσιν ἀνηγμένη θερμοκρασία ζέσεως T_s/T_c. Ἀποδεικνύεται ὅτι αὕτη εὑρίσκεται ἐγγὺς τῆς τιμῆς 0.58. Ὁ παλαιὸς κανὼν τοῦ Guldberg, συμφώνως πρὸς τὸν ὁποῖον ἡ ἀνηγμένη κανονικὴ θερμοκρασία ζέσεως διαφόρων οὐσιῶν ἰσοῦται πρὸς 2/3, δὲν δύναται νὰ ἑρμηνευθῇ ὑπὸ τῆς ἀρχῆς τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων, δεδομένου ὅτι ἡ σύγκρισις γίνεται ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαίρας, οὐχὶ δὲ ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἀνηγμένην πίεσιν. Ἡ σχετικὴ σύμπτωσις τῶν τιμῶν πρέπει νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι ἡ κρίσιμος πίεσις πολλῶν ἐκ τῶν οὐσιῶν εὑρίσκεται ἐγγὺς τῆς τιμῆς τῶν 50 ἀτμοσφαιρῶν.

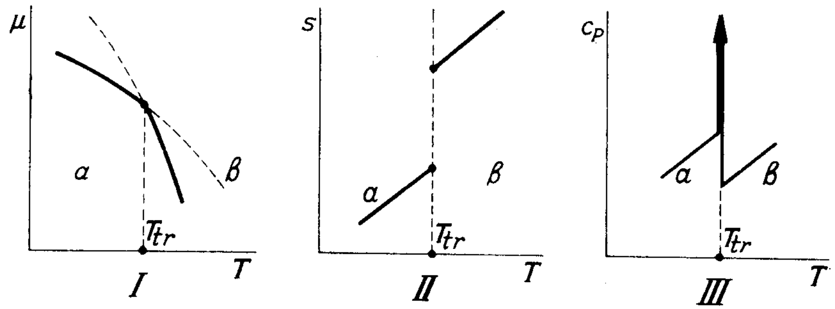
Εἰς τὴν δεκάτην σειρὰν τοῦ Πίνακος τούτου δίδονται τιμαὶ τῆς γραμμομοριακῆς ἐνθαλπίας (θερμότητος) ἐξατμίσεως εἰς χαμηλὴν περιοχὴν θερμοκρασιῶν, εἰς τὰς ὁποίας αὕτη δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας. Εἰς τὴν ἑνδεκάτην σειρὰν ἀναγράφονται αἱ τιμαὶ τῶν $\frac{\Delta h_e}{RT_S}$ Ὅλαι αἱ τιμαὶ κεῖνται ἐγγὺς τοῦ 9.0. Δεδομένου ὅτι ἡ $\frac{\Delta h_e}{T_S}$ ἰσοῦται πρὸς τὴν ἐντροπίαν ἐξατμίσεως, προκύπτει ὅτι ἡ ἐντροπία ἐξατμίσεως ὁμάδος συγγενῶν οὐσιῶν ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν εἰς ἀντιστοίχους καταστάσεις, δηλαδὴ εἰς καταστάσεις εὑρισκομένας ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἀνηγμένην πίεσιν ἢ τὴν αὐτὴν ἀνηγμένην θερμοκρασίαν. Τοῦτο ἀποτελεῖ μίαν πρόσθετον ἐπιβεβαίωσιν τῆς ἰσχύος τῆς ἀρχῆς τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων. Ὁ παλαιὸς κανὼν τοῦ Trouton, συμφώνως πρὸς τὸν ὁποῖον ἡ ἐντροπία ἐξατμίσεως εἰς τὸ κανονικὸν σημεῖον ζέσεως εἶναι ἡ αὐτή, ἴση πρὸς 21 μονάδας ἐντροπίας, δι' ὁμάδα οὐσιῶν, δὲν εὑρίσκεται εἰς συμφωνίαν πρὸς τὴν ἀρχὴν τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων, δεδομένου ὅτι, ὡς ἐλέχθη, τὸ κανονικὸν σημεῖον ζέσεως δὲν ἀποτελεῖ ἀντίστοιχον κατάστασιν συμφώνως πρὸς τὴν ἀρχὴν ταύτην, ἡ δὲ συμφωνία εἰς τὰς τιμὰς εἶναι μᾶλλον πτωχή. Ἡ παρατηρουμένη σχετικὴ συμφωνία πρέπει νὰ ἑρμηνευθῇ βάσει τοῦ κανόνος τοῦ Guldberg. Εἰς τὴν δωδεκάτην σειρὰν δίδονται αἱ τιμαὶ τοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου τῆς ὑγρᾶς φάσεως εἰς θερμοκρασίαν μόλις ἀνωτέραν τῆς τοῦ τριπλοῦ σημείου, εἰς δὲ τὴν δεκάτην τρίτην σειρὰν τιμαὶ τοῦ λόγου v/v_c. Ὅλαι αἱ τιμαὶ κεῖνται ἐγγὺς τοῦ 0.375.

Εἰς τὴν πρώτην σειρὰν ἀναγράφεται ἡ γραμμομοριακὴ μᾶζα τῶν οὐσιῶν, εἰς δὲ τὰς τρεῖς ἑπομένας αἱ τιμαὶ τῶν κρισίμων δεδομένων αὐτῶν.

Ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἀρχῆς τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων εἰς διφασικὰ συστήματα ἐξ ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως, εἶναι μᾶλλον περιωρισμένη. Ἐν τούτοις εἰς τὴν ὁμάδα τῶν ἀδρανῶν στοιχείων, Ne, Ar, Kr καὶ Xe, ἐφαρμόζεται μὲ λίαν ἱκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν.

§ 9.16. Φασικαὶ μεταβάσεις ἀνωτέρας τάξεως

Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίστανται, κατὰ τρόπον γενικόν, ἡ γραμμομοριακὴ ἐλευθέρα ἐνθαλπία (τὸ χημικὸν δυναμικόν) (I), ἡ γραμμομοριακὴ ἐντροπία (II) καὶ ἡ γραμμομοριακὴ θερμοχωρητικότης (III), ὡς συναρτήσεις τῆς θερμοκρασίας, ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, εἰς περιοχὴν εἰς τὴν ὁποίαν λαμβάνει χώραν μετάβασις ἀπὸ φάσιν α εἰς φάσιν β διὰ συνήθεις φάσεις (ἀέριον, ὑγρὰν ἢ στερεάν).



Σχῆμα 9.16.1. Σχηματικὰ διαγράμματα ἐξαρτήσεως τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ (I), τῆς γραμμομοριακῆς ἐντροπίας (II) καὶ τῆς γραμμομοριακῆς θερμοχωρητικότητος (III) εἰς συνήθεις φάσεις ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

Τὸ χημικὸν δυναμικόν, ἂν δὲν ληφθοῦν ὑπ᾿ ὄψιν αἱ μετασταθεῖς καταστάσεις, εἶναι μονότιμος συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας ἐφ᾿ ὁλοκλήρου τοῦ ἐπιπέδου μ, T. Ἡ ἐντροπία ἐμφανίζει πεπερασμένην ἀσυνέχειαν εἰς τὸ σημεῖον μεταβάσεως ἐκ τῆς φάσεως α εἰς τὴν φάσιν β (II), ἡ δὲ c_P ἀσυνέχειαν τείνουσαν εἰς τὸ ἄπειρον (III). Ἀνάλογον πρὸς τὸ διάγραμμα (II) εἶναι τὸ διάγραμμα $v = v(T)$, $h = h(T)$, $u = u(T)$ καὶ $F = F(T)$. Τὰ διαγράμματα τοῦ συντελεστοῦ διαστολῆς καὶ ἰσοθέρμου συμπιεστότητος ἔχουν τὰ χαρακτηριστικὰ τοῦ διαγράμματος $c_P = f(T)$(III). Τὸ συνεχὲς τῆς καμπύλης $\mu = \mu(T)$, (σχ. 1) καθ᾿ ὅλην τὴν ἔκτασιν τῶν φάσεων α, β, προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ ἀσυνέχεια εἰς τὸ διάγραμμα $s = s(T)$, ἢ εἰς τὸ $v = v(T)$, εἶναι πεπερασμένη. Τυχὸν ἀσυνέχεια εἰς τὴν συνάρτησιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ κατὰ τὴν συνύπαρξιν τῶν δύο φάσεων, θὰ εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα ἄπειρον ἀσυνέχειαν εἰς τὴν ἐντροπίαν, τὸν ὄγκον καὶ τὴν ἐνθαλπίαν, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον εἶναι φυσικῶς ἀδύνατον. Ἀλλ᾿ ἐκ τῶν ἐξισώσεων (9.5.8), (9.5.7) καὶ (5.6.11) ἔχομεν $s = -\left(\dfrac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P$, $v = \left(\dfrac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T$ καὶ $c_P = -T\left(\dfrac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P$. Ἑπομένως χαρακτηριστικὸν τῶν φασικῶν μεταβάσεων, εἰς συνήθεις φάσεις, εἶναι ἡ συνέχεια εἰς τὴν συνάρτησιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ καὶ ἡ πεπερασμένη ἀσυνέχεια εἰς τὰς πρώτας μερικὰς παραγώγους τούτου κατὰ τὴν συνύπαρξιν τῶν δύο φάσεων, ἡ ὁποία ὁδηγεῖ εἰς τὴν ἄπειρον ἀσυνέχειαν εἰς τὰς δευτέρας παραγώγους. Τὰς φασικὰς αὐτὰς μεταβάσεις ὀνομάζομεν *μεταβάσεις πρώτης τάξεως*, ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ ἀσυνέχεια ἐμφανίζεται εἰς τὰς πρώτας μερικὰς παραγώγους τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ.

Ἂν καὶ αἱ φασικαὶ μεταβάσεις μεταξὺ συνήθων φάσεων ὑπάγονται εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτήν, ἐν τούτοις ἔχουν διαπιστωθῆ πειραματικῶς μεταβάσεις χαρακτηριζόμεναι ἀπὸ ἐμφάνισιν ἀσυνεχείας εἰς τὴν δευτέραν, τρίτην ἢ ἀνωτέραν μερικὴν παράγωγον τῆς συναρτήσεως μ(P, T). Τὰς φασικὰς αὐτὰς μεταβάσεις ὀνομάζομεν *μεταβάσεις ἀνωτέρας τάξεως*. Οὕτω διὰ τὰς φασικὰς μεταβάσεις πρώτης καὶ δευτέρας τάξεως ἰσχύουν:

$$\left.\begin{array}{ll} \mu(P, T) & \text{συνεχὴς} \\[1ex] s = -\left(\dfrac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P, \quad v = \left(\dfrac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T & \text{ἀσυνεχεῖς} \end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{μεταβάσεις}\\ \text{πρώτης}\\ \text{τάξεως}\end{array}$$

$$\left.\begin{array}{ll} \mu, \quad \left(\dfrac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\dfrac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T & \text{συνεχεῖς} \\[2ex] \left.\begin{array}{l} c_P = T\left(\dfrac{\partial s}{\partial T}\right)_P = T\dfrac{\partial}{\partial T}\left(-\dfrac{\partial \mu}{\partial T}\right) = -T\left(\dfrac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P \\[2ex] k_T\, v = -\left(\dfrac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\dfrac{\partial}{\partial P}\left(\dfrac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = -\left(\dfrac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T \\[2ex] \alpha v = \left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \dfrac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial P} \end{array}\right\} & \text{ἀσυνεχεῖς} \end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{μεταβάσεις}\\ \text{δευτέρας}\\ \text{τάξεως}\end{array}$$

Ἀνάλογοι συνθῆκαι δύνανται νὰ προκύψουν διὰ τὰς τρίτης καὶ ἀνωτέρας τάξεως μεταβάσεις. Ἡ φυσικὴ ὅμως διάκρισις μεταξὺ τῶν φάσεων καθίσταται ἐπὶ μᾶλλον συγκεχυμένη, ἐφ᾽ ὅσον αὐξάνεται ἡ τάξις εἰς τὴν μετάβασιν. Οὕτως εἰς τὰς μεταβάσεις τρίτης τάξεως ἡ θερμοχωρητικότης εἶναι συνεχὴς συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας, ἐμφανιζομένης ἀσυνεχείας εἰς τὴν κλίσιν αὐτῆς. Εἰς τὰς τετάρτης τάξεως μεταβάσεις ἡ ἀσυνέχεια μετατοπίζεται εἰς τὴν καμπυλότητα τῆς καμπύλης c_P, T. Οὕτως ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν αἱ φασικαὶ μεταβάσεις πρώτης καὶ δευτέρας τάξεως. Ἡ περιγραφεῖσα ταξινόμησις τῶν φασικῶν μεταβάσεων ὀφείλεται εἰς τὸν Ehrenfest.

Διὰ τὰς δευτέρας τάξεως μεταβάσεις ἡ διαφορικὴ ἐξίσωσις τῆς καμπύλης συνυπάρξεως δὲν δύναται νὰ προκύψῃ ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9.9.3), δεδομένου ὅτι ἐκ τῆς μὴ ὑπάρξεως ἀσυνεχείας εἰς τὰς πρώτας παραγώγους τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ καὶ ἑπομένως λόγῳ τῶν ἰσοτήτων $v^{\alpha} = v^{\beta}$ καὶ $s^{\alpha} = s^{\beta}$, ἡ ἐξίσωσις (9.9.5) λαμβάνει τὴν ἀπροσδιόριστον μορφὴν $\frac{dP}{dT} = \frac{0}{0}$. Ἀντιθέτως λόγῳ τῆς συνεχείας εἰς τὰς συναρτήσεις $v = v(T)$ καὶ $s = s(T)$ καὶ τῆς ἀσυνεχείας εἰς τὰς δευτέρας παραγώγους, δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν, ἀντὶ τῆς (9.9.3), τὰς ἐξισώσεις:

$$ds^{\alpha}(P, T) = ds^{\beta}(P, T) \tag{9.16.1}$$

$$dv^{\alpha}(P, T) = dv^{\beta}(P, T) \tag{9.16.2}$$

εἴτε:

$$\frac{\partial s^{\alpha}}{\partial T} dT + \frac{\partial s^{\alpha}}{\partial P} dP = \frac{\partial s^{\beta}}{\partial T} dT + \frac{\partial s^{\beta}}{\partial P} dP \tag{9.16.3}$$

$$\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T} dT + \frac{\partial v^{\alpha}}{\partial P} dP = \frac{\partial v^{\beta}}{\partial T} dT + \frac{\partial v^{\beta}}{\partial P} dP \tag{9.16.4}$$

Ἡ (3), λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν (5.6.11) καὶ (5.5.8), γράφεται:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{vT} \frac{\Delta c_P}{\Delta \alpha} \tag{9.16.5}$$

Κατ' ἀνάλογον τρόπον, ἐκ τῆς (4) προκύπτει ἡ ἐξίσωσις:

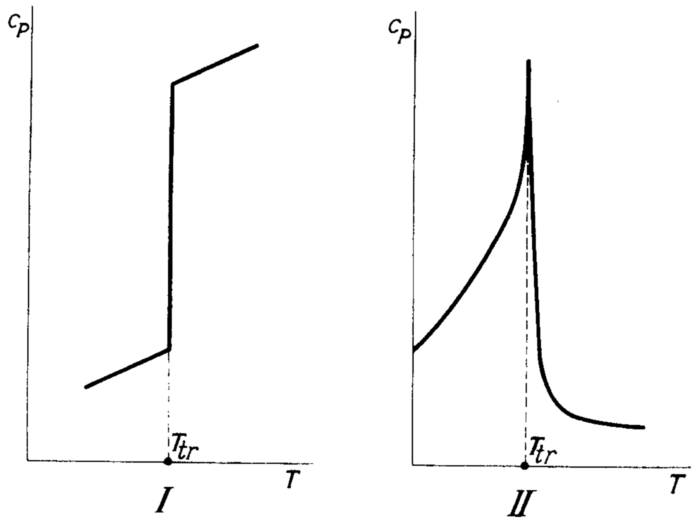
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta k_T} \tag{9.16.6}$$

Τέλος, ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν (5) καὶ (6), προκύπτει ἡ ἐξίσωσις:

$$\Delta c_P = \frac{Tv(\Delta \alpha)^2}{\Delta k_T} \tag{9.16.7}$$

Αἱ ἐξισώσεις (5) καὶ (6) εἶναι γνωσταὶ ὡς ἐξισώσεις τοῦ Ehrenfest. Ἀνάλογοι ἐξισώσεις δύνανται νὰ προκύψουν καὶ διὰ μεταβάσεις τρίτης τάξεως, μὲ ἀφετηρίαν ὅμως τὰς ἐξισώσεις $c_P^{\alpha} = c_P^{\beta}$, $k_T^{\alpha} = k_T^{\beta}$, $\alpha^{\alpha} = \alpha^{\beta}$. Δυστυχῶς αἱ πειραματικῶς διαπιστωθεῖσαι περιπτώσεις, αἱ ἀκολουθοῦσαι τὴν κατὰ Ehrenfest ταξινόμησιν τῶν φασικῶν μεταβάσεων, εἶναι ἐλάχισται. Μία ἀναντιρρήτως διαπιστωθεῖσα περίπτωσις, ἀνήκουσα εἰς τὰς μεταβάσεις δευτέρας τάξεως, εἶναι ἡ μετάβασις ἐκ τῆς συνήθους εἰς τὴν κατάστασιν ὑπεραγωγιμότητος κρυσταλλικῶν στοιχείων εἰς μηδενικὴν τιμὴν μαγνητικοῦ πεδίου.

Εἰς τὰς περισσοτέρας καὶ πλέον ἐνδιαφερούσας περιπτώσεις αἱ φασικαὶ μεταβάσεις ἀνωτέρας τάξεως δὲν ἀκολουθοῦν τὸ κατὰ Ehrenfest σχῆμα. Συγκεκριμένως ἡ ἀσυνέχεια εἰς τὴν παράγωγον, ἡ ὁποία χαρακτηρίζει τὴν τάξιν, δὲν εἶναι πεπερασμένη, ἀλλὰ ἄπειρος. Εἰς τὸ σχῆμα (2) παρίσταται ἡ συνάρτησις $c_p = f(T)$ εἰς φασικὴν μετάβασιν ἀκολουθοῦσαν τὴν κατὰ Ehrenfest ταξινόμησιν (πεπερασμένη ἀσυνέχεια) καὶ εἰς μετάβασιν εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἀσυνέχεια τείνει πρὸς τὸ ἄπειρον.



Σχῆμα 9.16.2. (I) Τυπικὴ μετάβασις δευτέρας τάξεως.
(II) Μετάβασις λάμβδα.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ σχήματος (2, I) ἡ ἀσυνέχεια εἰς τὴν δευτέραν παράγωγον τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν εἶναι πεπερασμένη. Εἰς τὴν περίπτωσιν (2, II) ἡ ἀσυνέχεια τείνει πρὸς τὸ ἄπειρον. Ἀνάλογος εἶναι ἡ συμπεριφορὰ τῆς συναρτήσεως $\alpha = f(T)$ (α συντελεστὴς διαστολῆς), δηλαδὴ τῆς δευτέρας μικτῆς παραγώγου τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ (ὡς πρὸς T καὶ P). Ἑπομένως ἡ ἐξίσωσις (5) διὰ τὴν μετάβασιν (2, II) καταλήγει εἰς τὴν ἀπροσδιοριστίαν $\frac{\infty}{\infty}$ καὶ ἐπομένως δὲν ἐφαρμόζεται. Πρὸς τούτοις εἰς τὰς μεταβάσεις, τὰς ἀνηκούσας εἰς τὸ κατὰ Ehrenfest σχῆμα, οὐδεμία παρέχεται ἔνδειξις κατὰ τὴν προσέγγισιν τῆς θερμοκρασίας μεταβάσεως (T_{tr}) περὶ τῆς ἐπικειμένης μεταβολῆς. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ διαγράμματος (2, II) ἡ ἐπικειμένη μετάβασις γίνεται ἀντιληπτὴ ἐξ ἀποτόμου αὐξήσεως τῆς θερμοχωρητικότητος κατὰ τὴν προσέγγισιν τῆς θερμοκρασίας μεταβάσεως. Ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι εἰς τὴν περιοχὴν τῆς θερμοκρασίας μεταβάσεως τὸ διάγραμμα ἔχει τὴν μορφὴν τοῦ γράμματος λάμβδα, αἱ μεταβάσεις αὗται καλοῦνται *μεταβάσεις λάμβδα*. Ἐκ τῶν διαπιστωθεισῶν μεταβάσεων λάμβδα ἀναφέρομεν τάς: α) μετάβασιν ἐκ τοῦ σιδηρομαγνητισμοῦ εἰς τὸν παραμαγνητισμὸν (σημεῖον Curie), β) μετάβασιν ἐκ τοῦ συνήθους ὑγροῦ ἡλίου, He (I), εἰς τὸ He (II), μὲ ἰδιότητας ὑπερρευστότητος, γ) μεταβάσεις ὀφειλομένας καὶ ἐπηρεαζομένας ἀπὸ τὸν βαθμὸν τάξεως εἰς τὴν διάταξιν ἀτόμων εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα μετάλλων κλπ.

Τὸ πρόβλημα τῶν μεταβάσεων ἀνωτέρας τάξεως φαίνεται περισσότερον συνυφασμένον μὲ τὸ πρόβλημα τῶν κρισίμων καταστάσεων. Διὰ λεπτομερείας παραπέμπομεν εἰς τοὺς Laszlo Tisza, (Generalized Thermodynamics, The M.I.T. Press, 1966) καὶ E.Guggenheim (Thermodynamics, North - Holland Publ. Co., 1967).