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

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:

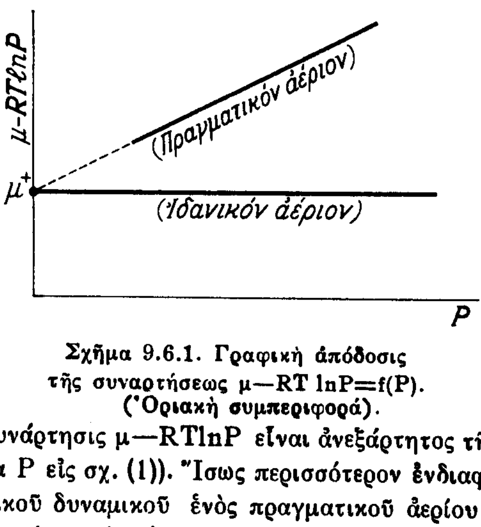
$$\mu^+(T) = \lim_{P\to 0}(\mu - RT\ln P) \tag{9.6.9}$$

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:

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

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) χρησιμοποιηθῇ 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 $10^{-6}\,\mathrm{atm}^{-1}$ διὰ τὰ στερεὰ καὶ $10^{-4}\,\mathrm{atm}^{-1}$ 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 σημειωθῇ 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 παραλειφθῇ 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 θεωρηθῇ, 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 ἑπομένως ἡ ἐντροπία, εἰς θερμοκρασίας ὄχι πολὺ χαμηλὰς καὶ πιέσεις ὄχι ὑψηλάς, δύναται νὰ θεωρηθῇ 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:

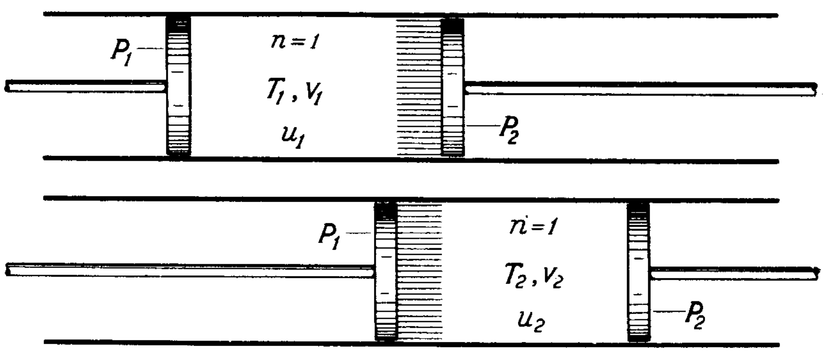
$$\mu = h(0) - Ts(0) - \frac{1}{12}\alpha T^4 \tag{9.7.21}$$

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 τεθῇ 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 ὁδηγήσῃ 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 διατηρήσῃ μίαν διαφορὰν πιέσεων μεταξὺ τῶν χώρων 1 καὶ 2 καὶ ἀφ' ἑτέρου νὰ ἐμποδίσῃ 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 εἰσέλθῃ 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:

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

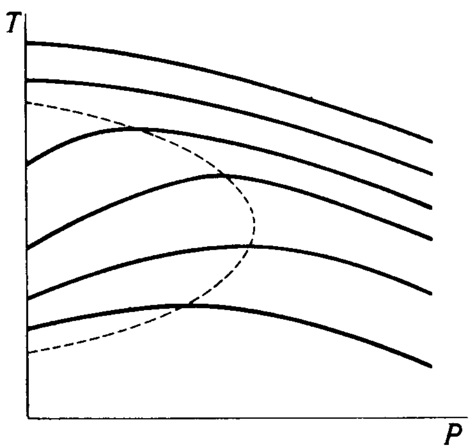
Ἀλλ' ἐκ τῆς (3.6.1) ἔχομεν: $h = u + Pv$ καὶ οὕτως ἡ (3) γράφεται:

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

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:

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

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

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

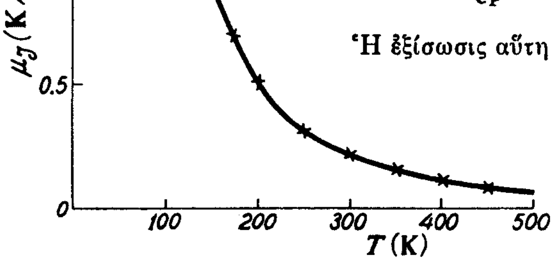
Ἡ ἐξίσωσις (8) ἀποτελεῖ τὴν θερμοδυναμικὴν ἐξίσωσιν τοῦ συντελεστοῦ Joule - Thomson. Διὰ μικρὰς πτώσεις πιέσεως δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$\Delta T = \mu_J \, \Delta P \tag{9.8.9}$$

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

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

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

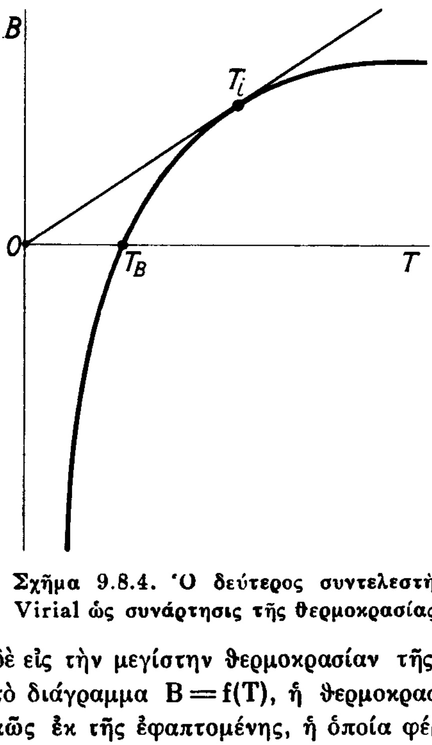


Σχῆμα 9.8.3. Ὁ συντελεστὴς Joule - Thomson διὰ τὸ ἄζωτον εἰς χαμηλὰς πιέσεις.

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 $T\frac{dB}{dT} - B > 0$ 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 $\frac{dB}{dT}$ 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 $T_i = \frac{2a}{Rb}$, 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:

$$B = b - \frac{a}{T} - \frac{c}{T^2} \qquad (9.8.12)$$

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:

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

ἡ ὁποία διὰ $P = 0$ ἀνάγεται εἰς τήν:

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

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:

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

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

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

Πρὸς τούτοις ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9.4.4) ἔχομεν:

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

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