θερμοκρασία τούτου μετὰ τὴν ἀδιαβατικὴν καὶ ἀντιστρεπτὴν μετάβασιν εἰς τὴν κατάστασιν β εἶναι T″.

Ἑπομένως, δεδομένου ὅτι $S^\alpha = S^\beta$, ἐκ τῶν (2) καὶ (3) ἔχομεν:

$$S_0^\alpha + \int_0^{T'} \frac{C_Z^\alpha}{T} dT = S_0^\beta + \int_0^{T''} \frac{C_Z^\beta}{T} dT \tag{8.3.4}$$

Ἀλλ' ἐκ τῆς (8.1.3) ἔχομεν:

$$S_0^\alpha = S_0^\beta \tag{8.3.5}$$

καὶ οὕτως ἡ (4) γράφεται:

$$\int_0^{T'} \frac{C_Z^\alpha}{T} dT = \int_0^{T''} \frac{C_Z^\beta}{T} dT \tag{8.3.6}$$

Ἡ δυνατότης νὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδὲν ἡ T″ ἀπαιτεῖ ὅπως τὸ ὁλοκλήρωμα τῆς ἀριστερᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξισώσεως (6) μηδενίζεται. Τοῦτο ὅμως εἶναι ἀδύνατον δι' οἱανδήποτε μὴ μηδενικὴν τιμὴν T′ (δεδομένου ὅτι $C_Z^\alpha > 0$ πάντοτε διὰ $T > 0$).

Ἡ ἀπόδειξις διὰ τὴν ἀντίστροφον διεργασίαν $\beta \to \alpha$ (ἡ ὁποία λόγῳ τῆς ὑποτεθείσης ἀντιστρεπτότητος εἶναι ἐπίσης δυνατὴ) εἶναι ἀπολύτως ὁμοία.

Ὑπετέθη ὅτι αἱ καταστάσεις α καὶ β συνδέονται δι' ἀντιστρεπτοῦ δρόμου. Ἐὰν ἀμφότεραι αἱ καταστάσεις α καὶ β εἶναι καταστάσεις ἐσωτερικῶς εὐσταθεῖς, ἢ ἐὰν οἱαδήποτε ὑπάρχουσα ἐσωτερικὴ μεταστάθεια δὲν αἴρεται κατὰ τὴν μετάβασιν $\alpha \to \beta$, ἡ διεργασία αὕτη δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἀντιστρεπτή.

Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ κατάστασις α εἶναι κατάστασις ἐσωτερικῶς μετασταθὴς καὶ ἡ μεταστάθεια αἴρεται κατὰ τὴν διεργασίαν $\alpha \to \beta$, ἡ τελευταία αὕτη εἶναι φυσική, μὴ ἀντιστρεπτή, διεργασία. Θὰ δείξωμεν ὅτι καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὸ ἀπόλυτον μηδὲν εἶναι ἀνέφικτον.

Ἐφ' ὅσον ἡ α εἶναι ἡ ἐσωτερικῶς μετασταθὴς φάσις, ἔχομεν ἐκ τῆς (8.1.4):

$$\Delta S_0 = S_0^\beta - S_0^\alpha < 0 \tag{8.3.7}$$

Πρὸς τούτοις, δεδομένου ὅτι ἡ διεργασία $\alpha \to \beta$ εἶναι μὴ ἀντιστρεπτὴ ἀδιαβατική, ἔχομεν ἀντὶ τῆς (4) τὴν ἀνισότητα:

$$S_0^\alpha + \int_0^{T'} \frac{C_Z^\alpha}{T} dT < S_0^\beta + \int_0^{T''} \frac{C_Z^\beta}{T} dT \tag{8.3.8}$$

Οὕτω διὰ νὰ ἐπιτευχθῇ $T'' = 0$, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν καὶ τῆς (7), πρέπει νὰ ἰσχύῃ:

$$\int_0^{T'} \frac{C_z^\alpha}{T} dT < S_0^\beta - S_0^\alpha < 0 \tag{8.3.9}$$

Ἀλλὰ δεδομένου ὅτι $C_z^\alpha > 0$ πάντοτε, ἡ (9) εἶναι ἀδύνατον νὰ ἱκανοποιηθῇ καὶ ἑπομένως εἶναι ἀδύνατον νὰ ἐπιτευχθῇ θερμοκρασία $T = 0$. Εἰς τὴν πραγματικότητα, ὡς ἄλλωστε ἤδη ἐλέχθη, ἡ χρησιμοποίησις μὴ ἀντιστρεπτῆς ἀδιαβατικῆς διεργασίας δυσχεραίνει περισσότερον τὸ πρόβλημα ἐπιτεύξεως θερμοκρασίας μηδενικῆς τιμῆς.

§ 8.4. Ἀρνητικαὶ θερμοκρασίαι

Ὡς εἴδομεν εἰς τὴν παράγραφον (4.3) ἡ συνάρτησις ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας ἐπελέγη αὐστηρῶς αὔξουσα, ὁ δὲ παράγων C ἐπελέγη θετικός, εἰς τρόπον ὥστε ἡ θερμοδυναμικὴ θερμοκρασία νὰ κυμαίνεται μεταξὺ μηδενὸς καὶ ἀπείρου. Θὰ ἦτο δυνατὸν βεβαίως νὰ ἐπιλεγῇ ὁ C ἀρνητικός. Ἐν τοιαύτῃ ὅμως περιπτώσει θὰ ἀπεδεικνύετο πειραματικῶς ὅτι ἡ ἐντροπία εἰς μὴ ἀντιστρεπτὰς ἀδιαβατικὰς διεργασίας μειοῦται. Οὕτως οὐδεμίαν ἐπίδρασιν θὰ εἶχεν εἰς τὴν δομὴν τῆς θερμοδυναμικῆς ὁρισμὸς τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας ὡς ἀρνητικῆς.

Σημασίαν ἔχει ὅτι, ὡς ἐδείχθη εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον, δὲν εἶναι δυνατὸν ὄχι μόνον νὰ ὑπερβῶμεν τὸ μηδὲν πρὸς ἀρνητικὰς τιμάς, ἀλλὰ οὔτε καὶ νὰ ἐπιτύχωμεν θερμοκρασίαν $T=0$. Ἐὰν αἱ θερμοκρασίαι ὡρίζοντο ἐξ ὑπαρχῆς ὡς ἀρνητικαί, θὰ ἐδεικνύετο ὅτι ἦτο ἀδύνατος ἡ μετάβασις ἐξ ἀρνητικῶν τιμῶν διὰ τοῦ μηδενὸς πρὸς θετικὰς τοιαύτας.

Ὑπὸ τὴν συμβατικὴν παραδοχὴν ὅτι ἡ θερμοδυναμικὴ θερμοκρασία εἶναι πάντοτε θετική, ἡ βεβαιωθεῖσα κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ὕπαρξις ἀρνητικῶν θερμοκρασιῶν δημιουργεῖ, ἐκ πρώτης ὄψεως, προβλήματα διὰ τὴν θερμοδυναμικήν, καὶ ἰδιαιτέρως εἰς τὴν ἀρχὴν τοῦ ἀνεφίκτου τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Τὸ πρόβλημα τοῦτο ἀνήκει ἐξ ὁλοκλήρου εἰς τὴν περιοχὴν τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς, θὰ δείξωμεν δέ, κατὰ τρόπον μᾶλλον στοιχειώδη, ὅτι ἡ ὕπαρξις ἀρνητικῶν θερμοκρασιῶν οὐδόλως θίγει τὴν ἀρχὴν τοῦ ἀνεφίκτου τοῦ ἀπολύτου μηδενός.

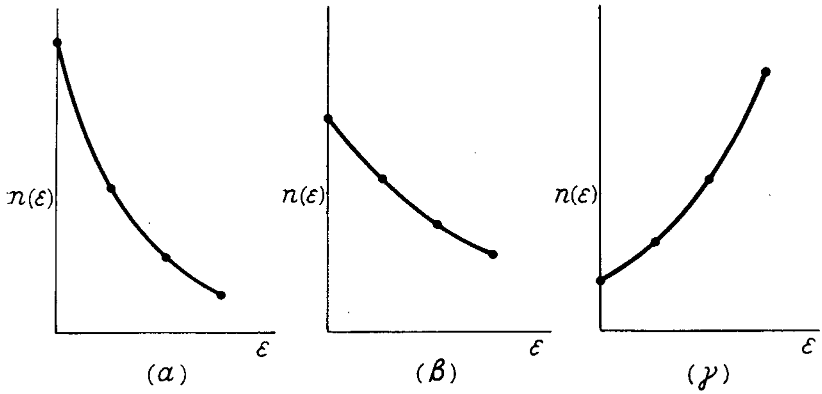
Κατὰ τὴν στατιστικὴν θερμοδυναμικὴν ἡ ἐν ἰσορροπίᾳ κατανομὴ ἀριθμοῦ n_i ἐντοπισμένων σωματιδίων μεταξὺ ἑνὸς συνόλου ἐνεργειακῶν σταθμῶν ε_i ὁρίζεται διὰ τῆς σχέσεως Boltzmann ὡς:

$$n_i = A \exp(\beta \varepsilon_i) \tag{8.4.1}$$

ὅπου A καὶ β σταθεραί. Εἰς τὰ πλεῖστα τῶν ἐν τῇ πράξει συστημάτων ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν εἶναι ἄπειρος καί, ὑπὸ τὰς προϋποθέσεις αὐτάς, μία τοιαύτη κατανομὴ φυσικῶς ἔχει ἔννοιαν ἐὰν ἡ β εἶναι ἀρνητική. 'Εν τούτοις μία τοιαύτη ἀπαίτησις δὲν εἶναι μαθηματικῶς (στατιστικῶς) ἀναγκαία.

Θεωρήσωμεν σύστημα εἰς τὸ ὁποῖον ἕκαστον τῶν σωματιδίων ἔχει τὴν δυνατότητα νὰ καταλάβῃ μίαν ἐκ τῶν τεσσάρων διαθεσίμων ἐνεργειακῶν σταθμῶν. Ἡ κατανομὴ τῶν σωματιδίων μεταξὺ τῶν τεσσάρων τούτων σταθμῶν παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα (1).

'Εν συμφωνίᾳ πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (1) ἡ καμπύλη ἡ διερχομένη διὰ τῶν τεσσάρων σημείων πρέπει νὰ εἶναι συνάρτησις ἐκθετική.



Σχῆμα 8.4.1. Δυναταὶ κατανομαὶ σωματιδίων ὑπακουόντων εἰς τὴν στατιστικὴν Boltzmann μεταξὺ τεσσάρων σταθμῶν.

Δι' αὐξήσεως τῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος ἡ κατανομή, πάντοτε παραμένουσα ἐκθετική, δύναται νὰ ἀκολουθήσῃ τὴν μορφὴν τῶν διαγραμμάτων α, β, γ. Εἰς τὸ διάγραμμα β μερικὰ τῶν σωματιδίων ἐκινήθησαν πρὸς ὑψηλοτέρας στάθμας, ἡ καμπύλη ἁπλῶς ἔχει μικροτέραν κλίσιν. 'Εὰν ἐξακολουθήσωμεν νὰ προσφέρωμεν ἐνέργειαν εἰς τὸ σύστημα, θὰ ὑπάρξουν ἐνδεχομένως περισσότερα σωματίδια εἰς τὰς ὑψηλοτέρας ἐνεργειακὰς στάθμας παρὰ εἰς τὰς χαμηλοτέρας (διάγραμμα γ). 'Εκ τῆς στατιστικῆς ἡ περίπτωσις αὕτη δὲν ἀποκλείεται εἰς ἐκθετικὰς συναρτήσεις. Εἰς τὴν τελευταίαν ὅμως περίπτωσιν ἡ β εἶναι θετική. Ὁ στατιστικὸς ὁρισμὸς ἐν τούτοις τῆς θερμοκρασίας εἶναι:

$$T = -\frac{1}{k\beta} \qquad (\text{k σταθερὰ Boltzmann}) \qquad (8.4.2)$$

Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει τὸ σύστημα μὲ τὴν κατανομὴν τοῦ διαγράμματος γ (β θετικὸν) ἔχει ἀρνητικὴν θερμοκρασίαν.

Πράγματι ἀρνητικαὶ θερμοκρασίαι διεπιστώθησαν πειραματικῶς εἰς ἐλλιπῆ συστήματα.

Κατὰ τὰ λεχθέντα εἰς τὰ συστήματα ἐκεῖνα, εἰς τὰ ὁποῖα ὁ ἀριθμὸς n_i αὐξάνει μὲ τὸ ὕψος τῆς στάθμης, ἔχομεν ἀρνητικὴν θερμοκρασίαν.

Ἡ γραμμὴ διαχωρισμοῦ μεταξὺ θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν θερμοκρασιῶν εὑρίσκεται εἰς τὴν κατάστασιν ἐκείνην τοῦ συστήματος, εἰς τὴν ὁποίαν ἅπασαι αἱ στάθμαι εἶναι ἐξ ἴσου κατειλημμέναι, δηλαδὴ ὅταν ἡ β συμφώνως πρὸς τὴν (1) μηδενισθῇ, ἢ ὅταν συμφώνως πρὸς τὴν (2) $T = \infty$. Ἑπομένως τὸ σύστημα μεταβαίνει εἰς ἀρνητικὰς θερμοκρασίας, μὴ διερχόμενον διὰ τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Τὸ ἐξ ἀρνητικῶν θερμοκρασιῶν προσεγγιζόμενον ἀπόλυτον μηδὲν πρέπει νὰ θεωρηθῇ ὡς ἡ θερμοκρασία ἐκείνη, εἰς τὴν ὁποίαν ἅπαντα τὰ σωματίδια εὑρίσκονται εἰς τὴν ἀνωτάτην στάθμην, θὰ εἶναι δὲ ἐξ ἴσου ἀνέφικτον πρὸς τὸ ἐκ θετικῶν θερμοκρασιῶν.

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:

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

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

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

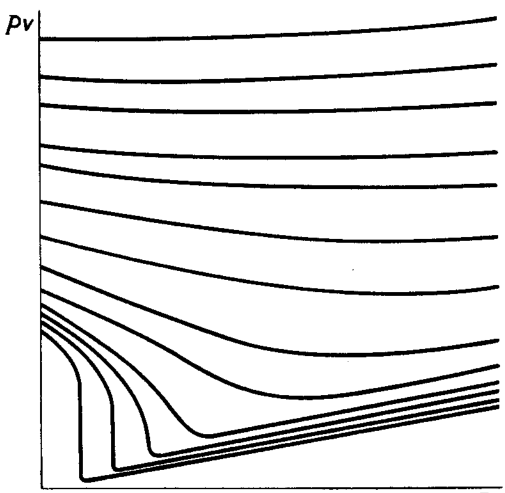
Διὰ συγκρίσεως τῶν ἀνωτέρω ἐξισώσεων μετὰ τῶν (7 - 9) ἔχομεν, διὰ τοὺς τρεῖς πρώτους συντελεστάς, τὰς σχέσεις:

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

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

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

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:

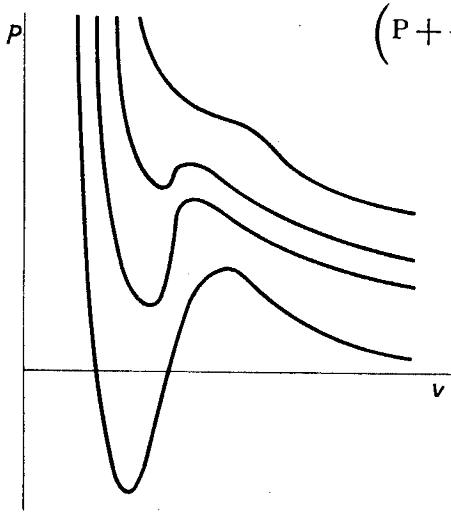
$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \qquad (9.1.17)$$

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 δικαιολογηθῆ 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, ἐνῷ 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 μειωθῆ 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 $P =$ 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 $P =$ σταθ., ἀπὸ ἐκείνας αἵτινες ἔχουν ἓν μόνον πραγματικὸν σημεῖον τομῆς μὲ ὅλας τὰς γραμμὰς $P =$ 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:

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

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:

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

$$B^2 + RTC = C' = b^2 \tag{9.1.23}$$

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:

$$T_B = \frac{a}{Rb} \tag{9.1.24}$$

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

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

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

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

Ἑπομένως γράφεται:

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

Ἐὰν αὕτη γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

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

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

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

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 :

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

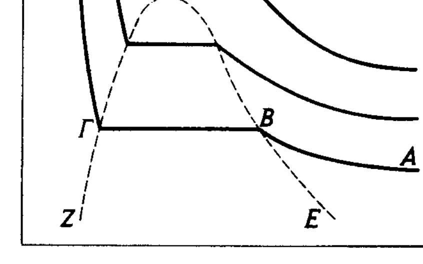
Εἶναι ἀκριβεστέρα ὅλων τῶν προηγουμένων καταστατικῶν ἐξισώσεων κλειστοῦ τύπου, ἀλλὰ δυσχερεστέρα εἰς μαθηματικὴν ἐπεξεργασίαν. Αἱ σταθεραὶ a_2, b αὐτῆς συνδέονται πρὸς τὸν δεύτερον συντελεστὴν Virial διὰ τῆς ἐξισώσεως :

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

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. Ἄς 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 συνυπάρξῃ 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 :

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

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

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

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 :

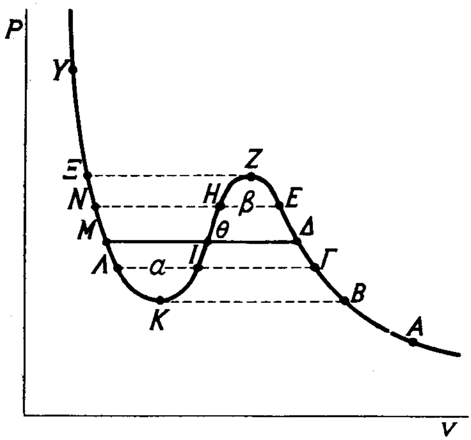
$$\frac{\partial^2 P}{\partial v \partial T} < 0 \quad (v = v_c\,,\ T = T_c) \tag{9.2.3}$$

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 :

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

§ 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:

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

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

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

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

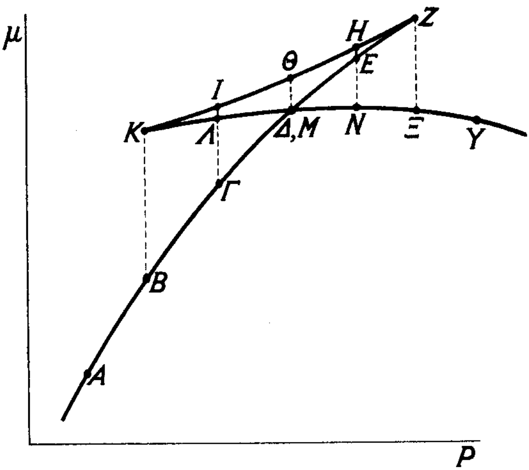
$$\mu_B = \mu_A + \int_A^B v dP, \quad T = \sigma\tau\alpha\vartheta. \tag{9.3.4}$$

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:

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

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.

Ἂς θεωρήσωμεν ἀέριον εἰς τὴν κατάστασιν Α καὶ ἂς 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 ἐπομένως 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 ἐπομένως τὸ σύστημα θὰ προτιμήσῃ τὴν κατάστασιν Γ. Τὸ αὐτὸ θὰ συμβῇ 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, ἐνῷ 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 καταλάβῃ καταστάσεις κειμένας κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου ΔΖ καὶ ἐπομένως ηὐξημένου χημικοῦ δυναμικοῦ ἔναντι τῆς τιμῆς τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς τὸ Δ, ἢ νὰ μετατραπῇ εἰς ὑγρὸν τοῦ αὐτοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ἄνευ αὐξήσεως τῆς πιέσεως. Ἡ δευτέρα περίπτωσις εἶναι θερμοδυναμικῶς εὐνοϊκωτέρα καὶ τὸ σύστημα συμπιεζόμενον θὰ μετατραπῇ εἰς ὑγρὸν ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν κατάστασιν Μ. Περαιτέρω αὔξησις τῆς πιέσεως, π.χ. εἰς P_N, δίδει εἰς τὸ σύστημα τὴν δυνατότητα τριῶν καταστάσεων