

διαφερουσῶν ὡς πρὸς τὸ χημικὸν δυναμικόν, ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν. Ἐκ τῶν καταστάσεων τούτων ἡ Η εἶναι ἀσταθῆς, ἐπομένως μὴ πραγματοποιήσιμος, ἐνῶ ἡ Ε εἶναι μετασταθῆς ὡς πρὸς τὴν Ν. Τὸ σύστημα ἐπομένως θὰ ἀκολουθήσῃ τὸν κλάδον ΜΥ, ὡς ἀποτελούμενον ἐκ καταστάσεων ἀπολύτως εὐσταθεστέρων. Ἡ διερεύνησις εἶναι ἀνάλογος, εἰς ὡς ἀφετηρία χρησιμοποιηθῆ ἡ κατάστασις Υ, ἀντὶ τῆς Α. Εἰς αὐτὴν τὸ σύστημα εἶναι ὑγρὸν, καὶ διὰ μειώσεως τῆς πίεσεως θὰ μετακινήθῃ κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου ΥΚ.

Ἐλέχθη προηγουμένως, ὅτι τὸ σύστημα εὐρισκόμενον ὡς ἀέριον εἰς τὴν κατάστασιν Δ καὶ συμπιεζόμενον ἢ θὰ κινήθῃ κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου ΔΖ, παραμένον ἀέριον, ἢ ἀφοῦ ὑγροποιηθῆ πλήρως, ἄνευ αὐξήσεως τῆς πίεσεως, θὰ κινήθῃ ἀκολουθῶς κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου ΜΥ. Θερμοδυναμικῶς ὁ δεῦτερος δρόμος εἶναι ὁ εὐσταθέστερος. Ἐν τούτοις καὶ ὁ πρῶτος δρόμος, κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου ΔΖ, εἶναι θερμοδυναμικῶς εὐσταθῆς, ἂν καὶ μετασταθῆς ὡς πρὸς τὸν δεῦτερον. Κατὰ μῆκος ἐπομένως τοῦ κλάδου ΔΖ τὸ σύστημα εὐρίσκεται εἰς καταστάσεις ἀντιστοιχοῦσας εἰς ἐλάχιστον, ἀβαθέστερον βεβαίως, ἀλλὰ πάντως καταστάσεις εὐσταθεῖς διὰ μετακινήσεις μὴ ὑπερβαινούσας ἐν κατώτερον πεπερασμένον ὄριον (§ 6.6). Συνεπῶς τὸ σύστημα, ἄνευ ἐπαρκοῦς διαταραξέως, θὰ ἐξακολουθήσῃ, κινούμενον κατὰ τὴν ΔΖ, νὰ παραμένῃ ἀέριον εἰς μετασταθεῖς καταστάσεις. Ἐὰν ὅμως δι' οἰοδῆποτε λόγον τὸ ἀέριον ὑποχρεωθῆ εἰς μετακινήσεις ὑπερβαινούσας τὸ ἀπαραίτητον πεπερασμένον ὄριον, θὰ εὐρεθῆ εἰς κατάστασιν θερμοδυναμικῶς εὐνοϊκωτέραν, τὴν ὁποίαν καὶ θὰ προτιμήσῃ. Ἡ διατάραξις δυνατὸν νὰ ὀφείλεται εἰς διακυμάνσεις καθαρῶς στατιστικῆς φύσεως, μὴ ὀφειλομένης εἰς ἐξωτερικὸν αἷτιον. Πράγματι, ἂν καὶ τὸ σύστημα εὐρίσκεται μακροσκοπικῶς ἐν ἡρεμίᾳ, τοπικαὶ διακυμάνσεις πυκνότητος εἶναι πάντοτε πιθαναὶ καὶ μάλιστα τόσοσιν πιθανώτεραι, ὅσον τὸ εὖρος τῶν διακυμάνσεων μικρότερον. Ἐὰν συμβῆ, ὥστε διακυμάνσεις πυκνότητος νὰ ὀδηγήσῃ εἰς τὸν σχηματισμὸν πυρήνων ἀντιστοιχοῦντων, ὡς πρὸς τὴν πυκνότητα, εἰς τὴν ὑγρὰν κατάστασιν, θὰ ἔχῃ παρασχεθῆ εἰς τὸ σύστημα ὁ κατάλληλος μηχανισμὸς διὰ τὴν μετάβασίν του εἰς τὴν θερμοδυναμικῶς πλέον εὐσταθεῖν κατάστασιν.

Ἐξωτερικὰ μηχανικὰ αἷτια ὀδηγοῦντα εἰς τὴν δημιουργίαν ἐπιμήκων κυμάτων ἐξ ἐναλλασσομένων ἀραιώσεων καὶ πυκνώσεων ἀποτελοῦν πλέον ἀποτελεσματικὸν τρόπον μεταβάσεως τοῦ συστήματος εἰς τὴν εὐσταθεστέρην κατάστασιν. Εἶναι προφανές, ὅτι ὅσον πλησιέστερον πρὸς τὴν κατάστασιν Ζ εὐρίσκεται τὸ σύστημα, τόσοσιν ἀβαθέστερον καθίσταται τὸ μετασταθὲς ἐλάχιστον καὶ τόσοσιν εὐχερεστέρα ἡ μετάβασίς του εἰς τὴν εὐσταθεστέρην ὑγρὰν κατάστασιν. Εἰς τὸ σημεῖον Ζ τὸ ἐλάχιστον ἔχει καταστῆ μέγιστον καὶ ἡ ἰσορροπία πέραν τοῦ Ζ, κατὰ μῆκος τοῦ κλάδου ΖΚ, ἔχει καταστῆ ἀσταθῆς καὶ οὕτω τὸ σύστημα δὲν δύναται νὰ παραμείνῃ εἰς τὰς ὑπὸ τοῦ τμήματος τούτου τῆς καμπύλης ἀπεικονιζόμενας καταστάσεις.

Ὡς συμπέρασμα τῆς γενομένης διερευνήσεως προκύπτει ὅτι, ὑπὸ συνθή-
θεις πειραματικὰς συνθήκας, ἀέριον συμπιεζόμενον ἀντιστρεπτικῶς καὶ ἰσο-
θέρμως ἐκ τῆς καταστάσεως A (ἢ ἀντιστρόφως ὑγρὸν ἐκτονούμενον ἐκ τῆς
καταστάσεως Y) θὰ διέλθῃ διὰ τῶν θερμοδυναμικῶς εὐσταθεστέρων κατα-
στάσεων, τῶν κειμένων ἐπὶ τῆς γραμμῆς AΔMY (σχ. 1).

Τὰ σημεῖα Δ καὶ M ἐπὶ δοθείσης συνεχοῦς ἰσοθέρμου δύνανται νὰ ἐν-
τοπισθοῦν ὡς ἀκολούθως: αἱ καταστάσεις Δ (ἀέριος) καὶ M (ὑγρὰ) συν-
υπάρχουν ἐν ἰσορροπία καὶ ἐπομένως ἰσχύει:

$$\mu_{\Delta} = \mu_M \quad (9.3.6)$$

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

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

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

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

ὅπου τὸ ὄλοκλήρωμα λαμβάνεται κατὰ μῆκος τῆς γραμμῆς MKΘZA. Ἡ συν-
θήκη ἡ ἐκφραζομένη διὰ τῆς ἐξισώσεως (8) ἰσοδυναμεῖ πρὸς τὴν γεωμετρι-
κὴν συνθήκην:

$$\xi\mu\beta\alpha\delta\delta\acute{o}\nu \kappa\lambda\epsilon\iota\sigma\tau\acute{\eta}\varsigma \epsilon\pi\iota\phi\alpha\upsilon\epsilon\iota\alpha\varsigma \alpha = \xi\mu\beta\alpha\delta\delta\acute{o}\nu \kappa\lambda\epsilon\iota\sigma\tau\acute{\eta}\varsigma \epsilon\pi\iota\phi\alpha\upsilon\epsilon\iota\alpha\varsigma \beta \quad (9.3.9)$$

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

Ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ διερεύνησις τῆς συνεχείας δι' ἐφαρμογῆς τῆς θε-
μελιώδους συναρτήσεως ἐλευθέρως ἐνεργείας.

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

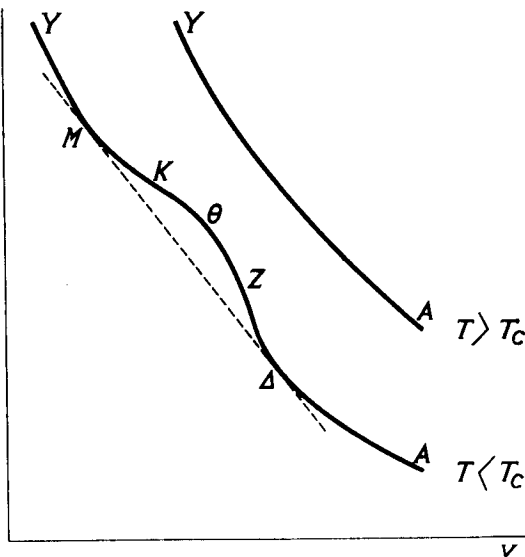
$$dF = - PdV \quad T = \text{σταθ.} \quad (9.3.10)$$

Δι' ὄλοκληρώσεως αὐτῆς ἀπὸ τῆς καταστάσεως A κατὰ μῆκος τῆς
ABΓΔΕΖH...Y, π.χ. ἀπὸ A εἰς B, (σχ. 1) λαμβάνομεν:

$$F_B = F_A - \int_A^B PdV \quad (9.3.11)$$

Τὸ ὄλοκλήρωμα $\int_A^B P dV$ ὑπολογίζεται γραφικῶς ἐκ τοῦ ἐμβαδοῦ τοῦ πε-

ριοχομένου ὑπὸ τῆς καμπύλης AB , τοῦ ἄξονος τῶν τετμημένων καὶ τῶν τεταγμένων εἰς τὰ σημεῖα A καὶ B . Οὕτω, δίδοντες μίαν F ἀνθαιρέτον τιμὴν εἰς τὴν ἐλευθέραν ἐνέργειαν τῆς καταστάσεως A , ὑπολογίζομεν τὰς τιμὰς τῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας κατὰ μῆκος τῆς συνεχοῦς ἰσοθέρμου, π.χ. εἰς τὰ σημεῖα $B, \Gamma, \Delta, E, Z, H, \Theta, \dots, Y$. Οὕτω κατασκευάζεται ἡ ἰσόθερμος $F=F(V)$. Εἰς τὸ σχῆμα (3) ἀποδίδονται δύο ἰσόθερμοι ἢ μία (κατωτέρα) ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἰσόθερμον τοῦ σχήματος (1), ἡ δὲ ἄλλη (ἄνωτέρα) εἰς ἰσόθερμον θερμοκρασίας ἀνωτέρας τῆς κρισίμου



Ἡ ἰσόθερμος $T > T_c$ πληροῖ καθ' ὅλον τὸ μῆκος τὴν συνθήκην εὐσταθείας (6.7.14)

$$\frac{\partial^3 F}{\partial V^3} > 0, \text{ δηλαδή ἡ καμπυ-}$$

λότης 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 τμήμα $K\Theta Z$, ἔχον καμπυλότητα κυρτὴν πρὸς τὰ ἄνω ($\frac{\partial^3 F}{\partial V^3} < 0$). Εἰς τὰ σημεῖα K καὶ Z , σημεῖα καμπῆς, ἰσχύει (ἔξισωσις 5.6.17):

$$\frac{\partial^3 F}{\partial V^3} = - \frac{\partial P}{\partial V} = 0 \quad (9.3.12)$$

ἀντιστοιχοῦν δὲ ταῦτα εἰς τὰ ἀκρότατα τῆς ἰσοθέρμου $P=f(v)$ (σχ. 1). Τὰ σημεῖα M καὶ Δ ἔχουν κοινὴν ἐφαπτομένην τὴν $M\Delta$, ἀντιστοιχοῦν δὲ εἰς ὑγρὰν καὶ ἀέριον κατάστασιν ἐν ἰσορροπία. Τοῦτο δύναται νὰ δειχθῇ ὡς

ἀκολούθως: δοθέντος ὅτι $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$, αἱ καταστάσεις εἰς τὰ σημεῖα M καὶ Δ (κοινῆς ἐφαπτομένης) εὐρίσκονται ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν, ἦτοι:

$$P_M = P_\Delta = P \quad (9.3.13)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (5.3.11) καὶ (5.3.15) ἔχομεν:

$$G = F + PV \quad (9.3.14)$$

Διαιροῦντες διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων n λαμβάνομεν:

$$\mu = \frac{G}{n} = \frac{F}{n} + P \frac{V}{n} \quad (9.3.15)$$

Ἐφαρμόζοντες τὴν (9.3.15) διὰ τὰς καταστάσεις Δ καὶ M καὶ ἀφαιροῦντες κατὰ μέλη, λόγῳ τῆς (13) ἔχομεν:

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

Ἄλλά:

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

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

$$\mu_\Delta = \mu_M \quad (9.3.18)$$

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

Τὰ τμήματα MK καὶ ΔZ ἀντιστοιχοῦν εἰς μετασταθεῖς καταστάσεις, δεδομένου ὅτι εἰς ἐκάστην κατάστασιν κειμένην ἐπὶ τῶν τμημάτων τούτων ἀντιστοιχεῖ ἐπὶ τῆς ἐφαπτομένης MΔ κατάστασις, ὑπὸ τὸν αὐτὸν ὄγκον καὶ θερμοκρασίαν, ἀλλὰ μικροτέρας ἐλευθέρως ἐνεργείας καὶ ἐπομένως μὲ βαθύτερον τούτων ἐλάχιστον. Τὸ τμήμα KΘZ, ὡς ἐλέχθη, ἀντιστοιχεῖ εἰς ἀσταθεῖς καταστάσεις, τὰ δὲ σημεῖα K καὶ Z (σημεῖα καμπῆς) ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰ ὄρια μετασταθείας. Ἐπομένως ἡ ὑπὸ συνθήκεις συνθήκας πειραματικῶς λαμβανομένη ἰσόθερμος ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν γραμμὴν YMΔA.

§ 9.4. Ἀνηγμένα καταστατικά ἐξισώσεις καὶ ἡ ἀρχὴ τῶν ἀντιστοιχῶν καταστάσεων

Ἡ ὑπαρξίς τοῦ κρισίμου σημείου, χαρακτηριζομένου ὑπὸ τῶν δύο ἐξισώσεων (9.1.19), παρέχει τὴν δυνατότητα ὅπως οἰαδήποτε καταστατικὴ ἐξί-

σωσης, περιέχουσα δύο μόνον σταθερὰς χαρακτηριστικὰς τῆς φύσεως τοῦ ρευστοῦ, δύναται νὰ ἀναχθῆ εἰς ἀδιάστατον μορφήν, ἐὰν ἡ πίεσις, ὁ ὄγκος καὶ ἡ θερμοκρασία ἐκφραστοῦν ἀντιστοιχῶς διὰ τοῦ λόγου των πρὸς τὴν κρισίμων πίεσιν, τὸν ὄγκον καὶ τὴν θερμοκρασίαν. Αἱ οὕτω λαμβανόμενα καταστατικά ἐξισώσεις καλοῦνται *ἀνηγμένα καταστατικά ἐξισώσεις*.

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2} \right) (3v_r - 1) = 8T_r \quad (9.4.4)$$

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

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (2) λαμβάνομεν :

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

τιμὴν μεγαλυτέραν τῆς πειραματικῶς εὐρισκομένης.

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

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

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

διὰ $P = P_c$, $T = T_c$, $v = v_c$. Έκ τούτων και τής (9.1.25), λαμβάνοντες ύπ' όψιν ότι τó έκθετικόν τμήμα ούδέποτε μηδενίζεται, έχομεν τας έξισώσεις :

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

Ούτω προκύπτει ότι αί σταθεραί a και b εις την έξίσωσιν Dieterici είναι διάφοροι τών αντίστοιχων van der Waals, ώς αύται ύπολογίζονται εκ τών κρισίμων σταθερών. Αί ύπολογιζόμεναι σταθεραί εκ του δευτέρου συντελεστοϋ Virial συμπέτουν, δεδομένου ότι ή Dieterici αναπτυσσομένη εις σειράν δυνάμεων $1/v$ δίδει την (9.1.21). Δι' ανάλογου έπεξεργασίας πρòς την van der Waals προκύπτει ώς άνηγμένη καταστατική έξίσωσις Dieterici ή έξίσωσις :

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

Έκ τών έξισώσεων (7) λαμβάνομεν :

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = 2e^{-2} = 0.270 \quad (9.4.9)$$

Η τιμή αύτη εύρίσκεται εις καλύτεραν συμφωνίαν πρòς τὰ πειραματικά δεδομένα τής αντίστοιχου εκ τής έξισώσεως van der Waals.

Η έξίσωσις Berthelot (9.1.26) κατόπιν ανάλογου έπεξεργασίας, δίδει :

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

Αί τιμαί αύται δίδουν εις την άνηγμένην καταστατικήν έξίσωσιν Berthelot την μορφήν :

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

Τέλος την έξίσωσιν Redlich (9.1.30) δυνάμεθα να έπεξεργασθώμεν κατ' άνάλογον τρόπον.

Η συμφωνία τών άνηγμένων καταστατικῶν έξισώσεων πρòς τὰ πειραματικά δεδομένα είναι μάλλον πτωχή. Ούτως αί άνηγμέναί έξισώσεις van der Waals και Berthelot δίδουν διὰ τόν παράγοντα συμπίεστóτητος εις τó

κρίσιμον σημείον, $Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c}$, τιμὴν 0.375, ἢ Dieterici 0.270, ἢ δὲ Redlich 0.333. Αἱ ὡς ἄνω τιμαὶ διαφέρουν σημαντικῶς τῶν πειραματικῶς λαμβανομένων. Ἐν τούτοις αἱ πειραματικῶς λαμβανόμενα τιμαὶ εἰς ὁμάδας ὁμοίων οὐσιῶν συμπίπτουν μὲ ἱκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν. Οὕτω διὰ τὰς οὐσίας Ar, Kr, Xe, Ne, N₂, O₂, CO καὶ CH₄ αἱ τιμαὶ εὐρίσκονται ἐγγυὸς τῆς τιμῆς 0.29. Εἰς τὸν Πίνακα (1) ἀναγράφονται πειραματικῶς διαπιστωθεῖσαι κανονικότητες τῆς ὁμάδος ταύτης.

Πίναξ 9.4.1. Κανονικότητες ἐρμηνευόμεναι διὰ τῆς ἀρχῆς τῶν ἀντιστοιχῶν 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	ΔH _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 ἐτέρων ὁμάδων, ἐρμηνεύονται διὰ τῆς ἐμπειρικῆς ἀρχῆς τῶν ἀντιστοιχῶν καταστάσεων. Κατὰ ταύτην δι' ὁμάδα ὁμοίων οὐσιῶν ἡ καταστατικὴ ἐξίσωσις δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν:

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

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

Ἄν καὶ ἡ ἐξίσωσις (9.4.12) δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἐκφρασθῆ ὑπὸ ἀπλῆν

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 περιγραφομένης ὑπὸ τῶν αὐτῶν τιμῶν τῶν ἀνεξαρτήτων ἀνηγγμένων μεταβλητῶν. Ἐπομένως 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 ἔχη τὴν αὐτὴν τιμὴν δι' ὅλας τὰς οὐ-

σίας τῆς ὁμάδος, δοθέντος ὅτι ἡ κρίσιμος κατάστασις εἶναι ἀντίστοιχος κατάστασις, διότι αἱ ἀνηγγόμενα μεταβλητὰ εἰς ταύτην ἔχουν τὴν αὐτὴν τιμὴν, ἴσην πρὸς τὴν μονάδα. Ὁ δεῦτερος συντελεστὴς Virial, (ὁ ὁποῖος εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας), γραφόμενος ὑπὸ ἀνηγγένην μορφήν

$\frac{B}{v_c}$, πρέπει νὰ ἔχη τὴν αὐτὴν τιμὴν εἰς οὐσίας τῆς ὁμάδος εὐρισκομένης ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἀνηγγένην θερμοκρασίαν. Οὕτω πειραματικῶς εὐρέθη ὅτι διὰ τὰς οὐσίας Ar, Kr, Xe καὶ CH₄ ἰσχύει μὲ ἱκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν ἀπὸ ὑψηλῶν τιμῶν T_r μέχρι $T_r = 0.5$ ἡ ἐξίσωσις :

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

Δεδομένου ὅτι ἡ θερμοκρασία Boyle T_B εἶναι ἡ θερμοκρασία εἰς τὴν ὁποίαν ἰσχύει $B = 0$ (καὶ ἔπομένως $\frac{B}{v_c} = 0$) ἡ τιμὴ τοῦ λόγου $\frac{T_B}{T_c}$ πρέπει νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ δι' ὅλας τὰς οὐσίας. Ὁ παράγων συμπίεστότητος Z , διὰ τὴν αὐτὴν ἀνηγγένην θερμοκρασίαν, πρέπει νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ συνάρτησις τῆς ἀνηγγένης πίεσεως δι' ὅλας τὰς οὐσίας τῆς ὁμάδος. Ἐπομένως ἀνηγγόμενα 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, ἀναφερόμενα 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 εὐρισκόμενα εἰς ἀέριον κατάστασιν.

Δεδομένου ὅτι ἐκάστη τῶν ὡς ἄνω ἔκτατικῶν ἰδιοτήτων εἶναι συνάρτησις ὁμοιογενῆς πρώτου βαθμοῦ ὡς πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν γραμμομορίων τοῦ συστήματος, δυνάμεθα νὰ ἀπλοποιήσωμεν τοὺς ὑπολογισμοὺς ἀναφερό-

μενοι εις τὰς ἀντιστοιχούς γραμμομοριακὰς ιδιότητες. Οὕτω διὰ τὴν ἔνθαλπιν δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$H = H(P, T, n) \quad (9.5.1)$$

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

ὅπου h ἡ ἀνά γραμμομόριον ἔνθαλπία τοῦ συστήματος.

Ὅμοιως διὰ τὴν ἔντροπιν καὶ ἐλευθέραν ἔνθαλπιν ἔχομεν :

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

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

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

Ὅλαι αἱ ἐξισώσεις αἱ συνδέουσαι ἔκτατικὰς ιδιότητας δύνανται, εἰς περίπτωσιν φάσεως ἕξ 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 :

$$\mu = h - Ts \quad (9.5.5)$$

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

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

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

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

Διὰ τὸν συμβολισμόν τῶν γραμμομοριακῶν ιδιοτήτων χρησιμοποιούμεν τὰ ἀντίστοιχα μικρὰ γράμματα.

Τὸ διαφορικὸν τῆς (2) γράφεται :

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

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

$$dh = c_P dT + v(1 - \alpha T)dP \quad (9.5.11)$$

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

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

Κατὰ τὴν δλοκλήρωσιν ὑπετέθη ὅτι ἡ συνάρτησις εἶναι συνεχῆς μεταξὺ τῶν ὁρίων δλοκληρώσεως, δηλαδὴ αἱ δύο καταστάσεις κεῖνται ἐντὸς τῆς αὐτῆς ὁμοιογενοῦς φάσεως.

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

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

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

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

Ἐλοκλήρωσις τῆς τελευταίας ἐξισώσεως δίδει :

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

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

$$\begin{aligned} \mu(P, T) = \mu(P_0, T_0) + \int_{T_0}^T c_P(P_0, T') \left(1 - \frac{T}{T'} \right) dT' \\ + \int_{P_0}^P v(P', T) dP' - (T - T_0)s(P_0, T_0) \end{aligned} \quad (9.5.16)$$

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

(Εἰς τὰς ὡς ἄνω ὀλοκληρώσεις ἐχρησιμοποιήθησαν διὰ τὸν συμβολισμόν τῶν μεταβλητῶν θερμοκρασίας καὶ πίεσεως τὰ σύμβολα T' καὶ P' , ὡς ἄνω δὲ ὄρια τῆς ὀλοκληρώσεως τὰ σύμβολα T καὶ P , ἵνα τὰ ἀντίστοιχα μεγέθη δοθοῦν ὡς συναρτήσεις τῶν ἄνω ὀρίων τῶν ὀλοκληρωμάτων).

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

$$u = h - Pv, \quad \frac{F}{n} = \mu - Pv \quad (9.5.17)$$

Διὰ τὸν ὑπολογισμόν ἐπομένως τῶν θερμοδυναμικῶν συναρτήσεων h , s καὶ μ ἀπαιτεῖται ἡ γνώσις τῆς ἐξαρτήσεως τῆς θερμοχωρητικότητος ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ ἡ καταστατικὴ ἐξίσωσις τῆς οὐσίας.

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

$$h(P, T) = h(0, T_0) + \int_{T_0}^T c_P(0, T') dT' + \int_0^P v(1 - \alpha T) dP' \quad (9.5.18)$$

Εἰς ταύτην $h(0, T_0)$ εἶναι ἡ ἔνθαλπια εἰς θερμοκρασίαν $T = T_0$ καὶ πίεσιν $P = 0$ καὶ $c_P(0, T')$ ἡ θερμοχωρητικότης διὰ $P = 0$. Διὰ τὸν ὑπολογισμόν τοῦ ὀλοκληρώματος ὡς πρὸς τὴν πίεσιν πρέπει πρῶτον νὰ διαπιστωθῇ ἡ σύγκλισις τούτου, δηλαδὴ ἡ ὑπαρξίς τῆς παραγώγου $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$ διὰ $P \rightarrow 0$, ἥτοι

τῆς ποσότητος $v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = v(1 - \alpha T)$ διὰ $P \rightarrow 0$. Θὰ χρησιμοποιή-

σωμεν πρὸς τοῦτο τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν (9.1.6), τὴν ὁποίαν γράφομεν ὑπὸ τὴν μορφήν:

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

όπου ὡς $O(P)$ συμβολίζομεν τοὺς ὄρους τάξεως P καὶ ἄνω.

Ἐκ τῆς (19) ἔχομεν:

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

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

Οὕτω διαπιστοῦται ἡ σύγκλισις καὶ ἐπομένως ἡ ὑπαρξις τοῦ ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ὀλοκληρώματος.

Εἰσαγωγή τῆς (20) εἰς τὴν (18) δίδει :

$$\begin{aligned} h(P, T) &= h(0, T_0) + \int_{T_0}^T c_P(0, T') dT' + \int_0^P \left(B - T \frac{dB}{dT} + O(P') \right) dP' = \\ &= h(0, T_0) + \int_{T_0}^T c_P(0, T') dT' + \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) P + O(P^2) \end{aligned} \quad (9.5.22)$$

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

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

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

Δι' ἰδανικὸν ἀέριον ἡ (23) γράφεται :

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

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

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

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

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

Εἶναι προφανὲς ἐκ τῆς (26) ὅτι :

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

Ἐπομένως τὸ ὀλοκλήρωμα $\int_0^P \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP$ 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 :

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

Εἰς τὴν ἐπομένην παράγραφον θὰ διερευνήσωμεν τὴν δυνατότητα ὑπολογισμοῦ τῆς ἔντροπίας ὡς πρὸς ποσότητα ἐπιλεγείσαν εἰς τὴν περιοχὴν μηδενικῆς πίεσεως.

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

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

διὰ μονοατομικὸν δὲ ἀέριον καταλήγει αὕτη εἰς τὴν :

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

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

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

Ἄλλὰ 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 οἰασθήποτε ἄλλης καταστάσεως. Διὰ πλείστας περιπτώσεις ἡ αὐθαιρεσία αὕτη, ἐφ' ὅσον ἐνδιαφερόμεθα διὰ διαφορὰς ἔντροπίας, δὲν δημιουργεῖ πρόβλημα. Δυνάμεθα, πρὸς

τούτοις, νὰ δώσωμεν εἰς τὴν αὐθαιρέτως ἐπιλεγείσαν κατάστασιν τιμὴν ἔντροπίας μηδενικῆν.

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

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

$$c_P = c_P^0 + c'_P(T) \quad (9.5.32)$$

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

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

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

$$s(P, T) = s(P_0, T_0) + c_P^0 \ln T + \int_0^T c'_P(T') \frac{dT'}{T'} - R \ln P - c_P^0 \ln T_0 + R \ln P_0 \quad (9.5.34)$$

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

$$h(P, T) = h(T_0) + c_P^0 T + \int_0^T c'_P(T') dT' - c_P^0 T_0 \quad (9.5.35)$$

Εισάγοντες τὰς (34) καὶ (35) εἰς τὴν (5) ἔχομεν διὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τὴν ἑξίσωσιν :

$$\frac{\mu(P, T)}{RT} = \frac{h(0)}{RT} - \frac{c_p^0}{R} \ln T + \frac{1}{RT} \int_0^T c'_p(T') dT' - \frac{1}{R} \int_0^T c'_p(T') \frac{dT'}{T'} - i + \ln P \quad (9.5.36)$$

ὅπου $h(0) = h(T_0) - c_p^0 T_0$, ἡ γραμμομοριακὴ ἔνθαλπια τοῦ αερίου εἰς $T=0$, καὶ

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

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

Ἐὰν ἐφαρμόσωμεν τὴν ἑξίσωσιν (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 ἀπαλοιφήν τῶν ὁμοίων ὄρων τὴν :

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

Ἡ ἑξίσωσις (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 ἰσχύη $c'_p = 0$. Εἶναι ἐπομένως προφανὲς ὅτι ἡ τιμὴ τῆς $s(T_0, P_0)$ εἰς τὴν ἑξίσωσιν δὲν δύναται νὰ ὀρισθῇ αὐθαίρετως. Ἡ τιμὴ τῆς i ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν εἰς τὴν μέτρησιν τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως χρησιμοποιηθεισῶν μονάδων.

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

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

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

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

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

§ 9.6. 'Η συνάρτησις τῆς πητικότητος καὶ τὸ χημικὸν δυναμικὸν πραγματικῶν ἀερίων

Εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον τὸ χημικὸν δυναμικὸν ὁμοιογενοῦς καθαρᾶς οὐσίας ὑπελογίσθη ὡς ἐξάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως ἐμμέσως ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν 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 καταστάσιν ἀναφορᾶς $P=0$ εἶναι ἀδύνατος, δεδομένου ὅτι τὸ ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ὀλοκλήρωμα δὲν συγκλίνει διὰ $P=0$ καὶ ἐπομένως δὲν ὑπάρχει. Ἐν τούτοις τόσον διὰ τὴν ἐντροπίαν ὅσον καὶ διὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν πραγματικῶν ἀερίων 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 διαφοροποιήσεως των ὡς πρὸς τὸ εἶδος καὶ τὸ μέγεθος τῶν διαμοριακῶν δυνάμεων (διὰ $P=0$ αἱ διαμοριακαὶ δυνάμεις τείνουν πρὸς τὸ μηδὲν καὶ ἐπομένως 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 ἐξάρτησιν τῆς ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Σύμπτωσις ὑπάρχει μόνον εἰς μίαν τῶν καταστατικῶν ἐξισώσεων, τὴν $f(P, v, T)=0$).

Εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον θὰ δεიχθῆ ἡ ὑπαρξίς μιᾶς τοιαύτης καταστάσεως ἀναφορᾶς. Ἐπίσης θὰ εἰσαχθῆ μία νέα συνάρτησις, ἡ τῆς πητικότητος, ἡ ὁποία θὰ ἀπλουστεύσῃ 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 δοθῆ 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 :

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

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

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