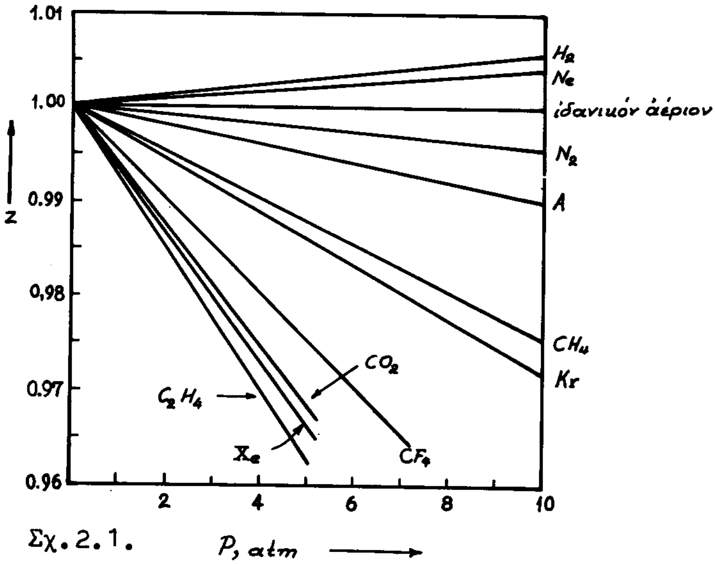
2. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

'Εάν ἡ θερμοκρασία ἑνός ἀερίου ἐλαττωθῇ ἐπαρκῶς, τοῦτο ὑγροποιεῖται καί τελικῶς στερεοποιεῖται. Αὔξησις τῆς πιέσεως ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν (ἰσόθερμος συμπίεσις) ὁδηγεῖ ἐπίσης εἰς τήν ὑγροποίησιν τοῦ ἀερίου, ἐφ' ὅσον ἡ θερμοκρασία εἶναι κατωτέρα δεδομένης κρισίμου τιμῆς T_k χαρακτηριστικῆς τοῦ ἀερίου. Κάτω τῆς τιμῆς αὐτῆς αἱ λαμβανόμεναι ἰσόθερμοι δεικνύουν χαρακτηριστικήν ἀσυνέχειαν. Ἡ ἀδυναμία τῆς ἐξισώσεως τῶν τελείων ἀερίων νά δικαιολογήσῃ ἤ προβλέψῃ τήν ἐμφάνισιν τῆς ἀσυνεχείας ταύτης, προκαλουμένης ἐκ τῆς μεταβολῆς τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, πρέπει νά θεωρηθῇ ὡς ἡ κυριωτέρα ἀνεπάρκεια αὐτῆς. Οἱ περιορισμοί εἶναι ἀρκετοί, ἐκτός τῆς περιπτώσεως τῆς μεγάλης ἀραιώσεως. Δηλαδή ἡ καταστατική ἐξίσωσις τῶν ἰδανικῶν ἀερίων εἶναι ὁριακή σχέσις ὑπό τήν ἔννοιαν ὅτι τά πραγματικά ἀέρια ἀκολουθοῦν ταύτην μόνον εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας καί χαμηλάς πιέσεις.

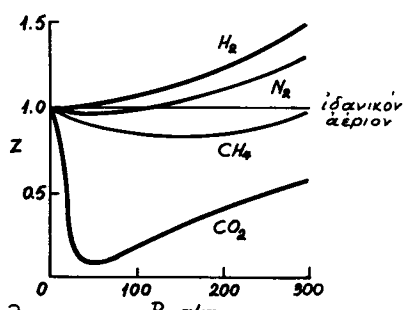
Συμφώνως πρός τήν ἐξίσωσιν (1.1) τό γινόμενον PV δεδομένης μάζης ἰδανικοῦ ἀερίου, εἰς σταθεράν θερμοκρασίαν, εἶναι σταθερόν εἰς ὅλας τάς πιέσεις. Εἰς τά πραγματικά ἀέρια τό γινόμενον PV διά δεδομένην θερμοκρασίαν οὐδόλως εἶναι σταθερόν, ἀλλά συνάρτησις τῆς πιέσεως.

'Εμφανεστέρα εἰκών τῆς ἰδανικότητος τῶν ἀερίων ἐπιτυγχάνεται ἐάν λάβωμεν εἰς διάγραμμα τήν ἐξάρτησιν τοῦ παράγοντος συμπιεστότητος, $Z=\frac{Pv}{RT}$, ἐκ τῆς πιέσεως, ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν, ἡ ὁποία δίδει, διά τά ἰδανικά ἀέρια, ὁριζοντίαν εὐθεῖαν γραμμήν. Οὕτως εἰς μικράς σχετικῶς πιέσεις ἡ ἐξάρτησις τοῦ παράγοντος συμπιεστότητος ἐκ τῆς πιέσεως εἶναι γραμμική, ὡς ἐμφαίνεται εἰς τό σχῆμα (2.1) διά τήν θερμοκρασίαν 0°C.



Σχ. 2.1.

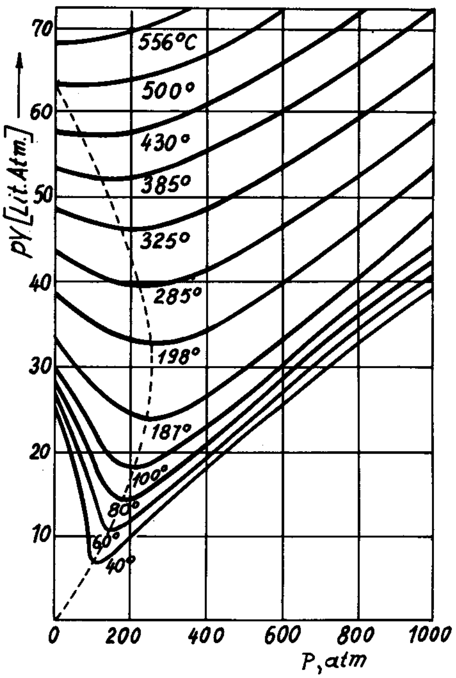
Τά πραγματικά ἀέρια ἔχουν εἴτε θετικήν κλίσιν (θετική ἀπόκλισις) εἴτε ἀρνητικήν τοιαύτην (ἀρνητική ἀπόκλισις).
Εἰς μεγαλυτέρας πιέσεις ἔχομεν τό σχῆμα (2.2).



Σχ. 2.2.

Εἰς τό σχῆμα τοῦτο παρατηροῦμεν ὅτι δι' ὡρισμένα ἀέρια (λ.χ. N_2, εὐκόλως ὑγροποιούμενα ἀέρια ὡς CO_2, κλπ) ἔχομεν ἕνα ἐλάχιστον. Τό σχῆμα (2.3), ἀναφερόμενον εἰς τό CO_2, δεικνύει τήν ἐμφάνισιν τοῦ ἐλαχίστου τούτου συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας.

Εἰς ἀρκούντως ὑψηλάς θερμοκρασίας ἐξαφανίζεται τό ἐλάχιστον καί τό γινόμενον PV συνεχῶς αὐξάνεται. Ἐάν ἑνώσωμεν



Σχ.2.3.

τά σημεῖα τῶν ἐλαχίστων λαμβάνομεν τήν ἐν τῷ σχήματι καμπύλην. Αὕτη δεικνύει ὅτι, δι' ὅλα τά ἀέρια, ὑπάρχει μία θερμοκρασία, ἡ καλουμένη θερμοκρασία Boyle, κατά τήν ὁποίαν ἡ ἰσόθερμος καμπύλη ὁδεύει ἀρχικῶς παραλλήλως πρός τόν ἄξονα τῶν πιέσεων,(ψευδοϊδανικότης), αὐξανομένη ἀργότερον. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν ἰσχύει ὁ νόμος τῶν Boyle-Mariotte μέχρις εὐρείας, σχετικῶς, περιοχῆς πιέσεως.

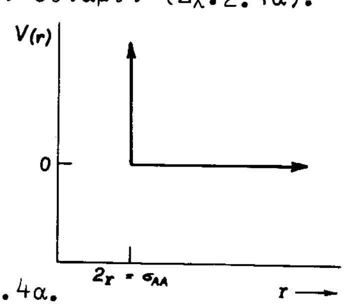
'Εφ' ὅσον κάτωθεν τῆς θερμοκρασίας Boyle ἔχομεν ἐλάχιστον καί ἄνωθεν αὐτῆς αὐξανομένην καμπύλην, δυνάμεθα νά θεωρήσωμεν ὅτι τήν πορείαν τῶν καμπυλῶν καθορίζουν δύο τουλάχιστον παράγοντες.

2. 1. 'Εξίσωσις Van der Waals

'Η ἐξίσωσις Van der Waals ἐξετάζεται ἐνταῦθα καθ' ὅσον ἐπιτρέπει τήν, κατά φυσικόν τρόπον, περιγραφήν τῆς συμπεριφορᾶς τῶν πραγματικῶν ἀερίων ὡς καί τήν συσχέτισιν τῆς ἀερίου καί τῆς ὑγρᾶς καταστάσεως. Ἕν ἀέριον δύναται νά μεταβῇ εἰς τήν ὑγράν κατάστασιν κατά τρόπον συνεχῆ, ὡς διαπιστοῦται πειραματικῶς, ἀλλά καί περιγράφεται τυπικῶς διά τῆς ἐξισώσεως Van der Waals.

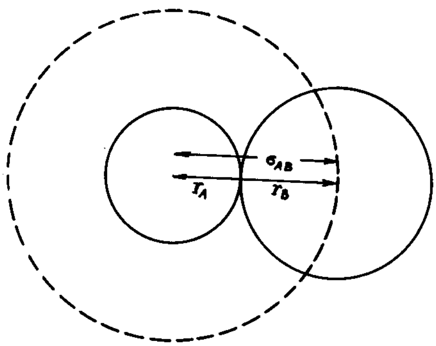
Διά τό ἰδανικόν ἀέριον ἐθεωρήσαμεν ὅτι ὁ ὄγκος τῶν μορίων εἶναι ἀμελητέος καί ὅτι μεταξύ τῶν μορίων δέν ἀσκοῦνται δυνάμεις ἕλξεως ἤ ἀπώσεως. Ἕν πραγματικόν ἀέριον, εἰς θερμοκρασίαν χαμηλοτέραν τῆς κρισίμου, συμπιεζόμενον μεταβάλλεται εἰς ὑγρόν, ὁ ὄγκος τοῦ ὁποίου, μολονότι πολύ μικρότετερος τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου, εἶναι ἐν πάσῃ περιπτώσει καθωρισμένος. Τό γεγονός ὅτι ὁ ὄγκος τοῦ ὑγροῦ δέν μεταβάλλεται σοβαρῶς μέ αὔξησιν τῆς πιέσεως, ὑποδηλοῖ ὅτι τά μόρια τοῦ ὑγροῦ εἰς μικράς ἀποστάσεις ἀσκοῦν ἀπωστικάς δυνάμεις.
Ἡ ὑγροποίησις, ἐξ ἄλλου, τῶν ἀερίων δεικνύει ὅτι πρέπει νά ὑπάρχουν καί ἑλκτικαί δυνάμεις μεταξύ τῶν μορίων, αἱ ὁποῖαι αὐξάνουν μέ ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου.

Ἡ πολύ μικρά συμπιεστότης τῶν ὑγρῶν ὡς καί τό γεγονός ὅτι ὁ παράγων συμπιεστότητος τῶν ἀερίων αὐξάνει πάντοτε μέ αὔξησιν τῆς πιέσεως, εἰς τήν περιοχήν τῶν ὑψηλῶν πιέσεων, δύναται νά ἐξηγηθῇ ἐάν δεχθῶμεν ὅτι τά μόρια εἶναι σκληραί σφαῖραι, ὡρισμένης ἀκτῖνος r, μεταξύ τῶν ὁποίων δέν ἀσκοῦνται ἀπωστικαί δυνάμεις εἰμή μόνον ὅταν ταῦτα εὑρίσκωνται ἐντός τοῦ πεδίου δυνάμεων ἑτέρου μορίου, ὅτε ἡ δυναμική ἐνέργεια V(r) καθίσταται ἀπείρως θετική καί συνεπῶς ἀντιστοιχεῖ εἰς ἀπωστικήν δύναμιν (Σχ.2.4α).



Σχ.2.4α.

Ἡ ἀπόστασις σ_{AA} μεταξύ τῶν κέντρων δύο μορίων, ὅταν ἐμφανίζωνται αἱ ἀπωστικαί δυνάμεις, εἶναι $\sigma_{AA}= 2r_A$. Εἰς περίπτωσιν δύο ἀνομοίων μορίων A,B, ἀκτίνων r_A καί r_B, ἡ ἀπόστασις τῆς πλησιεστέρας προσεγγίσεως τούτων εἶναι: $\sigma_{AB}=r_A+r_B$, (σχ. 2.4β). Ἡ "διάμετρος" σ_{AB} εἶναι, ἐν τῇ πραγματικότητι, ἡ ἀκτίς τοῦ ἀποκλειομένου ὄγκου (συνόγκου). Εἰς τήν περίπτωσιν δύο ὁμοίων μορίων οὗτος εἶναι ἴσος πρός $4/3\ \pi\sigma^3_{AA} = 4/3\pi(2r_A)^3 = 8.4/3\pi r^3_A = 8\upsilon_m$, ὅπου υ_m ὁ ὄγκος τοῦ μορίου. Ἐφ' ὅσον ὁ ἀποκλειόμενος ὄγκος ἑνός ζεύγους μορίων εἶναι $8\upsilon_m$ ἕπεται ὅτι ὁ διαθέσιμος ὄγκος τῶν N μορίων εἶναι



Σχ.2.4β.

$$\left[V(V-8\upsilon_m)\ldots(V-(N-1)8\upsilon_m)\right]^{1/N}\simeq$$
$$\simeq V-4N\upsilon_m\ .$$

Ἐπομένως κατά μόριον ἔχομεν σύνογκον $4\upsilon_m$ καί κατά γραμμομόριον θά ἔχωμεν $b = 4N_L\upsilon_m$. Ἤτοι ὁ ὄγκος b ἰσοῦται πρός τό 4πλάσιον τοῦ ὄγκου τῶν μορίων. Πρέπει νά τονισθῇ ὅτι αἱ πειραματικῶς λαμβανόμεναι τιμαί τοῦ b διά διαφόρων μεθόδων, δεικνύουν ὅτι ἡ b δέν εἶναι πραγματική σταθερά, ἀλλά ἐλαττοῦται μέ ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου. Τοῦτο ὑποδηλοῖ ποιάν τινα συμπιεστότητα τοῦ μορίου. Δηλαδή αἱ ἀπωστικαί δυνάμεις δέν μεταβάλλονται ἀποτόμως ἀπό μηδενός εἰς ἄπειρον, ὅταν ἡ διαμοριακή ἀπόστασις καταστῇ μικροτέρα τοῦ 2r, ἀλλά μεταβάλλονται κατά συνεχῆ τρόπον, ὡς θά ἴδωμεν εἰς ἑπόμενον κεφάλαιον.

Τό ὑπόδειγμα τοῦτο εἶναι χρήσιμον διά τήν συμπεριφοράν τῶν πραγματικῶν ἀερίων εἰς ὑψηλάς πιέσεις, ἐάν ἡ θερμοκρασία εἶναι ἐπίσης ἐπαρκῶς ὑψηλή ὥστε νά ἀγνοήσωμεν τάς ἑλκτικάς δυνάμεις. Χρησιμεύει ἐπίσης εἰς τόν ὑπολογισμόν τῶν μοριακῶν συγκρούσεων.

Αἱ ἀρνητικαί ἀποκλίσεις, ἐκ τῆς ἰδανικῆς συμπεριφορᾶς, τῶν πραγματικῶν ἀερίων δύνανται νά ἑρμηνευθοῦν διά τῆς παραδοχῆς τῆς ὑπάρξεως ἑλκτικῶν δυνάμεων μεταξύ τῶν μορίων.

Εἰς πρώτην προσέγγισιν δυνάμεθα νά θεωρήσωμεν ὅτι: (α) τά μόρια τοῦ ἀερίου καταλαμβάνουν μικρόν μέν ἀλλ' ὑπολογιζόμενον ποσοστόν τοῦ ὁλικοῦ ὄγκου καί (β) ἐμφανίζονται μόνον ἑλκτικαί δυνάμεις μεταξύ τῶν μορίων κατά τήν ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου. 'Αγνοοῦμεν δηλαδή τήν ὕπαρξιν ἀπωστικῶν δυνάμεων.

'Εκκινῶν ὁ Van der Waals ἐκ τῶν ὑποθέσεων τούτων διετύπωσε τήν γνωστήν ἐξίσωσιν τῶν πραγματικῶν ἀερίων:

$$\left(P + \frac{\alpha}{v^2}\right)(v-b)=RT \qquad (2.1)$$

ὅπου α καί b εἶναι σταθεραί ἀναφερόμεναι εἰς τάς ἑλκτικάς δυνάμεις καί τό μέγεθος τῶν μορίων ἀντιστοίχως, καί v ὁ γραμμομοριακός ὄγκος. 'Εάν b εἶναι σύνογκος τῶν μορίων, τότε ὁ ἐλεύθερος ὄγκος, δηλαδή ὁ διατιθέμενος διά τήν κίνησιν τῶν μορίων, δέν εἶναι ὁ ὄγκος v τοῦ δοχείου ἀλλά ὁ v-b καί κατά συνέπειαν ἡ ἐξίσωσις τῶν ἰδανικῶν ἀερίων γράφεται:

$$P(v-b)=RT \quad (\text{ἐξίσωσις Clausius}) \qquad (2.2)$$

ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει ὅτι:

$$v = \frac{RT}{P}+b \qquad (2.3)$$

Βάσει τῆς σχέσεως ταύτης δικαιολογεῖται ἡ θετική κλίσις τῆς καμπύλης τοῦ H_2 εἰς τό σχῆμα (2.1), ὄχι ὅμως ἡ ἀρνητική κλίσις τῶν ἄλλων ἀερίων. 'Εφ'ὅσον:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \qquad (2.4)$$

ἕπεται:

$$Z = \frac{P}{RT}\left(\frac{RT}{P} +b\right)=1+\left(\frac{b}{RT}\right)P \qquad (2.5)$$

ἤτοι ὁ παράγων συμπιεστότητος εἶναι εὐθύγραμμος συνάρτησις τῆς πιέσεως μέ θετικήν κλίσιν $\left(\frac{b}{RT}\right)$.

Ὁ ὄγκος b ἰσοῦται, ὡς εἴδομεν, πρός τό τετραπλάσιον τοῦ ὄγκου τῶν μορίων ἤτοι:

$$b = 4N_L\upsilon_m = \frac{2}{3}\pi N_L\sigma^3 \qquad (2.6)$$

Ἡ σταθερά α ἀποτελεῖ μέτρον τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων τῶν μορίων. Ἡ δύναμις, τήν ὁποίαν ἀσκεῖ ἕν ἀέριον ἐπί τῆς μονάδος ἐπιφανείας τοῦ τοιχώματος τοῦ δοχείου, ἀποτελεῖ τήν παρατηρουμένην πίεσιν. Ὅταν δέν ὑπάρχουν ἑλκτικαί δυνάμεις μεταξύ τῶν μορίων, ἡ πίεσις τήν ὁποίαν ἀσκεῖ τό ἀέριον, ὀφειλομένη εἰς τήν θερμικήν κίνησιν, εἶναι ἡ $P_{\iota\delta}$. Ἐάν ὅμως ἕν κινούμενον πρός τό τοίχωμα τοῦ δοχείου μόριον ὑφίσταται μοριακάς ἕλξεις πρός τό ἐσωτερικόν ὑπό ἑτέρων μορίων, τότε μέρος τῆς ἐνεργείας αὐτοῦ θά καταναλωθῇ διά τήν ὑπερνίκησιν τῶν ἕλξεων τούτων καί κατά συνέπειαν τό μόριον τοῦτο δέν θά προσκρούσῃ ἐπί τοῦ τοιχώματος μετά τῆς αὐτῆς δυνάμεως, μετά τῆς ὁποίας θά προσέκρουεν ἐάν δέν ὑπῆρχον αἱ ἑλκτικαί δυνάμεις μεταξύ τῶν μορίων. Ἑπομένως ἡ παρατηρουμένη πίεσις P εἶναι μικροτέρα τῆς $P_{\iota\delta}$ κατά τήν ποσότητα P΄ ἡ ὁποία καλεῖται συνήθως ἐνδοπίεσις.

Ἄρα:

$$P = P_{\iota\delta} - P' \Longrightarrow P_{\iota\delta} = P + P'$$

Ἡ ἐξίσωσις λοιπόν (2.2) δύναται νά γραφῇ περαιτέρω:

$$(P+P')(v-b)=RT \qquad (2.7)$$

Ὁ ὅρος ἐνδοπίεσις χρησιμοποιεῖται πρός ἀντιδιαστολήν ἀπό τῆς δυναμικῆς πιέσεως τῶν μορίων τοῦ ἀερίου.

Αἱ δυνάμεις συνοχῆς ἑνός ἀερίου ὀφείλονται εἰς τάς μεταξύ τῶν μορίων ἕλξεις. Αἱ δυνάμεις ἕλξεως εἶναι μικρᾶς ἐμβελείας, ἤτοι δροῦν μεταξύ γειτονικῶν μόνον μορίων. Ἡ ἐνδοπίεσις εἶναι ἀνάλογος τοῦ ἀριθμοῦ ἑλκόντων καί ἑλκομένων μορίων, ἤτοι εἶναι ἀνάλογος τοῦ c^2.

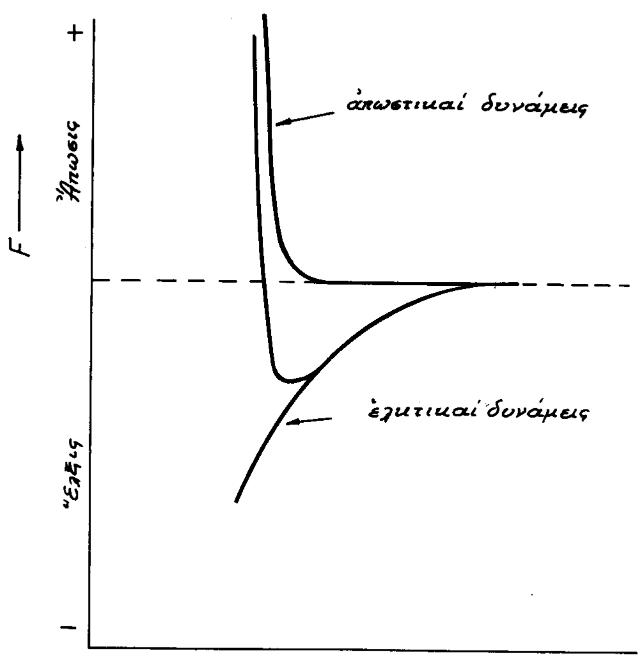
'Αλλά c= n/V. 'Επομένως:

$$P \sim \frac{1}{V^2} \quad \text{ἤ} \quad P' = \frac{\alpha}{V^2} \qquad (2.8)$$

'Εάν τήν σχέσιν ταύτην ἀντικαταστήσωμεν εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.7), λαμβάνομεν τήν ἐξίσωσιν Van der Waals.

2. 2. Δυναμική ἐνέργεια συναρτήσει τῶν διαμοριακῶν δυνάμεων

Τάς τροποποιήσεις, τάς ὁποίας εἰσήγαγεν ὁ Van der Waals εἰς τήν ἐξίσωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων, δυνάμεθα νά θέσωμεν ἐπί μιᾶς πλέον θεωρητικῆς βάσεως. Κατά τήν προσέγγισιν δύο σφαιρικῶν μορίων (π.χ. ἀτόμων ἀργοῦ) ὁ γενικός χαρακτήρ τῆς μεταβολῆς τῶν διαμοριακῶν δυνάμεων F συναρτήσει τῆς διαμοριακῆς ἀποστάσεως r παρέχεται ὑπό τοῦ σχήματος (2.5).



Σχ.2.5.

Μολονότι ὁ ὁμοιοπολικός, ὁ ἰοντικός ὡς καί ὁ μεταλλικός δεσμός χρησιμοποιοῦνται διά τήν ἐξήγησιν τῶν χαρακτηριστικῶν δομῆς εἰς τήν στερεάν, ὑγράν ἤ ἀέριον φάσιν πολλῶν οὐσιῶν, ὑπάρχει ἕνας μεγάλος ἀριθμός συστημάτων τά ὁποῖα δέν χαρακτηρίζονται ἀπό τάς ὡς ἄνω κατηγορίας δεσμῶν. Δυνάμεθα νά θεωρήσωμεν ὡς χαρακτηριστικόν παράδειγμα τά ἀδρανῆ ἀέρια. Τά ἄτομα τούτων εἶναι σφαιρικῶς συμμετρικά καί δέν δύνανται νά δημιουργήσουν δεσμούς τῶν προηγουμένων κατηγοριῶν. Ἐν τούτοις ὅμως ἡ ὕπαρξις αὐτῶν εἰς ὑγράν ἤ στερεάν κατάστασιν ὁδηγεῖ εἰς τό συμπέρασμα ὅτι πρέπει νά ἐμφανίζωνται μεταξύ αὐτῶν δυνάμεις. Παρόμοιαι δυνάμεις πρέπει νά ὑπάρχουν καί μεταξύ τῶν μορίων H_2, N_2, CH_4 κλπ, τά ὁποῖα ἔχουν χρησιμοποιήσει τά διαθέσιμα ἠλεκτρόνιά των εἰς τόν σχηματισμόν τοῦ μορίου. Ἕν ἰδιαίτερον χαρακτηριστικόν τῶν δυνάμεων τούτων εἶναι ὅτι αὗται εἶναι ἀσθενεῖς. Αἱ οὐσίαι, εἰς τάς ὁποίας ἔχομεν τοιαύτας ἀσθενεῖς δυνάμεις, εἶναι συνήθως ἀέρια εἰς συνήθη θερμοκρασίαν καί τά σημεῖα ζέσεως αὐτῶν εἶναι λίαν χαμηλά. Τοῦτο ἰσχύει ἰδιαιτέρως διά τά ἀδρανῆ ἀέρια. Ἡ θερμότης ἐξαχνώσεως τοῦ Cl_2 εἶναι 5 kcal/mole ἐνῷ ἡ ἐνέργεια διασπάσεως τοῦ δεσμοῦ Cl-Cl εἶναι 57 kcal/mole. Εἶναι προφανές ὅτι αἱ δυνάμεις μεταξύ δύο μορίων Cl_2 εἶναι λίαν μικραί ἔναντι τοῦ ὁμοιοπολικοῦ δεσμοῦ ὅστις συγκρατεῖ δύο ἄτομα χλωρίου εἰς τό μόριον Cl_2.

Ἡ ὕπαρξις τῶν ἑλκτικῶν τούτων δυνάμεων διετυπώθη τό πρῶτον ὑπό τοῦ Van der Waals ὁ ὁποῖος εἰσήγαγε τόν ὅρον α/v^2 εἰς τήν καταστατικήν του ἐξίσωσιν, χαρακτηρίζονται δέ αἱ δυνάμεις αὗται ὡς δυνάμεις Van der Waals.

Δυνάμεθα νά διακρίνωμεν τρεῖς συνεισφοράς εἰς τήν διαμοριακήν ἐνέργειαν τῶν δυνάμεων ἕλξεως Van der Waals.

α) Ἐάν τά μόρια ἔχουν μόνιμον διπολικήν ροπήν (ἤτοι ὅταν δέν συμπίπτῃ τό κέντρον βάρους τοῦ θετικοῦ μέ τό τοῦ ἀρνητικοῦ φορτίου τοῦ μορίου), ἡ ἐμφάνισις τῶν δυνάμεων ἕλξεως ὀφείλεται εἰς τήν ἠλεκτροστατικήν ἀλληλεπίδρασιν τῶν δύο διπόλων. Μόρια τά ὁποῖα εἶναι ἀσύμμετρα, ὡς τό HBr, H_2O

κλπ. ἔχουν μόνιμον διπολικήν ροπήν, ἥτις γενικῶς εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀσυμμετρίας αὐτῶν. Ἡ διαμοριακή ἐνέργεια ἕλξεως δύο μορίων μέ διπολικήν ροπήν μ, διά τιμάς r μεγάλας ἐν σχέσει πρός τήν ἀπόστασιν τῶν φορτίων εἰς τό δίπολον, ὑπολογίζεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως:

$$V_{D-D} = -\frac{2\mu^4}{3kTr^6} \qquad (2.9)$$

Εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας, λόγῳ τῆς θερμικῆς κινήσεως ἡ ὁποία δρᾶ ἀνταγωνιστικῶς εἰς τόν προσανατολισμόν τῶν διπόλων, ἡ ἀλληλεπίδρασις αὐτή (πόλωσις ἐκ προσανατολισμοῦ) καθίσταται μικροτέρα.

β) Δευτέρα συνεισφορά δυνάμεων Van der Waals προκύπτει ἐκ τῆς πολώσεως ἐκ παραμορφώσεως τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ νέφους ἑνός πολικοῦ μορίου ὑπό γειτονικοῦ διπόλου. Ἡ ἐπαγωγική αὕτη ἐπίδρασις, προστιθεμένη εἰς τήν πρώτην, ὁδηγεῖ εἰς μικράν αὔξησιν τῆς ἕλξεως καί χαρακτηρίζεται ὡς ἐπαγωγική διπολική ἐπίδρασις. Διά ζεῦγος μορίων διπολικῆς ροπῆς μ καί πολωσίμου α, ἡ ἐπαγωγική διπολική ἐνέργεια ἕλξεως εἶναι:

$$V_{ind} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \qquad (2.10)$$

γ) Μολονότι αἱ δύο προηγούμεναι ἀλληλεπιδράσεις ἐμφανίζονται μεταξύ πολικῶν μορίων, ἐν τούτοις δέν εἶναι καί αἱ μοναδικαί. Ὅλα τά μόρια, περιλαμβανομένων καί τῶν μή πολικῶν μορίων, ἕλκονται μεταξύ των. Ἡ ὑγρά ἐπί παραδείγματι κατάστασις ἀποτελεῖ γενικόν φαινόμενον. Οὐδεμία ἐκ τῶν ἀλληλεπιδράσεων τούτων δύναται νά ἐξηγήσῃ τήν στερεάν ἤ ὑγράν κατάστασιν τῶν ἀδρανῶν ἀερίων, τοῦ H_2, N_2, CH_4 κλπ. μή πολικῶν μορίων. Οὐδείς συνδυασμός τῶν ἐξισώσεων τῶν δύο προηγουμένων ἀλληλεπιδράσεων δίδει ἀποτελέσματα σύμφωνα μέ τό πείραμα.

Ἡ ἑρμηνεία τῆς προελεύσεως τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων μεταξύ τοιούτων μορίων ἐδόθη ὑπό τοῦ London. Θεωρήσωμεν διά τήν

ἁπλότητα ἕν ἄτομον ἀργοῦ. Μολονότι ἡ ἠλεκτρονιακή κατανομή περί τόν πυρῆνα εἰς τοιαῦτα ἄτομα εἶναι σφαιρική, ἐν τούτοις ἡ τοιαύτη κατανομή τῶν ἠλεκτρονίων ἀποτελεῖ χρονικῶς μέσην κατανομήν. Συνεπῶς εἶναι δυνατόν στιγμιαίως, λόγῳ τῆς κινήσεως τῶν ἠλεκτρονίων, τό κέντρον βάρους τοῦ θετικοῦ φορτίου νά μή συμπίπτῃ μέ τό τοῦ ἀρνητικοῦ φορτίου. Δημιουργεῖται οὕτως ἕν πρόσκαιρον δίπολον. Ὁ προσανατολισμός τοῦ ἀνύσματος τῆς διπολικῆς ῥοπῆς μεταβάλλεται σταθερῶς μέ τήν κίνησιν τῶν ἠλεκτρονίων, ἀλλ'ἡ μέση τιμή τῆς διπολικῆς ῥοπῆς εἶναι μηδενική. Τό δημιουργηθέν ὅμως πρόσκαιρον δίπολον ἐπιδρᾶ ἐπί ἑνός γειτονικοῦ ἀτόμου καί προκαλεῖ πόλωσιν ἐξ ἐπαγωγῆς.
Ἐντός τοῦ δημιουργουμένου πεδίου τά δίπολα ταῦτα προσανατολίζονται κατά τρόπον ὁδηγοῦντα εἰς τήν ἐμφάνισιν ἑλκτικῶν δυνάμεων ἐκ πολώσεως. Ἡ διαμοριακή ἐνέργεια λόγῳ τῶν δυνάμεων τούτων, καλουμένων δυνάμεων London, δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$V_L = -\frac{3h\nu_o\alpha^2}{4r^6} = -\frac{3I\alpha^2}{4r^6} \qquad (2.11)$$

ὅπου $I=h\nu_o$ ἡ ἐνέργεια ἰονισμοῦ τοῦ ἀτόμου ἤ μορίου καί α τό πολώσιμον αὐτοῦ.
Τοιαύτη ἀλληλεπίδρασις ἐμφανίζεται μεταξύ ὅλων τῶν μορίων, ἀνεξαρτήτως ἐάν πρόκειται περί μορίων μέ μόνιμον ἤ μή διπολικήν ῥοπήν.
Συνεπῶς ἡ ὁλική διαμοριακή ἐνέργεια λόγῳ τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων Van der Waals δύναται νά δοθῇ ὑπό τοῦ τύπου:

$$V(r) = -\frac{2\mu^4}{3kTr^6} - \frac{2\alpha\mu^2}{r^6} - \frac{3\alpha^2 h\nu_o}{4r^6} \qquad (2.12)$$

ὅστις συμφωνεῖ μέ τά πειραματικά ἀποτελέσματα. Διά τά συμμετρικά ἄτομα ἤ μόρια ἔχομεν μόνον τόν τελευταῖον ὅρον.
Ὅσον περισσότερον πολικά εἶναι τά μόρια, τόσον σημαντικώτερος καθίσταται ὁ πρῶτος ἐκ τῶν δύο ὅρων. Ἐπί παραδείγματι, διά τά μόρια Ar, HCl, H_2O εἰς $r=5\,\mathring{A}$, $T=298^oK$ ἔχομεν:

$$\text{Ar} \quad V(r)\left[10^{15}\ (\text{erg/molecule})\right] = 0.00+0.00+2.90=2.90$$

$$\text{HCl} \quad V(r) = 1.20+0.36+7.80=9.36$$

$$H_2O \quad V(r) = 11.90+0.65+2.60=15.15$$

Ἡ διαμοριακή ἐνέργεια ἕλξεως κατά τήν ἐξίσωσιν (2.12), εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς ἕκτης δυνάμεως τῆς ἀποστάσεως καί δύναται νά λάβῃ τήν μορφήν:

$$V(r) = -\frac{A}{r^6} \tag{2.13}$$

ὅπου A σταθερά ἀναλογίας ἔχουσα διάφορον τιμήν διά διάφορα εἴδη μορίων. Ἡ δύναμις ἕλξεως εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς ἑβδόμης δυνάμεως τῆς διαμοριακῆς ἀποστάσεως r ἤτοι:

$$F_\alpha = -\frac{K}{r^7} \tag{2.14}$$

ὅπου K εἶναι θετική σταθερά.

Εἰς περίπτωσιν σφαιρικῶν μορίων ἡ τιμή τῆς K ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἐνεργείας ἰονισμοῦ καί τοῦ πολωσίμου τῶν μορίων. Τό πρόσημον - τίθεται διότι ἡ ἑλκτική δύναμις λαμβάνεται κατά συνθήκην ὡς ἀρνητική.

Ἡ ἐμφάνισις τῶν ἀπωστικῶν δυνάμεων ὀφείλεται εἰς τήν, λόγῳ προσεγγίσεως, ἐπικάλυψιν τῶν ἠλεκτρονιακῶν νεφῶν. Ἡ ἐξάρτησις τῶν ἀπωστικῶν δυνάμεων ἐκ τῆς διαμοριακῆς ἀποστάσεως παρέχεται ὑπό τῆς σχέσεως τοῦ Lennard-Jones:

$$F_r = \frac{L}{r^n} \tag{2.15}$$

ὅπου L καί n ἐμπειρικαί σταθεραί. Ἐφ'ὅσον εἰς μικράς ἀποστάσεις ὑπερισχύουν αἱ ἀπωστικαί δυνάμεις, ἕπεται ὅτι ἡ τιμή τοῦ ἐκθέτου n πρέπει νά εἶναι μεγαλυτέρα τοῦ 7 τῆς ἐξισώσεως (2.14). Ἡ τιμή τοῦ n κεῖται μεταξύ 13 καί 15, διά σφαιρικά δέ μόρια εἶναι 13.

Κατά συνέπειαν ἡ ἐξάρτησις τῶν διαμοριακῶν δυνάμεων μεταξύ σφαιρικῶν μορίων ἐκ τῆς ἀποστάσεως r θά εἶναι:

$$F = F_r + F_\alpha = \frac{L}{r^{13}} - \frac{K}{r^7} \tag{2.16}$$

῾Η μεταβολή τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας V(r) κατά τήν μεταβολήν τῆς διαμοριακῆς ἀποστάσεως κατά dr εἶναι:

$$dV(r) = -\,Fdr$$

῾Επομένως:

$$V(r) = -\int_{\infty}^{r}\left(\frac{L}{r^{13}} - \frac{K}{r^{7}}\right)dr = \frac{L}{12r^{12}} - \frac{K}{6r^{6}}$$

῾Η προηγουμένη σχέσις δύναται νά γραφῆ:

$$V(r) = \frac{k_r}{r^{12}} - \frac{k_\alpha}{r^{6}} \qquad (2.17)$$

ὅπου k_α καί k_r ἐμπειρικαί παράμετροι χαρακτηριστικαί τοῦ ζεύγους τῶν μορίων. Τό δυναμικόν τό παρεχόμενον ὑπό τῆς ἐξισώσεως (2.17) καλεῖται "δυναμικόν Lennard-Jones" ἤ "δυναμικόν 12-6".

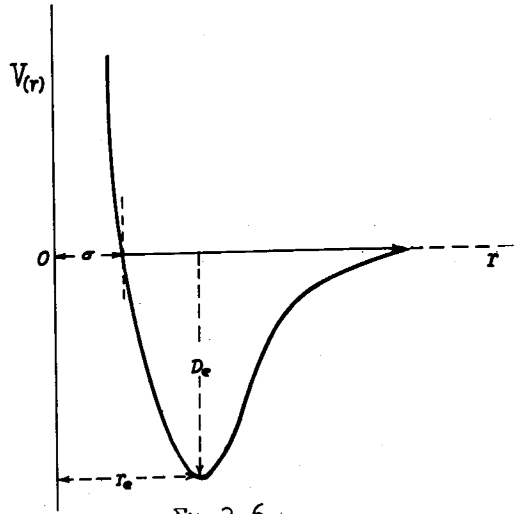
Διά $r = \infty$ ἔχομεν $V_\infty = 0$.

2. 3. Δυναμική ἐνέργεια καί ἐνέργεια διασπάσεως ζεύγους μορίων

῾Η ἐξίσωσις (2.17) δύναται νά γραφῆ ὑπό τήν γενικήν μορφήν:

$$V(r) = k_r r^{-n} - k_\alpha r^{-m} \qquad (2.18)$$

Τό σχῆμα (2.6) ἀποδίδει τήν τοιαύτην σχέσιν.



Σχ. 2.6.

῞Οταν ἡ ἐνέργεια τοῦ ζεύγους τῶν μορίων κεῖται εἰς τό ἐλάχιστον τῆς καμπύλης, τότε αἱ μεταξύ τῶν μορίων δυνάμεις ἕλξεως καί ἀπώσεως ἐξισοῦνται, ἤτοι $F(r_e)=0$. Ἑπομένως θά ἔχωμεν:

$$\left(\frac{dV(r)}{dr}\right)_{r=r_e} = -k_r n r_e^{-(n+1)} + k_\alpha m r_e^{-(m+1)} = 0 \qquad (2.19)$$

ὅπου r_e ἡ ἀπόστασις ἰσορροπίας, ἀντιστοιχοῦσα εἰς τό ἐλάχιστον τῆς καμπύλης.

Συνεπῶς ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.19) δι'ἁπλοῦ ὑπολογισμοῦ προκύπτει ὅτι:

$$r_e^{n-m} = \frac{nk_r}{mk_\alpha} \qquad (2.20)$$

καί ἄρα:

$$k_r = \frac{m}{n} k_\alpha r_e^{n-m} \qquad (2.21)$$

Ἡ ἐμφάνισις τοῦ ἐλαχίστου εἶναι δυνατή διά $n>m$.

Ἡ συνθήκη $\left(d^2V(r)/dr^2\right)_{r=r_e} > 0$, ἤτοι

$$n(n+1)k_r r_e^{-(n+2)} - m(m+1)k_\alpha r_e^{-(m+2)} > 0$$

βάσει τῆς ἐξισώσεως (2.20), δίδει $n>m$.

Δι'ἀντικαταστάσεως τῆς τιμῆς k_r τῆς ἐξισώσεως (2.21) εἰς τήν (2.18) προκύπτει ὅτι ἡ ἐνέργεια V_e, ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τό ἐλάχιστον τῆς καμπύλης, εἶναι:

$$V_e = \frac{m}{n} k_\alpha r_e^{n-m-n} - k_\alpha r_e^{-m}$$

$$= k_\alpha r_e^{-m}\left(\frac{m}{n} - 1\right) \qquad (2.22)$$

Καθ'ὅμοιον τρόπον εὑρίσκομεν:

$$V_e = k_r r_e^{-n}\left(1 - \frac{n}{m}\right) \qquad (2.23)$$

῎Αρα:

$$k_r = V_e r_e^{n}\left(\frac{m}{m-n}\right) \qquad (2.24)$$

καί :

$$k_\alpha = V_e r_e^{m}\left(\frac{n}{m-n}\right) \qquad (2.25)$$

Δυνάμεθα συνεπῶς νά γράφωμεν τήν ἐξίσωσιν (2.18) ὡς ἑξῆς:

$$V(r) = V_e\left(\frac{m}{m-n}\right)\left(\frac{r_e}{r}\right)^{n} - V_e\left(\frac{n}{m-n}\right)\left(\frac{r_e}{r}\right)^{m}$$

$$= V_e \frac{1}{m-n}\left[m\left(\frac{r_e}{r}\right)^n - n\left(\frac{r_e}{r}\right)^m \right] \qquad (2.26)$$

Ἡ ἐνέργεια διασπάσεως τοῦ ζεύγους εἶναι:

$$D_e = V_\infty - V_e = - V_e$$

Διά $V(r) = 0$, ὅτε $r = \sigma$ (σχ.2.6), ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.26)ἔχομεν:

$$m\left(\frac{r_e}{\sigma}\right)^n = n\left(\frac{r_e}{\sigma}\right)^m \qquad (2.27)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.27) προκύπτει εὐκόλως ὅτι:

$$\frac{\sigma}{r_e} = \left(\frac{m}{n}\right)^{1/n-m} \quad \text{καί} \quad r_e = \sigma\left(\frac{n}{m}\right)^{1/n-m} \qquad (2.28)$$

Ἀντικαθιστῶντες τήν τιμήν ταύτην τοῦ r_e καί τήν $V_e = -D_e$ εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.26) λαμβάνομεν:

$$V(r) = D_e \frac{1}{n-m}\left[m\left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{n}{n-m}}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - n\left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right] \qquad (2.29)$$

Ἐπειδή:

$$m\left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{n}{n-m}} = \left(\frac{n^n}{m^m}\right)^{\frac{1}{n-m}} \qquad (2.30)$$

καί

$$n\left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} = \left(\frac{n^n}{m^m}\right)^{\frac{1}{n-m}} \qquad (2.31)$$

ἀντικαθιστῶντες τάς ἐξισώσεις (2.30) καί (2.31) εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.29) λαμβάνομεν:

$$V(r) = D_e \frac{1}{n-m}\left(\frac{n^n}{m^m}\right)^{\frac{1}{n-m}}\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m\right] \qquad (2.32)$$

Ἐάν θέσωμεν $n = 12$, $m = 6$ ἔχομεν:

$$\left(\frac{n^n}{m^m}\right)^{\frac{1}{n-m}} = \left(\frac{12^{12}}{6^6}\right)^{\frac{1}{6}} = 24$$

καί έπομένως ή έξίσωσις (2.32) λαμβάνει τήν μορφήν:

$$V(r)=4D_e\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad (2.33)$$

Είς τήν έξίσωσιν αύτήν αί δύο παράμετροι εἶναι: D_e, τό βάθος τῆς δυναμικῆς ένεργείας είς τό έλάχιστον τῆς καμπύλης, καί σ, ή άπόστασις είς τήν όποίαν ή δυναμική ένέργεια εἶναι μηδέν, ώς έμφαίνεται καί είς τό σχῆμα (2.6). Προκειμένου περί μή σφαιρικῶν συμμετρικῶν μορίων ώς π.χ. βενζολίου, ή δυναμική ένέργεια έξαρτᾶται, έπί πλέον, καί έκ τοῦ σχετικοῦ προσανατολισμοῦ τῶν δύο μορίων καί ή δυναμική συνάρτησις παρέχεται ύπό πλέον περίπλοκον μορφήν. Είς πολικά μόρια, ώς π.χ. H_2O, θά ἔχωμεν έπί πλέον δυνάμεις λόγῳ τοῦ σχηματισμοῦ ήλεκτρικῶν διπόλων, αί όποῖαι πρέπει νά ληφθοῦν ύπ'ὄψιν είς τήν κατάστρωσιν τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως. Έφ' ὅσον ή ένέργεια διασπάσεως εἶναι:

$$D_e = V_\infty - V_e = -V_e \qquad (2.34)$$

ή έπί πλέον δυναμική ένέργεια, ή άντιστοιχοῦσα είς τήν άπόστασιν r ἔναντι τῆς δυναμικῆς ένεργείας τῆς άντιστοιχούσης είς τήν άπόστασιν ίσορροπίας, θά εἶναι:

$$W = V(r) - V_e \qquad (2.35)$$

Λαμβάνοντες ύπ'ὄψιν τήν έξίσωσιν (2.26) ἔχομεν:

$$\frac{V(r)}{V_e} - 1 = \frac{1}{m-n}\left[m\left(\frac{r_e}{r}\right)^{n} - n\left(\frac{r_e}{r}\right)^{m}\right] - 1$$

καί ἄρα:

$$V(r) - V_e = \frac{V_e}{m-n}\left\{n\left[1-\left(\frac{r_e}{r}\right)^{m}\right] - m\left[1-\left(\frac{r_e}{r}\right)^{n}\right]\right\} \qquad (2.36)$$

Διά νά ἴδωμεν πῶς μεταβάλλεται ή ένέργεια $W=V(r)-V_e$ κατά μίαν μικράν μετατόπισιν άπό τήν θέσιν ίσορροπίας, ἄς θέσωμεν:

$$V_e = -D_e \quad \text{καί} \quad x = \frac{r-r_e}{r_e} \qquad (2.37)$$

ὅτε $$\frac{r_e}{r} = \frac{1}{1+x}$$

Ἄρα ἐκ τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως ἔχομεν:

$$W = \frac{D_e}{n-m}\left\{n\left[1-(1+x)^{-m}\right]-m\left[1-(1+x)^{-n}\right]\right\} \qquad (2.38)$$

Ἀναπτύσσοντες τούς ὅρους $(1+x)^{-m}$ καί $(1+x)^{-n}$ εἰς σειράς ἔχομεν:

$$(1+x)^{-m} = 1-mx+\frac{m(m+1)}{2}x^2-\ldots \qquad (2.39)$$

$$(1+x)^{-n} = 1-nx+\frac{n(n+1)}{2}x^2-\ldots \qquad (2.40)$$

Ἀντικαθιστῶντες εἰς τήν προηγουμένην ἐξίσωσιν τάς τιμάς ταύτας λαμβάνομεν:

$$W = \frac{D_e}{n-m}\left[n\left(mx-\frac{m(m+1)}{2}x^2\right)-m\left(nx-\frac{n(n+1)}{2}x^2\right)\right]$$

$$= \frac{D_e}{n-m}\left\{nmx^2\left[\frac{(n+1)}{2}-\frac{(m+1)}{2}\right]\right\}$$

$$= \frac{1}{2}nmD_e x^2 = \frac{1}{2}\frac{nmD_e}{r_e^2}(r-r_e)^2 \qquad (2.41)$$

Ἑπομένως ἡ δυναμική ἐνέργεια μετατοπίσεως W εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς μετατοπίσεως. Ἄρα δυνάμεθα νά εἴπωμεν ὅτι ἡ κίνησις εἶναι ἁρμονική. Ἄν συγκρίνωμεν τήν ἐξίσωσιν ταύτην μέ τήν ἐξίσωσιν Hooke:

$$W = \frac{1}{2}K(r-r_e)^2 \qquad (2.42)$$

ὅπου K ἡ σταθερά δυνάμεως, προκύπτει ὅτι:

$$K = \frac{nmD_e}{r_e^2} \qquad (2.43)$$

δεδομένου δέ ὅτι:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

θά εἶναι:

$$\nu = \frac{1}{2\pi r_e}\sqrt{\frac{nmD_e}{\mu}} \qquad (2.44)$$

ὅπου μ ἡ ἀνηγμένη μᾶζα .

'Εάν θεωρήσωμεν τό x ὡς πολύ μικρόν, δυνάμεθα νά θέσωμεν:

$$(1+x)^{-m} \approx e^{-mx}$$

ὅτε ἡ ἐξίσωσις (2.38) γράφεται:

$$W = \frac{D_e}{n-m}\left[n\left(1-e^{-mx}\right)-m\left(1-e^{-nx}\right)\right] \qquad (2.45)$$

Διά $x = \infty$, $W = D_e$. Εἰς τήν εἰδικήν περίπτωσιν καθ'ἥν $n/m = 2$ θά ἔχωμεν τήν ἐξίσωσιν:

$$W=D_e\left[1-2e^{-mx}+e^{-2mx}\right]=D_e\left[1-e^{-mx}\right]^2=D_e\left[1-e^{-m(r-r_e)/r_e}\right]^2 \qquad (2.46)$$

ἡ ὁποία εἶναι παρομοία τῆς ἐξισώσεως τοῦ Morse:

$$W=D_e\left[1-e^{-\beta(r-r_e)}\right]^2 \qquad (2.47)$$

διά $\beta = m/r_e$.

'Η ἐξίσωσις τοῦ Morse ἀναφέρεται εἰς τήν δυναμικήν συνάρτησιν τοῦ ζεύγους ἀτόμων ἑνός διατομικοῦ μορίου. 'Η σταθερά β εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς $r-r_e$. Ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ τιμή τῆς β τόσον ἡ καμπύλη γίνεται ὀξυτέρα εἰς τήν περιοχήν τοῦ ἐλαχίστου.

2. 4. 'Ανάπτυξις τῆς ἐξισώσεως Van der Waals

'Εκ τῆς ἐξισώσεως Van der Waals:

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

ἔχομεν:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v^2} \qquad (2.48)$$

εἴτε:

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{v-b} - \frac{\alpha}{RTv^2}$$

καί ἄρα:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{\alpha}{RTv} = \frac{1}{1-\frac{b}{v}} - \frac{\alpha}{RTv} \qquad (2.49)$$

Εἰς χαμηλάς πιέσεις b/v εἶναι πολύ μικρόν ἔναντι τῆς μονάδος.

Επομένως:

$$\frac{1}{1-b/v} \approx 1+\frac{b}{v}+\left(\frac{b}{v}\right)^2+\left(\frac{b}{v}\right)^3+\ldots \qquad (2.50)$$

Ήτοι:

$$Z = 1+\frac{b}{v}+\left(\frac{b}{v}\right)^2+\left(\frac{b}{v}\right)^3-\frac{\alpha}{RTv}$$

$$= 1+\left(b-\frac{\alpha}{RT}\right)\frac{1}{v}+\left(\frac{b}{v}\right)^2+\left(\frac{b}{v}\right)^3+\ldots \qquad (2.51)$$

Θέτοντες κατά προσέγγισιν $v=RT/P$ εὑρίσκομεν:

$$Z = 1+\left(b-\frac{\alpha}{RT}\right)\frac{P}{RT}+\left(\frac{b}{RT}\right)^2 P^2+\ldots \qquad (2.52)$$

Διά παραγωγίσεως ὡς πρός P, ὑπό T=σταθ., εὑρίσκομεν:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T=\frac{1}{RT}\left(b-\frac{\alpha}{RT}\right)+2P\left(\frac{b}{RT}\right)^2+\ldots \qquad (2.53)$$

Διά $P\rightarrow 0$,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T=\frac{1}{RT}\left(b-\frac{\alpha}{RT}\right) \qquad (2.54)$$

ἤτοι ἔχομεν τήν ἀρχικήν κλίσιν τῆς καμπύλης $Z = f(P)$.
Ἐάν $b>\alpha/RT$, ἡ κλίσις εἶναι θετική, ὅπερ ὑποδηλοῖ ὅτι σημασίαν εἰς τήν συμπεριφοράν τοῦ ἀερίου ἔχει κυρίως τό μέγεθος τῶν μορίων (περίπτωσις H_2). Ἐάν $b<\alpha/RT$, τότε ἡ κλίσις τῆς καμπύλης εἶναι ἀρνητική καί αἱ ἑλκτικαί δυνάμεις καθορίζουν τήν συμπεριφοράν τοῦ ἀερίου (περίπτωσις CH_4 κλπ.) (σχ.2.1, 2.2). Οὕτως ἡ ἐξίσωσις Van der Waals ἡ ὁποία περιέχει ἀμφοτέρας τάς ἐπιδράσεις (μέγεθος μορίων, ἑλκτικαί δυνάμεις) δύναται νά ἐξηγήσῃ τήν θετικήν ἤ ἀρνητικήν κλίσιν τῆς καμπύλης $Z=f(P)$.

Ἡ θερμοκρασία T_B ἑνός ἀερίου εἰς τήν ὁποίαν ἡ ἀρχική κλίσις $(\partial Z/\partial P)_T$ ἰσοῦται πρός μηδέν, καλεῖται θερμοκρασία Boyle. Εἶναι δηλαδή:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,\,P\rightarrow 0}=\frac{1}{RT}\left(b-\frac{\alpha}{RT}\right)=0$$

καί ἄρα:

$$T_B=\frac{\alpha}{Rb} \qquad (2.55)$$

Εἰς τήν θερμοκρασίαν Boyle ἡ καμπύλη $Z = f(P)$ εἶναι ἐφαπτομένη τῆς καμπύλης τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου καί αὐξάνει βραδέως ὑπεράνω αὐτῆς. Εἰς τήν T_B τό πραγματικόν ἀέριον συμπεριφέρεται ἰδανικῶς εἰς σχετικῶς εὐρεῖαν περιοχήν πιέσεων, καθ' ὅσον αἱ δύο ἀναφερθεῖσαι ἐπιδράσεις (μέγεθος μορίων, ἑλκτικαί δυνάμεις) ἀντισταθμίζονται. Διά τό H_2 $T_B=-156^oC$ καί συνεπῶς εἰς τήν θερμοκρασίαν δωματίου εὑρισκόμεθα ἤδη ὑπεράνω τῆς T_B, δικαιολογουμένης τῆς θετικῆς κλίσεως τῆς καμπύλης $Z = f(P)$.

Διά τό CH_4 κλπ. ἡ θερμοκρασία Boyle εἶναι πολύ ὑψηλοτέρα τῆς θερμοκρασίας δωματίου καί ὡς ἐκ τούτου δικαιολογεῖται ἡ ἀρνητική κλίσις.

2. 5. Καμπύλαι Van der Waals

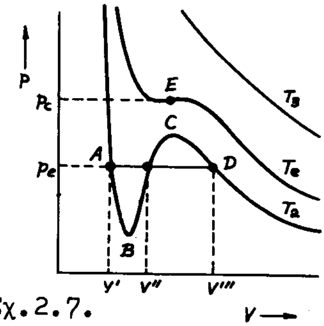
Ἐκ τοῦ πειράματος διαπιστοῦται ὅτι αἱ σταθεραί α καί b τῆς ἐξισώσεως Van der Waals εἰς τήν πραγματικότητα δέν εἶναι σταθεραί, καθ'ὅσον αἱ τιμαί των ἐξαρτῶνται ἀπό τήν θερμοκρασίαν καί ἀπό τήν πίεσιν. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως Van der Waals προκύπτει ὅτι:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \qquad (2.56)$$

Δηλαδή ἡ ἐξίσωσις Van der Waals δεικνύει ὅτι ἡ πίεσις τῶν πραγματικῶν ἀερίων, ὑπό σταθερόν ὄγκον, ἐξαρτᾶται εὐθυγράμμως ἀπό τήν θερμοκρασίαν, ὡς συμβαίνει καί εἰς τά ἰδανικά ἀέρια. Ἀντιθέτως ἡ ἐξάρτησις τοῦ ὄγκου, ὑπό σταθεράν πίεσιν, ἀπό τήν θερμοκρασίαν δέν εἶναι εὐθύγραμμος, ὡς συμβαίνει εἰς τήν περίπτωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων. Ἡ ἐξίσωσις Van der Waals εἶναι τρίτου βαθμοῦ ὡς πρός τόν ὄγκον V:

$$V^3 - \left(b+\frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{\alpha}{P}V - \frac{\alpha b}{P} = 0 \qquad (2.57)$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει ὅτι, εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν καί πίεσιν, ἀντιστοιχοῦν τρεῖς διάφοροι τιμαί ὄγκου. Εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας καί μικράς πιέσεις (ὅτε $b \ll V$, $\alpha/V^2 \ll P$) ἔχομεν μίαν ρίζαν πραγματικήν καί ἡ ἐξίσωσις Van der Waals προσεγγίζει τήν ἐξίσωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων. Εἰς ἐπαρκῶς χαμηλάς θερμοκρασίας καί αἱ τρεῖς ρίζαι εἶναι πραγματικαί καί αἱ ὑπολογιζόμεναι ἰσόθερμοι ἔχουν τήν μορφήν τοῦ σχήματος (2.7).



Σχ.2.7.

Είς τήν περιοχήν ταύτην ὁ ὄγκος δέν εἶναι μονότιμος συνάρτησις τῆς πιέσεως. Ὁ συντελεστής πιέσεως:

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{2.58}$$

διά τά ἰδανικά άέρια εἶναι 1/T. Διά τά πραγματικά άέρια, βάσει τῆς ἐξισώσεως (2.56), εὑρίσκομεν:

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P}\;\frac{R}{v-b} \tag{2.59}$$

Θέτοντες:

$$v-b = \frac{RT}{P+\frac{\alpha}{v^2}}$$

λαμβάνομεν:

$$\beta = \frac{1}{T}\left(1+\frac{\alpha}{Pv^2}\right) \tag{2.60}$$

ἤτοι ὁ συντελεστής β είς τά πραγματικά άέρια εἶναι μεγαλύτερος τοῦ συντελεστοῦ β τῶν ἰδανικῶν άερίων.

2. 6. Ἐξισώσεις Virial

Ἡ ἐξίσωσις Van der Waals δέν εἶναι ἡ μόνη καταστατική ἐξίσωσις, πέραν τῆς ἐξισώσεως τῶν τελείων άερίων, ἡ ὁποία συνδέει τά πειραματικά δεδομένα P-V-T. Ἐκ τῶν διαφόρων καταστατικῶν ἐξισώσεων θά άναφέρωμεν τάς ἐξισώσεις Virial. Είς μίαν ἐξίσωσιν Virial τό γινόμενον PV ἐκφράζεται ὑπό μορφήν σειρᾶς δυνάμεων τῆς πιέσεως ἤ ὄγκου είς δεδομένην θερμοκρασίαν, δηλαδή:

$$Pv=f(P)=RT+B'P+C'P^2+D'P^3+\ldots \qquad (2.61)$$

ὅπου αἱ σταθεραί B',C',D'.. τῆς ἐξισώσεως ἐξαρτῶνται μόνον ἀπό τήν θερμοκρασίαν. Αἱ σταθεραί αὗται ὀνομάζονται συντελεσταί Virial καί προσδιορίζονται πειραματικῶς. Ὁ B' καλεῖται δεύτερος συντελεστής Virial, ὁ C' τρίτος συντελεστής Virial κ.ο.κ.

Συνήθως διά πιέσεις μικροτέρας τῶν 50 ἀτμοσφαιρῶν λαμβάνομεν τούς δύο πρώτους ὅρους:

$$Pv = RT + B'P \qquad (2.62)$$

Ἀνάλογοι μορφαί τῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων Virial εἶναι καί αἱ κάτωθι:

$$\frac{PV}{nRT} = 1+B'P+C'P^2+D'P^3+\ldots$$

καί

$$\frac{PV}{nRT} = 1+B\left(\frac{n}{V}\right)+C\left(\frac{n}{V}\right)^2+D\left(\frac{n}{V}\right)^3+\ldots \qquad (2.63)$$

προταθεῖσαι ὑπό τῶν Kamerlingh Onnes καί Keeson. Οἱ συντελεσταί οὗτοι εἶναι διάφοροι τῶν συντελεστῶν τῶν προηγουμένων ἐξισώσεων. Εἰς τάς ἐξισώσεις (2.61) καί (2.62) ὁ πρῶτος συντελεστής Virial εἶναι προφανῶς $A' = RT$. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.61) προκύπτει ὅτι ὁ δεύτερος συντελεστής Virial, B', δίδει τήν ὁριακήν κλίσιν τῆς καμπύλης Pv=f(P):

$$\left(\frac{\partial Pv}{\partial P}\right)_{T,\,P\to 0} = B' \qquad (2.64)$$

Διά διαφόρους θερμοκρασίας λαμβάνομεν διαφόρους τιμάς ὁριακῆς κλίσεως. Δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας, ἡ ὁριακή κλίσις ἐλαττοῦται διά νά μηδενισθῇ εἰς μίαν ὡρισμένην θερμοκρασίαν, τήν θερμοκρασίαν Boyle. Εἰς τήν θερμοκρασίαν αὐτήν ἰσχύει

$Pv=RT_B$. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως Van der Waals, λαμβάνομεν:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v^2}$$

Πολλαπλασιάζοντες ἐπί v ἔχομεν:

$$Pv = \frac{RT}{1-\frac{b}{v}} - \frac{\alpha}{v} = RT\left(\frac{1}{1-\frac{b}{v}} - \frac{\alpha}{RTv}\right) \qquad (2.65)$$

Διά μή ὑψηλάς πιέσεις ἰσχύει v>>b καί συνεπῶς δυνάμεθα κατά προσέγγισιν νά γράφωμεν:

$$\frac{1}{1-\frac{b}{v}} \approx 1+\frac{b}{v} \qquad (2.66)$$

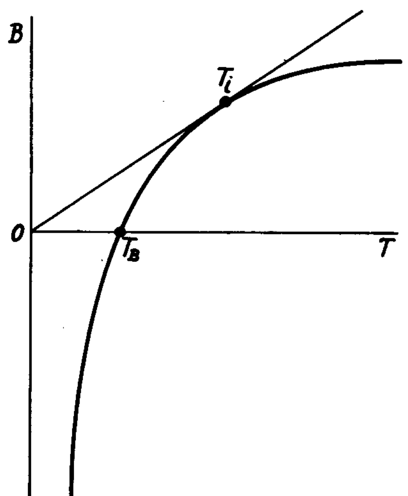
Ἑπομένως ἡ ἐξίσωσις (2.65) γράφεται:

$$Pv=RT\left(1+\frac{b}{v} - \frac{\alpha}{RTv}\right)=RT\left[1+\left(b-\frac{\alpha}{RT}\right)\frac{1}{v}\right] \qquad (2.67)$$

Συγκρίνοντες τήν ἐξίσωσιν ταύτην πρός τήν ἐξίσωσιν Virial (2.63) λαμβάνομεν:

$$B = b - \frac{\alpha}{RT} \qquad (2.68)$$

Εἰς τήν θερμοκρασίαν T_B ὁ συντελεστής Virial, B, ἔχει τιμήν μηδενικήν. Κάτωθεν τῆς θερμοκρασίας αὐτῆς ἔχει ἀρνητικάς τιμάς, ἄνωθεν αὐτῆς θετικάς (σχ.2.8).



Σχ.2.8.

Αἱ διαστάσεις τοῦ B (δευτέρου συντελεστοῦ Virial)εἶναι cm^3/mole ἀλλά δέν παριστᾶ οὗτος ὄγκον μορίων, δεδομένου ὅτι λαμβάνει ἀρνητικάς τιμάς ὡς καί τήν τιμήν μηδέν. Εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας φθάνει μέχρις ἑνός μεγίστου καί μετά ταῦτα ἐλαττοῦται ἐλαφρῶς (μέ αὔξησιν τῆς T), διότι τά ταχέα μόρια εἰσέρχονται περισσότερον εἰς τό πεδίον τῶν ἀπωστικῶν δυνάμεων. Ἐφ'ὅσον δηλαδή τό B εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας, συνάγεται ὅτι τό ὑπόδειγμα τῶν μορίων, ὡς "σκληρῶν σφαιρῶν", δέν ἰσχύει καλῶς εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας (σχ.2.15).

2. 7. Θεώρημα Virial

Θά ἀσχοληθῶμεν τώρα μέ τό θεώρημα Virial τοῦ Clausius τό ὁποῖον μᾶς ἐπιτρέπει νά καθορίσωμεν τήν μέσην τιμήν τοῦ γινομένου τῆς ἀσκουμένης ἐπί τινος μορίου δυνάμεως καί τῆς συντεταγμένης θέσεως τοῦ μορίου τούτου. Ἔστω ὅτι μόριον μάζης m, τοῦ ὁποίου ἡ θέσις καθορίζεται ἀπό τάς καρτεσιανάς συντεταγμένας τοῦ κέντρου βάρους τοῦ μορίου x,y,z, ἔχει συνιστώσας ταχύτητος $\dot{x}=u$, $\dot{y}=\upsilon$, $\dot{z}=w$. Ἐπί τοῦ μορίου τούτου ἐπιδρᾷ δύναμις μέ συνιστώσας X,Y,Z. Ἡ ἐξίσωσις τῆς κινήσεως κατά τήν διεύθυνσιν x εἶναι:

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=X \qquad (2.69)$$

καθ'ὅσον ἰσχύει: δύναμις=μᾶζα · ἐπιτάχυνσις, εἶναι δέ $\frac{dx}{dt}=$ $= \dot{x} = u, \frac{dy}{dt} = \dot{y}=\upsilon, \frac{dz}{dt}= \dot{z}=w$

Ὁμοίως ἔχομεν:

$$Y = m\frac{d^2y}{dt^2}, \quad Z = m\frac{d^2z}{dt^2}$$

Πολλαπλασιάζομεν ἀμφοτέρας τάς πλευράς τῆς πρώτης ἐξισώσεως ἐπί x, τῆς δευτέρας ἐπί y καί τῆς τρίτης ἐπί z. Προσθέτοντες τάς τρεῖς ἐξισώσεις λαμβάνομεν:

$$Xx + Yy + Zz = m\left(x\frac{d^2x}{dt^2} + y\frac{d^2y}{dt^2} + z\frac{d^2z}{dt^2}\right) \qquad (2.70)$$

Δοθέντος ὅτι:

$$\frac{d}{dt}\left(x\frac{dx}{dt}\right) = x\frac{d^2x}{dt^2} + \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

καί ἄρα

$$x\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d}{dt}\left(x\frac{dx}{dt}\right) - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

ἄν ἀντικαταστήσωμεν τήν σχέσιν αὐτήν, ὡς καί τάς ἀντιστοίχους τοιαύτας ὡς πρός y,z, εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.70), λαμβάνομεν:

$$Xx+Yy+Zz = m\frac{d}{dt}\left(x\frac{dx}{dt} + y\frac{dy}{dt} + z\frac{dz}{dt}\right) - m\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right]$$

'Αλλά:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 = u^2 + \upsilon^2 + w^2 = c^2$$

Ἄρα

$$Xx+Yy+Zz = \frac{d}{dt}\left(mx\frac{dx}{dt} + my\frac{dy}{dt} + mz\frac{dz}{dt}\right) - mc^2$$

$$= \frac{d}{dt}(xP_x + yP_y + zP_z) - mc^2 \qquad (2.71)$$

Δι'ἕν σύνολον N μορίων ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις γράφεται

$$\sum(Xx+Yy+Zz) = \frac{d}{dt}\sum(xP_x+yP_y+zP_z) - \sum mc^2$$

εἴτε γενικώτερον

$$\frac{1}{2}\sum(r_iF_i) = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\sum(r_iP_i) - \frac{1}{2}\sum mc^2 \qquad (2.72)$$

Δι'ὁλοκληρώσεως μεταξύ t=0 καί t=τ καί διαιρέσεως διά τ λαμβάνομεν μέσας τιμάς. Ἡ ἐξίσωσις (2.71) κατά ταῦτα γράφεται

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau (Xx+Yy+Zz)dt = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \frac{d}{dt}(xP_x+yP_y+zP_z)dt - \frac{1}{\tau}\int_0^\tau mc^2 dt$$

Διά τήν μίαν συνιστῶσαν ἔχομεν

$$\overline{\left[\frac{d}{dt}(xP_x)\right]} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau\left[\frac{d}{dt}(xP_x)\right]dt = \frac{1}{\tau}\left[xP_x\right]_0^\tau \rightarrow 0 \quad \text{διά} \quad \tau \rightarrow \infty \qquad (2.73)$$

καθ' ὅσον τά x καί P_x εἶναι πεπερασμένα, ἐνῶ τό τ δύναται νά γίνη ὁσονδήποτε μεγάλο. Τό αὐτό ἰσχύει καί διά τάς ἄλλας συνιστώσας.

Ἄρα

$$\overline{Xx} + \overline{Yy} + \overline{Zz} = -m\overline{c^2}$$

εἴτε

$$N\frac{1}{2}m\overline{c^2} = -\frac{1}{2}\sum(\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz}) \qquad (2.74)$$

Ἡ σχέσις αὐτή ἐκφράζει τό θεώρημα Virial τοῦ Clausius, δηλ. ἡ μέση κινητική ἐνέργεια τοῦ συστήματος ἰσοῦται πρός τήν παράστασιν Virial τοῦ συστήματος $-\frac{1}{2}\sum(\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz})$.

Διά σύστημα ὑπακοῦον εἰς τούς νόμους τῆς κλασσικῆς κινήσεως ἡ μέση κινητική ἐνέργεια εἶναι:

$$N\frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{3}{2}NkT$$

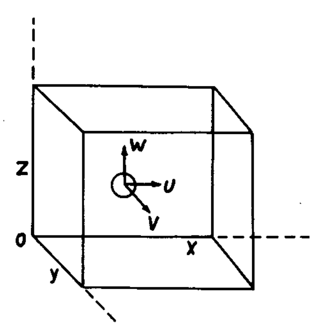
Ἄρα:

$$\frac{3}{2}NkT = -\frac{1}{2}\sum(\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz})$$

ἤ

$$NkT = -\frac{1}{3}\sum(\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz}) \qquad (2.75)$$

Θεωρήσωμεν N μόρια, ἕκαστον μάζης m, ἰδανικοῦ ἀερίου ἐντός δοχείου διαστάσεων xyz κατά τάς διευθύνσεις τῶν ὀρθογωνίων ἀξόνων συντεταγμένων, ὡς τό σχῆμα (2.9).



Σχ.2.9.

Δεχόμεθα ὅτι οὐδεμία δύναμις δρᾶ ἐπί τῶν μορίων ἐκτός τῆς περιπτώσεως καθ'ἥν ταῦτα συγκρούονται μετά τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου. Ἡ δύναμις ἡ ἀσκουμένη ὑπό τῶν μορίων ἐπί τοῦ δεξιοῦ ἐπιπέδου yz εἶναι Pyz ὅπου P εἶναι ἡ πίεσις καί yz τό ἐμβαδόν ἐπιφανείας τοῦ δεξιοῦ τοιχώματος. Ἡ ἀσκουμένη ὑπό τοῦ τοιχώματος δύναμις ἐπί τῶν μορίων εἶναι -Pyz. Ἡ ἀπόστασις ἑνός μορίου ἐκ τοῦ τοιχώματος δύναται νά κυμαίνεται μεταξύ x=0 καί x=x. Διά τά δύο τοιχώματα yz θά ἔχωμεν, ἐφ' ὅσον, ὡς εἴδομεν, X εἶναι ἡ συνιστῶσα τῆς δυνάμεως ἐπί τοῦ μορίου κατά τήν διεύθυνσιν x:

$$\sum \overline{Xx} = Pyz.0 - Pyz.x \tag{2.76α}$$

Διά τά 2 ἄλλα ζεύγη τῶν ἐπιφανειῶν θά ἔχωμεν ὁμοίως:

$$\left.\begin{aligned} \sum \overline{Yy} &= Pxz.0 - Pxz.y \\ \sum \overline{Zz} &= Pxy.0 - Pxy.z \end{aligned}\right\} \tag{2.76β}$$

Κατά συνέπειαν:

$$\sum (\overline{Xx} + \overline{Yy} + \overline{Zz}) = -3P.xyz = -3PV \tag{2.77}$$

ὅπου xyz=V εἶναι ὁ ὄγκος τοῦ δοχείου.

Δι' ἐφαρμογῆς τοῦ θεωρήματος Virial ἐπί ἰδανικοῦ ἀερίου εὑρίσκομεν λοιπόν τήν γνωστήν σχέσιν:

$$PV = NkT$$

Ἐάν τό ἀέριον εἶναι πραγματικόν, πρέπει νά λάβωμεν ὑπ' ὄψιν καί τάς διαμοριακάς δυνάμεις. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν αἱ συνιστῶσαι τῶν δυνάμεων X,Y,Z, αἱ ὁποῖαι δροῦν ἐπί τῶν μορίων, εἶναι δύο εἰδῶν:

α) ἐκεῖναι αἱ ὁποῖαι ἀσκοῦνται ἐπ'αὐτῶν κατά τάς συγκρούσεις μετά τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου καί αἱ ὁποῖαι περιλαμβάνονται εἰς τόν ὅρον $-\frac{3}{2}PV$ καί β) ἐκεῖναι αἱ ὁποῖαι ὀφείλονται εἰς τάς διαμοριακάς δυνάμεις. Δυνάμεθα συνεπῶς νά γράφωμεν, λαμβάνοντες ὑπ'ὄψιν καί τάς ἐξισώσεις (2.74), (2.75) καί (2.77):

$$\frac{1}{2}\sum m\overline{c^2} - \frac{3}{2} PV + \frac{1}{2} \sum_i (\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz}) = 0$$

εἴτε:

$$PV=NkT + \frac{1}{3} \sum_i (\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz}) \tag{2.78}$$

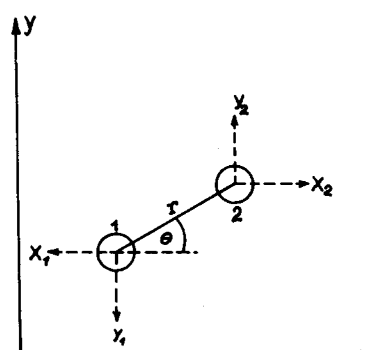
ὅπου ὁ ὅρος $\sum_i (\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz})$ ἀναφέρεται μόνον εἰς τάς διαμοριακάς δυνάμεις.

Ἡ συνεισφορά τῶν διαμοριακῶν δυνάμεων εἰς τήν ἐνέργειαν τῶν μορίων, κατά ζεῦγος μορίων, εἶναι $r\frac{dV(r)}{dr}$.
Ἡ διαμοριακή ἐνέργεια προκύπτει, ὡς εἴδομεν, ἐκ τῶν ἑλκτικῶν καί ἀπωστικῶν δυνάμεων.

Θεωρήσωμεν ζεῦγος μορίων. Ἡ μεταξύ τοῦ ζεύγους τῶν μορίων κατά μῆκος τοῦ ἄξονος τοῦ διερχομένου διά τῶν κέντρων αὐτῶν ἀσκουμένη δύναμις εἶναι:

$$F = -\frac{dV(r)}{dr}$$

ὅπου V(r) ἡ διαμοριακή ἐνέργεια.
Ἡ συνιστῶσα τῆς δυνάμεως ταύτης, ἡ ὁποία ἀσκεῖται ὑπό τοῦ μορίου 1 ἐπί τοῦ μορίου 2, κατά τήν διεύθυνσιν x ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ σχήματος (2.10)



Σχ.2.10.

εἶναι:

$$F\cos\theta = F\frac{(x_2 - x_1)}{r} \tag{2.79}$$

Ἡ συνιστῶσα τῆς δυνάμεως, ἡ ὁποία ἀσκεῖται ὑπό τοῦ μορίου 2 ἐπί τοῦ μορίου 1, εἶναι προφανῶς ἡ αὐτή ἀλλά δρᾷ κατά τήν ἀντίθετον κατεύθυνσιν. Ἤτοι εἶναι:

$$-F\frac{(x_2 - x_1)}{r} = F\frac{(x_1 - x_2)}{r}$$

Κατά συνέπειαν διά τό ζεῦγος μορίων ἔχομεν:

$$Xx = X_1 x_1 + X_2 x_2 = F\frac{(x_1 - x_2)}{r}x_1 + F\frac{(x_2 - x_1)}{r}x_2$$

$$= \frac{F}{r}(x_2 - x_1)^2 \qquad (2.80)$$

Παρομοίας σχέσεις ἔχομεν καί διά τάς συνεισφοράς τῶν γινομένων τῶν συνιστωσῶν τῆς δυνάμεως Y,Z καί τῶν ἀντιστοίχων συντεταγμένων y_1, y_2, z_1 καί z_2. Προσθέτοντες τάς σχέσεις αὐτάς εὑρίσκομεν, δι'ἕν ζεῦγος μορίων, ὅτι:

$$(Xx+Yy+Zz) = \frac{F}{r}\left[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2\right]$$

$$= Fr$$

$$= -r\frac{dV(r)}{dr} \qquad (2.81)$$

εἴτε:

$$-\frac{1}{3}\sum_{i}(\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz}) = \frac{1}{3}\sum r\,\overline{\frac{dV(r)}{dr}} \qquad (2.82)$$

Ἑπομένως εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν τῶν πραγματικῶν ἀερίων τό θεώρημα Virial βάσει τῆς ἐξισώσεως (2.78) λαμβάνει τήν μορφήν:

$$PV = NkT + \frac{1}{3}\sum_{i}(\overline{Xx}+\overline{Yy}+\overline{Zz})$$

$$= NkT - \frac{1}{3}\sum_{i} r\,\overline{\frac{dV(r)}{dr}} \qquad (2.83)$$

ὅπου τό ἄθροισμα περιλαμβάνει τό γινόμενον r ἐπί $dV(r)/dr$ δι' ἕκαστον ζεῦγος μορίων τοῦ συστήματος.

2. 8. Δυναμική συνάρτησις καί δεύτερος συντελεστής Virial

Ἡ ἐξίσωσις Virial (2.63) διά μικράς πιέσεις δύναται νά γραφῇ:

$$PV = NkT\left[1 + \frac{NB}{N_L V}\right] \qquad (2.84)$$

Ὁ δεύτερος συντελεστής Virial, B, συνδέεται μέ τήν δυναμικήν συνάρτησιν V(r) ὡς ἑξῆς: Ὁ ἀριθμός τῶν μορίων κατά μονάδα ὄγκου, n, μέ δυναμικήν ἐνέργειαν V(r) παρέχεται ὑπό τῆς ἐξισώσεως Boltzmann:

$$n=n_o e^{-\frac{u}{kT}} \tag{2.85}$$

ὅπου n_o ὁ ἀριθμός τῶν μορίων κατά μονάδα ὄγκου $=\frac{N}{V}$ ἐκτός τῆς περιοχῆς τῶν διαμοριακῶν ἐπιδράσεων (u=0) . Θέτομεν V(r)=u πρός ἁπλοποίησιν τοῦ συμβολισμοῦ.

Ὁ ἀριθμός τῶν μορίων τῶν εὑρισκομένων ἐντός σφαιρικοῦ φλοιοῦ πάχους dr εἰς ἀπόστασιν r ἀπό δοθέντος μορίου εὑρίσκεται ὡς ἑξῆς: ἀ ρ ι θ μ ό ς μ ο ρ ί ω ν σ φ α ι ρ ι κ ο ῦ φ λ ο ι ο ῦ = π υ κ ν ό τ η ς μ ο ρ ί ω ν · ὄ γ κ ο ς φ λ ο ι ο ῦ

Ὁ ὄγκος τοῦ φλοιοῦ εἶναι ἡ διαφορά ὄγκων τῆς ἐξωτερικῆς καί ἐσωτερικῆς σφαίρας, ἤτοι:

$$dV_\varphi=\frac{4}{3}\pi(r+dr)^3-\frac{4}{3}\pi r^3=\frac{4}{3}\pi\left[3r^2dr+3r(dr)^2+(dr)^3\right]$$

Οἱ ὅροι ἀνωτέρας τάξεως παραλείπονται καθ'ὅσον ἐλαττοῦνται ταχύτερον τοῦ dr διά dr → 0 καί ἄρα ἔχομεν:

ἀ ρ ι θ μ ό ς μ ο ρ ί ω ν σ φ α ι ρ ι κ ο ῦ φ λ ο ι ο ῦ $= n\, 4\pi r^2 dr$.

Ὁ ἀριθμός οὗτος εἶναι καί ὁ ἀριθμός τῶν ζευγῶν μορίων μεταξύ τοῦ δοθέντος μορίου καί τῶν μορίων τοῦ σφαιρικοῦ φλοιοῦ, βάσει δέ τῆς σχέσεως (2.85) εἶναι:

$$n_o e^{-\frac{u}{kT}} 4\pi r^2 dr \tag{2.86}$$

Ἕκαστον ἐκ τῶν ζευγῶν τῶν μορίων τούτων συνεισφέρει ἐνέργειαν rdu/dr εἰς τήν παράστασιν Virial. Κατά συνέπειαν ἀπό τήν ἀλληλοεπίδρασιν τοῦ δ ο θ έ ν τ ο ς μορίου μεθ'ὅλων τῶν μορίων τοῦ συστήματος ἔχομεν τήν συνεισφοράν:

$$\int_0^\infty n_o e^{-\frac{u}{kT}} 4\pi r^2 dr\left(r\frac{du}{dr}\right) = 4\pi\frac{N}{V}\int_0^\infty r^3 e^{-\frac{u}{kT}}\frac{du}{dr}dr \qquad (2.87)$$

ὅπου $n_o = N/V$ καί V ὁ ὄγκος τοῦ δοχείου.

Ἐφ'ὅσον ὑπάρχουν N μόρια εἰς τό σύστημα ἐπιτυγχάνομεν τό ὁλικόν ἀποτέλεσμα διά πολλαπλασιασμοῦ τῆς προηγουμένης σχέσεως ἐπί $(N-1)/2 \approx N/2$. Ὁ παράγων $\frac{1}{2}$ τίθεται ἵνα μή ληφθοῦν τά ζεύγη τῶν μορίων δίς. Ἄρα:

$$\sum r\,\overline{\frac{du}{dr}} = \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty r^3 e^{-\frac{u}{kT}}\frac{du}{dr}dr \qquad (2.88)$$

Ἡ ὁλοκλήρωσις γίνεται κατά παράγοντας. Δεδομένου ὅτι:

$$\frac{\partial}{\partial r} e^{-\frac{u}{kT}} = -\frac{1}{kT} e^{-\frac{u}{kT}}\frac{du}{dr}$$

ἄρα:

$$\int_0^\infty r^3 e^{-\frac{u}{kT}}\frac{du}{dr}dr = -kT\left[r^3 e^{-\frac{u}{kT}}\right]_0^\infty + 3kT\int_0^\infty e^{-\frac{u}{kT}} r^2 dr$$

Ἐπειδή ὁ πρῶτος ὅρος μηδενίζεται εἰς τό κάτω ὅριον, ἐάν ὑποθέσωμεν ὅτι u=0 ὅταν $r=\infty$, οὗτος δίδει $-kTr_\infty^3$ ὅπερ δύναται νά γραφῇ $-kT\int_0^\infty 3r^2 dr$.

Ἑπομένως ἔχομεν:

$$\sum r\frac{du}{dr} = \frac{2\pi N^2}{V}\left[-kT\int_0^\infty 3r^2 dr + 3kT\int_0^\infty e^{-\frac{u}{kT}} r^2 dr\right]$$

$$= -\frac{6\pi N^2 kT}{V}\int_0^\infty\left(1-e^{-\frac{u}{kT}}\right)r^2 dr \qquad (2.89)$$

Ἄρα ἡ ἐξίσωσις (2.83) μετασχηματίζεται ὡς ἑξῆς:

$$PV = NkT - \frac{1}{3}\sum r\frac{du}{dr} = NkT + \frac{2\pi N^2 kT}{V}\int_0^\infty\left(1-e^{-u/kT}\right)r^2 dr$$

$$= NkT\left[1+\frac{1}{2}\frac{N}{V}\int_0^\infty\left(1-e^{-u/kT}\right)4\pi r^2 dr\right] \qquad (2.90)$$

Διά συγκρίσεως τῶν ἐξισώσεων (2.90) καί (2.84) εὑρίσκομεν ὅτι:

$$B = \frac{1}{2}N_L\int_0^\infty\left(1-e^{-u/kT}\right)4\pi r^2 dr \qquad (2.91)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ὁ δεύτερος συντελεστής Virial προκύ -

πτει ἀπό ἀπεικονίσεις σχετιζομένας μέ ἀλληλεπιδράσεις ζευγῶν μορίων. Συνεπῶς, ὑπό ὡρισμένους περιορισμούς, δυνάμεθα νά ἀντιμετωπίσωμεν τήν τοιαύτην ἀλληλεπίδρασιν καί ὡς πρόβλημα ἰσορροπίας συζεύξεως. Θεωρήσωμεν τήν ἁπλῆν περίπτωσιν ἰσορροπίας συζεύξεως ἁπλῶν καί διπλῶν μορίων ἀερίου. Εἰς τήν ἰσορροπίαν θά ἔχωμεν:

$$K_c = \frac{n_2}{n_1^2} V$$

ὅπου n_1, n_2 ὁ κατά τήν ἰσορροπίαν συζεύξεως ἀριθμός γραμμομορίων ἁπλῶν καί διπλῶν μορίων. Ὑποθέτοντες ὅτι τό μῖγμα ἀερίων συμπεριφέρεται ἰδανικῶς καί ὅτι ὁ βαθμός συζεύξεως εἶναι μικρός, λαμβάνομεν:

$$\frac{PV}{nRT} \approx 1 - K_c\left(\frac{n}{V}\right)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ὁ δεύτερος συντελεστής Virial B(T) ἐμφανίζεται ὡς ἡ σταθερά ἰσορροπίας συζεύξεως μέ ἀρνητικόν πρόσημον (ἐξίσωσις 2.63).

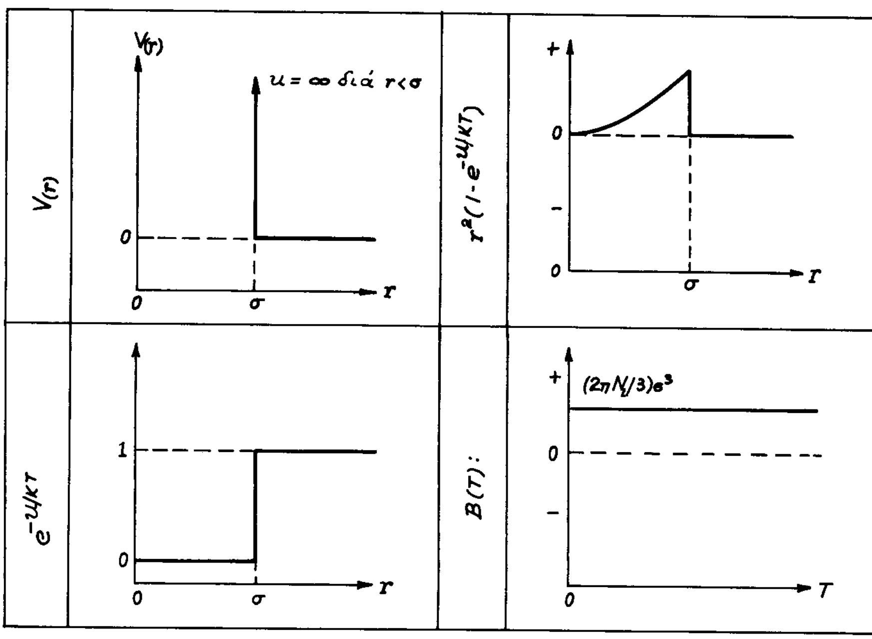
Διά τόν θεωρητικόν ὑπολογισμόν τοῦ δευτέρου συντελεστοῦ Virial, B, ἀπαιτεῖται, βάσει τῆς ἐξισώσεως (2.91), ἡ γνῶσις τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως τῶν διαμοριακῶν δυνάμεων V(r). Ἀντιστρόφως, ἐκ τοῦ πειραματικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ B δυνάμεθα νά συναγάγωμεν συμπεράσματα ἐπί τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως.

Θά ὑπολογίσωμεν τώρα τόν δεύτερον συντελεστήν Virial διά διαφόρους δυναμικάς συναρτήσεις. Διά τήν καλυτέραν περιγραφήν τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως χρησιμοποιοῦνται ὡρισμένα ὑποδείγματα (πρότυπα), αἱ ἰδιότητες τῶν ὁποίων δύνανται νά συγκριθοῦν μέ τάς ἐκ πειραματικῶν δεδομένων ἰδιότητας τῶν πραγματικῶν μορίων. Οὐδέν τό ἀσύνηθες ὑπάρχει εἰς τήν χρησιμοποίησιν τοιούτων ὑποδειγμάτων. Τοιαῦτα ὑποδείγματα χρησιμοποιοῦνται εὐρέως εἰς τήν Φυσικήν καί τήν Χημείαν εἰς ὅλα τά προβλήματα τά ἐκτεινόμενα ἀπό τῆς δομῆς τοῦ πυρῆνος μέχρι τῶν μηχανικῶν ἰδιοτήτων ὑψιπολυμερῶν.

Τό ἁπλούστερον ὑπόδειγμα ἔχομεν ἐάν θεωρήσωμεν ὅτι τά μόρια ἑνός ἀερίου εἶναι σκληραί (μή ἐλαστικαί) σφαῖραι, διαμέτρου σ, καί ὅτι δέν ἔχομεν ἑλκτικάς δυνάμεις ἀλλά μόνον ἀπωστικάς. Συνεπῶς θά ἔχωμεν τάς ἑξῆς όριακάς τιμάς:

$$V(r) = u = \begin{cases} 0 & \text{διά} \quad r>\sigma \\ \infty & \text{διά} \quad r<\sigma \end{cases} \qquad (2.92)$$

ὡς ἐμφαίνεται εἰς τό σχῆμα (2.11).



Σχ. 2.11.

Ἑπομένως ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.91) ἔχομεν:

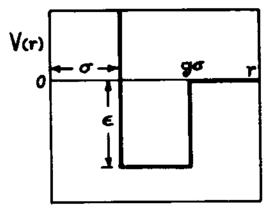
$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{2} N_L \left[\int_0^{\sigma} \left(1 - e^{-u/kT}\right) 4\pi r^2 \, dr + \int_{\sigma}^{\infty} \left(1 - e^{-u/kT}\right) 4\pi r^2 \, dr \right] \\ &= \frac{1}{2} N_L \left[\int_0^{\sigma} \left(1 - e^{-\infty/kT}\right) 4\pi r^2 \, dr + \int_{\sigma}^{\infty} \left(1 - e^{-0/kT}\right) 4\pi r^2 \, dr \right] \end{aligned} \qquad (2.93)$$

Ἀλλά $e^{-\infty/kT} = 0$ καί $e^{-0/kT} = 1$. Ἤτοι

$$B = \frac{1}{2} N_L \left[\int_0^{\sigma} 4\pi r^2 \, dr + \int_{\sigma}^{\infty} 0.4\pi r^2 \, dr \right] = \frac{2}{3} \pi N_L \sigma^3 \qquad (2.94)$$

Ἄρα ὁ συντελεστής B ἰσοῦται μέ τήν σταθεράν b (ἐξίσ.2.6) τῆς ἐξισώσεως Van der Waals. Τοῦτο ἀναμένεται ἐφ'ὅσον εἰς τήν ἐξίσωσιν Van der Waals δέν ληφθῇ ὑπ'ὄψιν ἡ συνεισφορά τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων.

Ἐάν θεωρήσωμεν τό ὑπόδειγμα τῆς σκληρᾶς σφαίρας εἰς "τετραγωνικόν φρέαρ" δυναμικοῦ, (σχ.2.12)



Σχ.2.12.

καθοριζόμενον ἀπό τάς σχέσεις:

$$\begin{aligned} u &= \infty \quad \text{διά} \quad r<\sigma \\ u &= -\varepsilon \quad \text{διά} \quad \sigma<r<g\sigma \qquad (2.95) \\ u &= 0 \quad \text{διά} \quad r>g\sigma \end{aligned}$$

ὅπου g ἀριθμητική σταθερά, τότε ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.91) θά ἔχωμεν:

$$B = \frac{1}{2} N_L \left[\int_0^{\sigma} 4\pi r^2 \, dr + \int_{\sigma}^{g\sigma} \left(1 - e^{+\varepsilon/kT}\right) 4\pi r^2 \, dr + 0 \right]$$

$$= \frac{1}{2} N_L \int_0^{\sigma} 4\pi r^2 \, dr - \frac{1}{2} N_L \int_{\sigma}^{g\sigma} (e^{\varepsilon/kT} - 1) 4\pi r^2 \, dr$$

$$= \frac{2}{3} \pi N_L \sigma^3 - \frac{1}{2} N_L \, (e^{\varepsilon/kT} - 1) \int_{\sigma}^{g\sigma} 4\pi r^2 \, dr$$

$$= b - \frac{1}{2} N_L (e^{\varepsilon/kT} - 1) \left[\frac{4}{3} \pi g^3 \sigma^3 - \frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right]$$

$$= b - \frac{4}{6} \pi N_L \sigma^3 (e^{\varepsilon/kT} - 1) \, (g^3 - 1)$$

$$= b - b(g^3 - 1) \, (e^{\varepsilon/kT} - 1) \qquad (2.96)$$

Εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας εἶναι $\varepsilon << kT$ καί κατά συνέπειαν δυνάμεθα νά χρησιμοποιήσωμεν τήν προσεγγιστικήν σχέσιν:

$$e^{\varepsilon/kT} \approx 1+\varepsilon/kT$$

Συνεπῶς ἡ ἐξίσωσις (2.96) γράφεται:

$$B=b-b\left(g^3-1\right)\frac{\varepsilon}{kT}=b\left[1-\left(g^3-1\right)\frac{\varepsilon}{kT}\right] \qquad (2.97)$$

Ὁ συντελεστής Virial B, ὁ συνδεόμενος μέ τάς σταθεράς α καί b τῆς ἐξισώσεως Van der Waals, εἶναι:

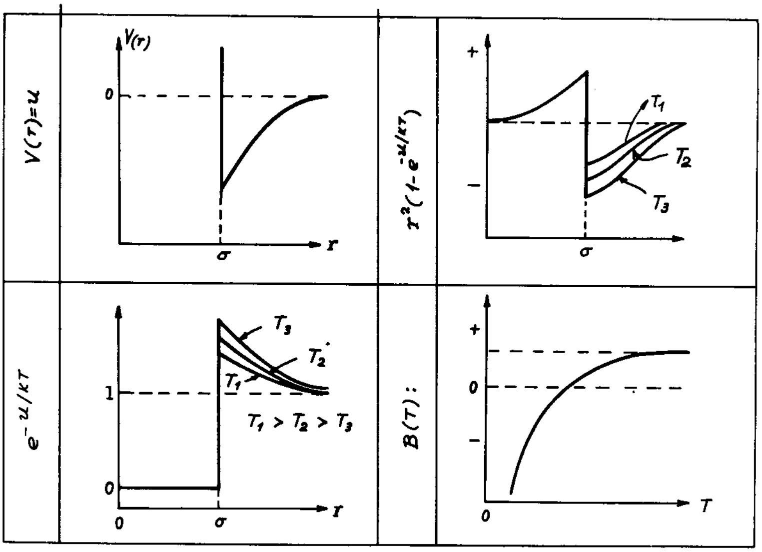
$$B=b-\frac{\alpha}{RT}=b\left(1-\frac{\alpha}{bN_L kT}\right)$$

Συγκρίνοντες τάς δύο ταύτας ἐξισώσεις εὑρίσκομεν ὅτι:

$$\frac{\alpha}{b}=\left(g^3-1\right)N_L\varepsilon \qquad (2.98)$$

Ἡ σχέσις αὐτή συνδέει τάς παραμέτρους α καί b τῆς ἐξισώσεως Van der Waals μέ τήν ἐνέργειαν καί τό εὖρος τοῦ τετραγωνικοῦ φρέατος δυναμικοῦ.

Θεωρήσωμεν ἤδη τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν εἶναι μέν τά μόρια τοῦ ἀερίου σκληραί σφαῖραι, ἀλλ'ἐμφανίζονται μεταξύ τῶν μορίων ἑλκτικαί δυνάμεις ἐλαττούμεναι ταχέως μετά τῆς ἀποστάσεως (σχ.2.13).



Σχ.2.13.

Δυνάμεθα, βάσει τῶν προηγουμένων, νά γράφωμεν:

$$V(r)=u=\begin{cases} -\dfrac{k_\alpha}{r^m} & \text{διά } r>\sigma \\ \infty & \text{διά } r<\sigma \end{cases} \qquad (2.99)$$

Τό δυναμικόν τοῦτο χαρακτηρίζεται ὡς δυναμικόν Sutherland. Ἑπομένως διά $r>\sigma$ ἡ δυναμική συνάρτησις u εἶναι ἀρνητική. Ἄρα ἡ ποσότης $-u/kT$ εἶναι θετική καί $e^{-u/kT}>1$ καί συνεπῶς ἡ $1-e^{-u/kT}$ εἶναι ἀρνητική ποσότης. Ἑπομένως ἔχομεν ἀρνητικήν συνεισφοράν εἰς τόν συντελεστήν Virial B τῆς ἐξισώσεως (2.91) διά τιμάς $r>\sigma$. Ἐφ'ὅσον τό $e^{-u/kT}$ αὐξάνει μέ ἐλάττωσιν τῆς θερμοκρασίας , τό $1-e^{-u/kT}$ λαμβάνει ἀπολύτως μεγαλυτέρας ἀρνητικάς τιμάς εἰς μικροτέρας θερμοκρασίας. Ἐκ τούτου ἕπεται ὅτι ἡ συνεισφορά τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων ὑπερισχύει εἰς χαμηλάς θερμοκρασίας. Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (2.91) καί (2.99) ἔχομεν:

$$B=\frac{1}{2}N_L\left[\int_0^\sigma\left(1-e^{-\infty/kT}\right)4\pi r^2\,dr+\int_\sigma^\infty\left(1-\exp\frac{k_\alpha}{r^m kT}\right)4\pi r^2\,dr\right]$$

$$=\frac{1}{2}N_L\left[\int_0^\sigma 4\pi r^2\,dr+\int_\sigma^\infty\left(1-\exp\frac{k_\alpha}{r^m kT}\right)4\pi r^2\,dr\right]$$

$$=\frac{2}{3}\pi N_L\sigma^3+2\pi N_L\int_\sigma^\infty\left(1-\exp\frac{k_\alpha}{r^m kT}\right)r^2\,dr \qquad (2.100)$$

Μία προσεγγιστική λύσις τοῦ ὁλοκληρώματος τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως προκύπτει εἰς τήν περίπτωσιν ὑψηλῆς θερμοκρασίας, ὅτε:

$$\frac{k_\alpha}{r^m kT}\ll 1 \quad \text{διά } r>\sigma \qquad (2.101)$$

Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἰσχύει:

$$\exp\frac{k_\alpha}{r^m kT}\approx 1+\frac{k_\alpha}{r^m kT} \qquad (2.102)$$

Κατά συνέπειαν τό ὁλοκλήρωμα τῆς ἐξισώσεως (2.100) γράφεται:

$$\int_{\sigma}^{\infty}\left(1-\exp\frac{k_\alpha}{r^m kT}\right)r^2\,dr = \int_{\sigma}^{\infty}\left(1-1-\frac{k_\alpha}{r^m kT}\right)r^2\,dr$$

$$= -\frac{k_\alpha}{kT}\int_{\sigma}^{\infty} r^{2-m}dr$$

$$= -\frac{k_\alpha}{kT}\left[\frac{r^{3-m}}{3-m}\right]_{\sigma}^{\infty} \qquad (2.103)$$

$$= \frac{k_\alpha}{(m-3)kT}\left[\frac{1}{r^{m-3}}\right]_{\sigma}^{\infty}$$

Τό ὁλοκλήρωμα συγκλίνει πρός τό μηδέν μόνον διά $m>3$, ὅτε ἔχομεν:

$$\left[\frac{1}{r^{m-3}}\right]_{\sigma}^{\infty} = 0 - \frac{1}{\sigma^{m-3}} = -\frac{\sigma^3}{\sigma^m}$$

Ἄρα τό ὁλοκλήρωμα γράφεται:

$$-\frac{k_\alpha\ \sigma^3}{(m-3)kT\sigma^m} \qquad (2.104)$$

καί ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (2.100) καθίσταται:

$$B = \frac{2}{3}\pi N_L\sigma^3 - \frac{2\pi N_L k_\alpha \sigma^3}{(m-3)kT\sigma^m} \qquad (2.105)$$

Ἐπειδή ὅμως $\frac{k_\alpha}{\sigma^m} = \varepsilon$ ἥτις εἶναι ἡ τιμή τῆς $V(r)$ ὅταν τά μόρια εἶναι ἐν ἐπαφῇ, λαμβάνομεν:

$$B = \frac{2}{3}\pi N_L\sigma^3\left[1 - \frac{3k_\alpha}{(m-3)\sigma^m kT}\right] \qquad (2.106\alpha)$$

$$= \frac{2}{3}\pi N_L\sigma^3\left[1 - \frac{3}{(m-3)}\frac{\varepsilon}{kT}\right] \qquad (2.106\beta)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.106α) προκύπτει ὅτι, διά δεδομένην τιμήν m, διάγραμμα $B=f\left(\frac{1}{T}\right)$ δίδει τά σ καί k_α.

Ἡ ἔκφρασις αὕτη τοῦ δευτέρου συντελεστοῦ Virial B εἶναι τῆς αὐτῆς μορφῆς μέ τήν ἔκφρασιν τοῦ B, συνδεομένου μέ τάς σταθεράς τῆς ἐξισώσεως Van der Waals:

$$B = b - \frac{\alpha}{RT} = b\left(1 - \frac{\alpha}{bRT}\right) \qquad (2.107)$$

ὅπου:

$$b = \frac{2}{3}\pi N_L \sigma^3$$

καί :

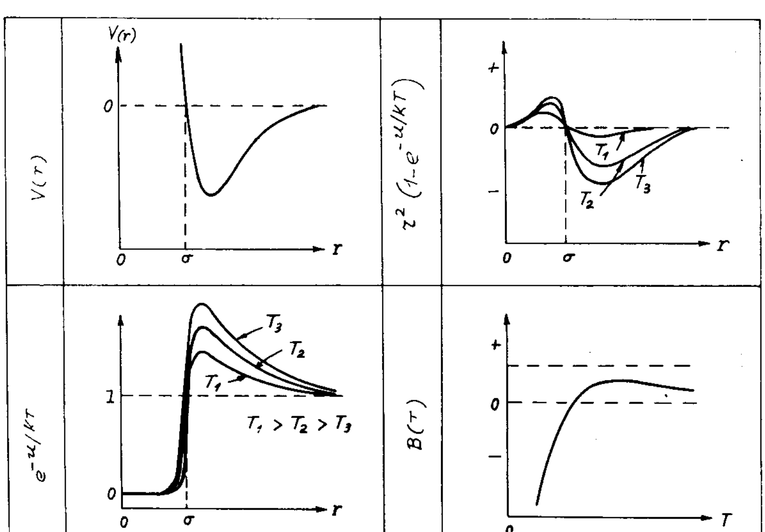
$$\frac{\alpha}{b} = \frac{3}{(m-3)}\frac{R}{k}\varepsilon \qquad (2.108)$$

Ἐάν θεωρήσωμεν ὅτι τό δυναμικόν ἕλξεως ὀφείλεται εἰς δυνάμεις London τότε m=6 καί ἄρα:

$$\frac{\alpha}{b} = N_L \varepsilon \qquad (2.109)$$

Κατ'αὐτόν τόν τρόπον δυνάμεθα νά συσχετίσωμεν τάς παραμέτρους τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως καί τῶν σταθερῶν τῆς ἐξισώσεως Van der Waals. Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ σταθερά α τῆς ἐξισώσεως Van der Waals εἶναι ἀνάλογος τοῦ ὄγκου τῶν μορίων καί τῆς ἐνεργείας ε εἰς τό ἐλάχιστον τῆς καμπύλης. Ὁ παράγων ἀναλογίας ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ m ἤτοι ἐκ τῆς μορφῆς τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως (ἐξίσωσις 2.108).

Κατά τήν προσέγγισιν δύο μορίων ἐπέρχεται μία ἐπικάλυψις τῶν ἠλεκτρονιακῶν νεφῶν καί ὡς ἐκ τούτου τό δυναμικόν Sutherland δέν εἶναι ἀπολύτως ἀκριβές. Καλύτερα ἀποτελέσματα ἔχομεν μέ τό δυναμικόν Lennard-Jones (σχ.2.14).



Σχ.2.14.

$$V(r) = u = \frac{k_r}{r^n} - \frac{k_\alpha}{r^m} \quad , \quad \begin{matrix} n=12 \\ m=6 \end{matrix}$$

'Εκ τῆς ἐξισώσεως (2.91):

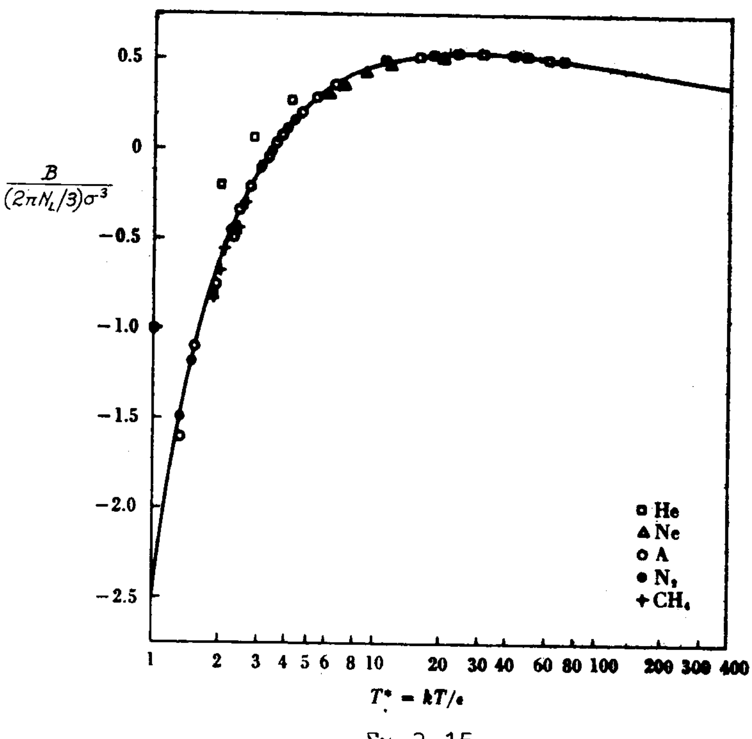
$$B = 2\pi N_L \int_0^\infty \left(1-e^{-u/kT}\right) r^2\,dr$$

λαμβάνομεν, ἐάν τό δυναμικόν Lennard-Jones γραφῆ ὑπό τήν μορφήν τῆς ἐξισώσεως (2.33):

$$B = 2\pi N_L \int_0^\infty \left[1-\exp\left(-\frac{4\varepsilon}{kT}\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]\right)\right] r^2\,dr \qquad (2.110)$$

Δι'ἀντικαταστάσεως τῆς μεταβλητῆς r διά μιᾶς νέας μεταβλητῆς $x = r/\sigma$ εὑρίσκομεν:

$$\frac{B}{\frac{2}{3}\pi N_L \sigma^3} = 3\int_0^\infty \left[1-\exp\left(-\frac{4}{T^*}\left(x^{-12} - x^{-6}\right)\right)\right] x^2\,dx \qquad (2.111)$$



Σχ.2.15.

ὅπου $T^* = \frac{kT}{\varepsilon}$ ἀνηγμένη θερμοκρασία. Συνεπῶς δύο ἀέρια εἰς τήν αὐτήν ἀνηγμένην θερμοκρασίαν θά ἔχουν τήν αὐτήν τιμήν $B/\frac{2}{3}\pi N_L\sigma^3$. Τοῦτο καταφαίνεται εἰς τό σχῆμα (2.15) δι'ἕνα ἀριθμόν ἀερίων. Ἡ ποσότης ε/k εἶναι ἡ θερμοκρασία εἰς τήν ὁποίαν $\varepsilon = kT$, ἤτοι ἡ θερμοκρασία εἰς τήν ὁποίαν ἡ μέση θερμική ἐνέργεια καθίσταται τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους μέ τήν μεγίστην ἐνέργειαν ἕλξεως μεταξύ τῶν μορίων. Ἡ θερμοκρασία ε/k εἶναι κατά προσέγγισιν ἀνάλογος τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ ἀερίου εἰς 1atm, ἡ σταθερά δέ ἀναλογίας εἶναι περίπου 1.3 ἤτοι $\varepsilon/kT_b \approx 1.3$.

* * *