

#### IV. ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

##### IV. 1. Διαμοριακά δυνάμεις και καταστατική εξίσωση Virial

Ο υπολογισμός της καταστατικής εξίσωσης αερίου εκ των διαμοριακών δυνάμεων αποτελεί έν πρόβλημα λίαν πολύπλοκον. Λύσεις υπάρχουν μόνον εις λίαν απλᾶς περιπτώσεις, δηλαδή εις αέρια μέ μικράς αποκλίσεις από την ιδανικήν συμπεριφοράν.

Θεωρήσωμεν διά την απλότητα μονατομικόν αέριον μικράς πυκνότητος. Ἡ ἐνέργεια αὐτοῦ ἐκφράζεται ὑπό την Χαμιλτωνειον μορφήν, δηλαδή ὡς συνάρτησις  $H_{(p,q)}$  τῶν συντεταγμένων θέσεως καί τῶν ὀρμῶν:

$$H_{(p,q)} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U_{(q_1, \dots, q_{3N})} \quad (IV.1)$$

ὅπου  $U_{(q)}$  ἡ δυναμική ἐνέργεια τοῦ συστήματος τῶν  $N$  μορίων καί ἡ ὁποία εἶναι συνάρτησις τῶν  $3N$  συντεταγμένων. Ἡ κλασσική συνάρτησις καταμερισμοῦ διά μή διακρίσιμα μόρια εἶναι:

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-H(q,p)/kT} \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i \quad (IV.2)$$

Ἡ ὀλοκλήρωσις τῆς εξίσωσης (IV.2) ὡς πρός τὰς συντεταγμένας τῆς ὀρμῆς εἶναι δυνατόν νά γίνη, διότι εἶναι ἀνεξάρτητοι, ἀλλά ὄχι ὡς πρός τὰς συντεταγμένας θέσεως καθ' ὅσον δέν εἶναι γνωστή ἡ συνάρτησις  $U_{(q)}$ .

Κατά συνέπειαν έχομεν:

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\sum p_i^2 / 2mkT} \prod_i^{3N} dp_i \int \dots \int e^{-U(q)/kT} \prod_i^{3N} dq_i$$

$$= \frac{1}{N!} \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right]^N \int \dots \int e^{-U(q)/kT} \prod_i^{3N} dq_i = f_p f_q \quad (IV.3)$$

Ἡ ποσότης εἰς τὴν ἀγκύλην εἶναι ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ τῆς μεταφορικῆς κινήσεως ἀπὸ τὴν ὁποίαν ἐλλείπει ὁ παράγων ὄγκος. Δι' ἰδανικά ἀέρια  $U_{(q)}$  εἶναι μηδέν καὶ τὸ πολλαπλοῦν ὀλοκλήρωμα εἶναι ἴσον πρὸς  $V^N$  καὶ συνεπῶς δίδει τὸν ἐλλείποντα παράγοντα. Διὰ πραγματικά ἀέρια τὸ  $U_{(q)}$  δέν εἶναι μηδέν. Οἱ δύο παράγοντες τῆς ἐξισώσεως ὀφείλονται εἰς τὴν κινητικὴν καὶ δυναμικὴν ἐνέργειαν ἀντιστοιχῶς διότι ἐθεωρήσαμε τοὺς βαθμοὺς ἐλευθερίας ὡς ἀνεξαρτήτους. Τὸ ὀλοκλήρωμα συνεπῶς εἰς τὴν ἐξίσωσιν ἀποτελεῖ τὴν συνεισφορὰν εἰς τὴν συνάρτησιν καταμερισμοῦ  $Q$  τῆς ἐνεργείας ἀλληλεπιδράσεως μεταξὺ τῶν  $N$  μορίων.

Ὁ ὅρος τῆς κινητικῆς ἐνεργείας εἶναι ὁ αὐτός καὶ διὰ τὸ ἰδανικὸν καὶ διὰ τὸ μὴ ἰδανικὸν ἀέριον. Ἄρα ἡ συνάρτησις τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας  $F$  (συνάρτησις Helmholtz) δύναται νά γραφῆ

$$F = -kT \ln Q = F_{i\delta} - kT \ln \frac{1}{V^N} \int \dots \int e^{-U/kT} dV_1 \dots dV_N \quad (IV.4)$$

ὅπου  $F_{i\delta}$  ἡ συνάρτησις τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας δι' ἰδανικὸν ἀέριον.

Προσθέτοντες καὶ ἀφαιροῦντες τὴν μονάδα ἡ προηγουμένη σχέσηις γράφεται

$$F = F_{i\delta} - kT \ln \left[ \frac{1}{V^N} \int \dots \int (e^{-U/kT} - 1) dV_1 \dots dV_N + 1 \right] \quad (IV.5)$$

Ἐπειδὴ ὑπεθέσαμεν ὅτι τὸ ἀέριον εἶναι μικρᾶς πυκνότητος δυνάμεθα νά λάβωμεν ὑπ' ὄψιν μόνον ἀλληλεπιδράσεις ζευγῶν μορίων (καὶ ὄχι τριπλῶν κλπ.). Ὁ ἀριθμὸς τῶν ζευγῶν τῶν μορίων εἶναι  $\frac{1}{2} N(N-1)$ . Ὄταν ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν μορίων 1 καὶ 2 εἶναι σχετικῶς μικρά, ἡ ἐνέργεια ἀλληλεπιδράσεως τοῦ ζεύγους  $U_{12}$  εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός καὶ τὸ ὀλοκλήρωμα εἰς

τήν έξ. (IV.5) καθίσταται

$$\frac{1}{2} N(N-1) \int \dots \int (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV_1 \dots dV_N$$

Έφ' όσον τό  $U_{12}$  είναι συνάρτησις μόνον τών συντεταγμένων τών δύο μορίων δι' όλοκληρώσεως ώς πρός τά υπόλοιπα λαμβάνομεν  $V^{N-2}$ .

Άλλά  $N \gg 1$  καί άρα  $\frac{1}{2} N(N-1) \approx \frac{1}{2} N^2$ .

Συνεπώς ή προηγουμένη έξίσωσις γράφεται

$$\frac{1}{2} N^2 V^{N-2} \iint (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV_1 dV_2 \quad (IV.6)$$

Εισάγοντες τήν έκφρασιν αύτήν είς τήν έξίσωσιν (IV.5) εύρίσκομεν

$$F = F_{i\delta} - kT \ln \left[ \frac{N^2}{2V^2} \iint (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV_1 dV_2 + 1 \right] \quad (IV.7)$$

Άλλά γνωρίζομεν ότι όταν  $x \ll 1$ ,  $\ln(1+x) \approx x$  καί έπομένως

$$F = F_{i\delta} - \frac{kTN^2}{2V^2} \iint (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV_1 dV_2 \quad (IV.8)$$

Άντί τών συντεταγμένων τών δύο μορίων εισάγομεν τάς συντεταγμένας του κέντρου μάζης καί τάς σχετικές συντεταγμένας. Η  $U_{12}$  έξαρτάται έκ τών σχετικών συντεταγμένων. Όλοκληρώσεις ώς πρός τό κέντρον μάζης δίδει τόν όγκον  $V$  καί άρα ή έξίσωσις (IV.8) άπλοποιείται είς

$$F = F_{i\delta} - \frac{kTN^2}{2V} \int (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV \quad (IV.9)$$

θέτοντες

$$B(T) = \frac{N_L}{2} \int (1 - e^{-U_{12}/kT}) dV$$

δυνάμεθα νά γράψωμεν τήν προηγουμένην έξίσωσιν ώς έξής:

$$F = F_{i\delta} + \frac{N^2 kT}{N_L V} B(T) \quad (IV.10)$$

Δεδομένου ότι ή πίεσις δίδεται υπό τής σχέσεως

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (IV.11)$$

έπεται ότι

$$P = \frac{NkT}{V} \left[ 1 + \frac{NB(T)}{N_1 V} \right] \quad (\text{IV.12})$$

ή οποία καί αποτελεί τήν γνωστήν καταστατικήν έξίσωσιν Virial, έξ. (2.84).

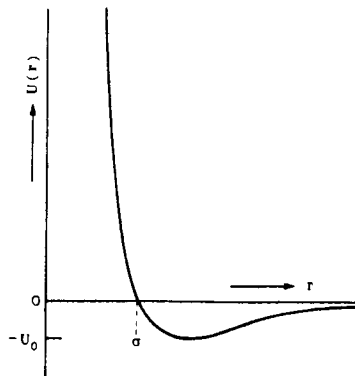
Η παραγωγή τής καταστατικής έξισώσεως Virial έγένετο βάσει τής υποθέσεως ότι τό άέριον άποκλίνει όλίγον τής ιδανικότητας. Διά τά ύγρά ό υπολογισμός του όλοκληρώματος άπεικονίσσεως τής έξ. (IV.3) παρουσιάζει τεραστίας δυσκολίας καθ'όσον δέν έχει άναπτυχθή άκόμη ικανοποιητική θεωρία τών διαμοριακών δυνάμεων είς τήν ύγράν φάσιν.

#### IV. 2. Άέριον Van der Waals

Έκ τής καμπύλης τής ένεργείας άλληλεπιδράσεως τών μορίων άερίου, έν συνδυασμῶ μέ τās προηγουμένας σχέσεις τής έλευθέρας ένεργείας, δυνάμεθα νά λάβωμεν μίαν έξίσωσιν ή όποία είναι ταυτόσημος μέ τήν έξίσωσιν Van der Waals.

Διά νά λάβωμεν μίαν τοιαύτην σχέσηιν πρέπει νά έξετάσωμεν τās άποκλίσεις έκ τής ιδανικής συμπεριφοράς είς ύψηλήν θερμοκρασίαν. θεωρούμεν ότι τό άέριον είναι μονατομικόν. Τά άποτελέσματα βεβαίως δύνανται νά έπεκταθοῦν κατόπιν είς πολυατομικά μόρια.

Η μορφή τής καμπύλης τής ένεργείας άλληλεπιδράσεως παρέχεται είς τό σχ. (IV.1)



Σχ. (IV.1)

Ἐφ' ὅσον ἡ  $U_{12}$  ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀποστάσεως  $r$  μεταξύ τῶν μορίων θέτομεν εἰς τὸ ὀλοκλήρωμα τῆς ἐξ. (IV.9)  $dV = 4\pi r^2 dr$ . Διαχωρίζομεν τὴν περιοχὴν ὀλοκληρώσεως εἰς δύο μέρη καὶ θὰ ἔχωμεν:

$$\int (1 - e^{-U_{12}/kT}) dV = 4\pi \int_0^\sigma (1 - e^{-U_{12}/kT}) r^2 dr + 4\pi \int_\sigma^\infty (1 - e^{-U_{12}/kT}) r^2 dr \quad (IV.13)$$

Διὰ τιμὰς τοῦ  $r$  μεταξύ 0 καὶ  $\sigma$  ἡ διαμοριακὴ ἐνέργεια  $U_{12}$  εἶναι γενικῶς πολὺ μεγάλη καὶ ὡς ἐκ τούτου δυνάμεθα νὰ παραμελήσωμεν τὸ  $\exp(-U_{12}/kT)$  ἔναντι τῆς μονάδος. Τὸ πρῶτον ὀλοκλήρωμα δίδει  $2\beta$ , ὅπου  $\beta = \frac{2}{3}\pi\sigma^3$ . Ἐάν θεωρήσωμεν τὸ  $\sigma/2$  ὡς τὴν "ἀκτῖνα" τοῦ μορίου, τὸ  $\beta$  ἰσοῦται πρὸς τὸ τετραπλάσιον ὄγκου αὐτοῦ (διὰ πολυατομικὰ μόρια ἢ σταθερὰ  $\beta$  δέν εἶναι ἴση πρὸς τὸ τετραπλάσιον τοῦ ὄγκου τοῦ μορίου).

Εἰς τὸ δεῦτερον ὀλοκλήρωμα θεωροῦμεν ὅτι τὸ  $U_{12}/kT \ll 1$  διότι καὶ ὅταν ἀκόμη  $U_{12} = -U_0$ , ἔχομεν  $-U_{12}/kT = U_0/kT \ll 1$ . Δυνάμεθα συνεπῶς νὰ ἀναπτύξωμεν τὸ  $\exp(-U_{12}/kT)$  εἰς δυναμοσειρὰν τοῦ  $U_{12}/kT$  καὶ νὰ λάβωμεν μόνον τοὺς δύο πρώτους ὅρους. Ἐπομένως τὸ δεῦτερον ὀλοκλήρωμα καθίσταται

$$\frac{1}{kT} \int_\sigma^\infty 4\pi U_{12} r^2 dr$$

Ἐφ' ὅσον τὸ  $U_{12}$  εἶναι ἀρνητικὸν εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν τῆς ὀλοκληρώσεως, τὸ ὀλοκλήρωμα εἶναι ἀρνητικὸν καὶ γράφομεν αὐτὸ ὡς  $-2a/kT$ , ὅπου  $a$  εἶναι θετικὴ σταθερὰ. Λόγω τοῦ ἀρνητικοῦ σημείου τῆς  $U_{12}$  ἡ ποσότης  $a$  ἀποτελεῖ μέτρον τῶν ἐλκτικῶν δυνάμεων.

Ἀντικατάστασις εἰς τὴν ἐξ. (IV.9) δίδει διὰ τὴν ἐλευθέραν ἐνέργειαν τοῦ ἀερίου

$$F = F_{i\delta} + N^2 \frac{(kT\beta - a)}{V} \quad (IV.14)$$

Ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ διὰ τὰ ἰδανικὰ ἀέρια εἶναι:

$$Q = \frac{Q_1^N}{N!} Q_i^N \quad (IV.15)$$

ὅπου  $Q_1$  ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ διὰ τὴν μεταφορικὴν ἐνέργειαν καὶ  $Q_i = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$  ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ διὰ τοὺς ἐσωτερικοὺς βαθμοὺς ἐλευθερίας.

Επειδή (I.32)

$$\frac{Q_t^N}{N!} = \left[ \frac{eV}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3/2} \right]^N \quad (\text{IV.16})$$

έπεται

$$\begin{aligned} F_{i\delta} &= -kT \ln Q \\ &= -NkT \ln \left[ \frac{eV}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3/2} \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.17})$$

Διά διαχωρισμού τῶν ὄρων τῶν ἐξαρτωμένων ἀπὸ τὴν  $V$  ἢ προηγουμένη σχέσις λαμβάνει τὴν μορφήν

$$F_{i\delta} = -NkT \ln \left( \frac{eV}{N} \right) + Nkf(T) \quad (\text{IV.18})$$

ὅπου  $f(T)$  εἶναι μία συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας. Εἰς τὰ ἰδανικά μονατομικά ἀέρια δέν ἔχομεν ἐσωτερικούς βαθμούς ἐλευθερίας.

Ἡ ἐξίσωσις (IV.14) κατὰ ταῦτα μετασχηματίζεται εἰς τὴν

$$F = Nkf(T) - NkT \ln \left( \frac{e}{N} \right) - NkT \left( \ln V - \frac{N\beta}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V} \quad (\text{IV.19})$$

θεωροῦντες ὅτι ὁ ὄγκος  $V$  τοῦ ἀερίου εἶναι πολὺ μεγαλύτερος τοῦ  $N\beta$ , ἤτοι  $N\beta/V \ll 1$ , εὐρίσκομεν

$$\ln(V - N\beta) = \ln V - \frac{N\beta}{V}$$

Ἄρα ἡ ἐξ. (IV.19) γράφεται

$$\begin{aligned} F &= Nkf(T) - NkT \ln [e(V - N\beta)/N] - \frac{N^2 a}{V} \\ &= F_{i\delta} - NkT \ln \left( 1 - \frac{N\beta}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V} \end{aligned} \quad (\text{IV.20})$$

Διά  $V$  πολὺ μεγάλο λαμβάνομεν τὴν σχέσιν τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας διὰ τὰ ἰδανικά ἀέρια. Ἐάν  $V$  εἶναι μικρόν, ἡ σχέσις δεικνύει ὅτι τὸ ἀέριον δέν δύναται νά συμπιεσθῇ ἐπ' ἀπειρον καθ' ὅσον τότε ἔχομεν  $V < N\beta$ .

Ἐκ τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως ὑπολογίζομεν τὴν πίεσιν τοῦ ἀερίου

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V - N\beta} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (\text{IV.21})$$

καί ἐξ αὐτῆς λαμβάνομεν τήν σχέσιν (διὰ  $N_L \beta = b$  καί  $a = \frac{\alpha}{N_L^2}$ )

$$\left( P + \frac{n^2 \alpha}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

ἡ ὁποία εἶναι ἡ ἐξίσωσις Van der Waals

Ἐκ τῆς ἐξ. (IV.20) καί τῆς σχέσεως  $S = -(\partial F / \partial T)_V$  εὐρίσκομεν

$$S = S_{i,\delta} + Nk \ln \left( 1 - \frac{nb}{V} \right) \quad (\text{IV.22})$$

καί ἄρα ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια  $E = F + TS$  τοῦ ἀερίου Van der Waals εἶναι:

$$E = E_{i,\delta} - \frac{n^2 \alpha}{V} \quad (\text{IV.23})$$

Ὁ δεύτερος ὅρος ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν ἐνέργειαν ἀλληλεπιδράσεως τῶν μορίων τοῦ ἀερίου Van der Waals καί εἶναι, βεβαίως, ἀρνητικός διότι αἱ δυνάμεις μεταξὺ τῶν μορίων ἀερίων, κατὰ μέσον ὄρον, εἶναι ἐλκτικαί.

Διὰ τό ἰδανικόν ἀέριον εὐρίσκομεν

$$E = Nkf(T) - NkTf'(T) \quad (\text{IV.24})$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας. Τοῦτο εἶναι προφανές a priori. Ἐφ' ὅσον τὰ μόρια τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου δέν ἀλληλεπιδροῦν, ἡ μεταβολή τῆς μέσης ἀποστάσεως τῶν μορίων, ὅταν ὁ ὄγκος μεταβάλλεται, δέν δύναται νά ἐπηρεάσῃ τήν ἐνέργειαν τοῦ μορίου.

### IV. 3. Καμπύλαι Van der Waals - Κρίσιμον σημείον

Ἄς ἐξετάσωμεν ἤδη λεπτομερέστερον τὰς ἰσοθέρμους Van der Waals, σχ. (2.7), τῆς κινητικῆς θεωρίας τῶν ἀερίων.

Ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς γνωρίζομεν ὅτι ἡ μεταβολή τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας εἰς μίαν ἀπειροστήν μεταβολήν εἶναι

$$dF = -SdT - PdV \quad (\text{IV.25})$$

Εἰς μίαν κυκλικήν μεταβολήν θά ἔχωμεν

$$\Sigma (dF) = - \Sigma (SdT) - \Sigma (PdV) = 0$$

Εάν η μεταβολή είναι ισόθερμος προκύπτει

$$\oint PdV = 0$$

Τό έργον παρίσταται από τό έμβαδόν DCBAD του διαγραφέντος κύκλου. Τά δύο τμήματα του κύκλου διαγράφονται κατ' αντίθετον φοράν. Επομένως τό έργον του ενός τμήματος ίσοῦται μέ τό έργον του άλλου τμήματος καί τά έμβαδά των δύο τμημάτων είναι ίσα (κριτήριο Maxwell). Τό Α αντιστοιχεί εις τήν υγράν κατάστασιν καί D εις τήν αέριον. Πέραν τούτου, κατά τήν μετάβασιν του συστήματος από D εις Α διά τής διαδρομής DCBA, τό PdV πρέπει νά ολοκληρωθῆ από  $V=V_g$  εις  $V=V_l$ , λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τής μεταβολῆς τής πιέσεως. Εάν τό σύστημα επιστρέψῃ εις D διά τής διαδρομῆς AD, τό ολοκλήρωμα θά είναι  $P_{eq} (V_g - V_l)$ . Συνεπῶς διά τόν πλήρη κύκλον θά έχωμεν

$$\int_{V_l}^{V_g} PdV = P_{eq} (V_g - V_l) \quad (IV.26)$$

ὅπου  $P_{eq}$  ἡ πίεσις ἰσορροπίας του ἑτερογενοῦς συστήματος ὑγροῦ - αέριου.

Εάν ἡ ἔξιωσις Van der Waals γραφῆ ὑπό τήν μορφήν

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = \frac{1}{v-b} \left[ RT - a \frac{(v-b)}{v^2} \right] \quad (IV.27)$$

παρατηροῦμεν ὅτι  $P=0$  ὅταν  $a(v-b)/v^2 = RT$ .

Επίσης ὁ λόγος  $a(v-b)/v^2$  ἔχει μεγίστην τιμήν  $a/4b$ , ὅταν  $v=2b$ , καί είναι μηδέν ὅταν  $v=b$ .

Κατά ταῦτα  $P=0$ , ὅταν  $a/4b=RT$ , ἢ  $v=2b$  καί ἡ ἰσόθερμος τέμνει τόν ἄξονα  $V$  εις δύο πραγματικά σημεῖα ὅταν  $RT < a/4b$ .

Εάν  $RT=a/4b$  ὁ ἄξων  $V$  είναι ἡ ἐφαπτομένη τής καμπύλης.

Αἱ ἰσόθερμοι Van der Waals εις χαμηλάς θερμοκρασίας τέμνουν τόν ἄξονα  $V$  καί τό τμήμα κάτωθεν του ἄξωνος  $V$  αντιστοιχεί εις ἀρνητικὴν πίεσιν. Μολονότι τοῦτο δέν δύναται νά ἰσχύῃ διά τά αέρια, παριστᾶ μετασταθῆ κατάστασιν ὑγροῦ εὐρισκομένου εις κατάστασιν τάσεως. Ἡ ἰσόθερμος ὁδεύει πάλιν πρὸς



τά άνω καί τέμνει έκ νέου τόν άξονα V κατά τήν διεύθυνσιν τής αύξανομένης πίεσεως καί έπομένως πρέπει νά έχη μίαν έλαχίστην τιμήν κάτωθεν τής όποίας ή μετασταθής κατάστασις μεταπίπτει εις διφασικόν σύστημα. Διά τό CO<sub>2</sub> ή έλάχιστη τιμή εΐναι -7,8 άτμ. εις -20°C.

Εις τό κρίσιμον σημείον ή κρίσιμος ισόθερμος έχει όριζοντίαν έφαπτομένην. Η κρίσιμος ισόθερμος έχει σημείον καμπής εις τό κρίσιμον σημείον. Συνεπώς εις τό κρίσιμον σημείον έχομεν

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (\text{IV.28})$$

Έάν αι έξιώσεις αύται λυθούν ώς πρός τάς κρίσιμους σταθεράς, λαμβάνομεν:

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad V_c = 3b, \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (\text{IV.29})$$

Έκ τής προηγουμένης έξιώσεως εύρίσκομεν, δι' όλα τά άέρια

$$P_c V_c = \frac{3}{8} RT_c \quad (\text{IV.30})$$

Η έξιωσις Van der Waals, έκφραζομένη συναρτήσει τών άνηγμένων μεταβλητών P<sub>r</sub>, V<sub>r</sub>, T<sub>r</sub> τής καταστάσεως, γράφεται

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r \quad (\text{IV.31})$$

Συνεπώς ή άνηγμένη καταστατική έξιωσις

$$P_r = f(V_r, T_r)$$

πρέπει νά εΐναι ή αύτή δι' όλα τά άέρια. Δηλαδή εις δεδομένον άνηγμένον όγκον καί άνηγμένην θερμοκρασίαν, όλα τά άέρια καί ύγρά πρέπει νά έχουν τήν αύτήν άνηγμένην πίεσιν. Η έξ. (IV.31) εΐναι γνωστή ώς νόμος τών άντιστοιχών καταστάσεων.

Διά τό κρίσιμον σημείον πρέπει νά τονισθούν τά έξής: Εις τό κρίσιμον σημείον αι τρεΐς φυσικαί ποσότητες

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{και} \quad k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (\text{IV.32})$$

όπου  $\alpha$  ο συντελεστής θερμικής διαστολής και  $k_T$  ο ισόθερμος συντελεστής συμπιεστότητας καθίστανται  $\infty$ . Τό  $C_V$  είναι πεπερασμένο και  $\gamma = C_p / C_V = \infty$ .

Είς τό κρίσιμον σημείον έφ' όσον ή συμπιεστότης είναι άπειρος, τό πεδίον βαρύτητας τής γής προκαλεί μεγάλην πτώσιν τής πυκνότητας έκ τών άνω προς τά κάτω. Έφ' όσον ή θερμοχωρητικότητα είναι άπειρος, ή θερμική ίσορροπία δυσκόλως έπιτυγχάνεται. Έπειδή ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι άπειρος, μικράι μεταβολαί είς τήν θερμοκρασίαν προκαλούν μεγάλας άποκλίσεις είς τήν πυκνότητα, ή όποία αύξάνει τήν σκέδασιν του φωτός ώστε νά έμφανίζεται ο καλούμενος κρίσιμος ίριδισμός.

Είς τό έρώτημα εάν ύπάρχη κρίσιμον σημείον και είς τήν καμπύλην τήξεως, αι πειραματικά ένδείξεις όδηγοϋν είς τήν υπόθεσιν ότι δέν ύπάρχει τοιοϋτον κρίσιμον σημείον. Τό συμπέρασμα τοϋτο προκύπτει από τήν άποψιν (μή παραδεκτήν ύφ' όλων) ότι τά υγρά και τά κρυσταλλικά στερεά διαφέρουν βασικώς είς τήν δομήν. Τό κρυσταλλικόν στερεόν έχει γεωμετρικήν δομήν μέ προτιμητέας διευθύνσεις. Τά υγρά άντιθέτως είναι ισότροπα. Έν σύστημα είτε έχει γεωμετρικάς συμμετριάς είτε δέν έχει. Συνεπώς δέν είναι δυνατή μετάβασις κατά τρόπον συνεχή. Από τήν άλλην πλευράν ή ύπαρξις κρισίμου σημείου συνεπάγεται τήν ύπαρξιν συνεχούς μεταβάσεως. Κατά τήν προσέγγισιν είς τό κρίσιμον σημείον, κατά μήκος τής καμπύλης ίσορροπίας, αι ιδιότητες τών δύο φάσεων βαθμηδόν προσεγγίζουν άλλήλας και είς τό κρίσιμον σημείον ταυτίζονται. Έφ' όσον διά τάς συμμετριάς του συστήματος τοιαύτη συνεχής μετάβασις δέν είναι δυνατή, συμπεραίνεται ότι δέν δύναται νά ύπάρχη κρίσιμον σημείον διά τό σύστημα στερεόν - υγρόν.

\* \* \*