Εἶναι φανερὸν ὅτι ὅλαι αἱ φυσικαὶ διεργασίαι ἀνήκουν εἰς τὰς μὴ ἀντιστρεπτὰς διεργασίας, ὡς τοῦτο προκύπτει ἐκ τῶν λίαν αὐστηρῶν ἀπαιτήσεων τῶν στατικῶν διεργασιῶν.

Θεωρήσωμεν τὴν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν U ὡς συνάρτησιν n ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν x_i, ἐκ τῶν ὁποίων αἱ $x_1, \ldots, x_{n-1}$ εἶναι παραμορφωτικαί, ἡ δὲ x_n ἡ θερμοκρασία T. Διὰ τὸ διαφορικὸν dU δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$dU = \sum_1^{n-1} \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial U}{\partial T} dT \tag{3.5.5}$$

Ἡ ἐξίσωσις (4) λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (5) γράφεται:

$$dq = \sum_1^{n} \Psi_i \, dx_i \tag{3.5.6}$$

ὅπου $\Psi_i = X_i + \dfrac{\partial U}{\partial x_i}$ $(i = 1, 2, \ldots, n-1)$ καὶ $\Psi_n = \dfrac{\partial U}{\partial T}$.

Εἰς τὴν περίπτωσιν συστήματος περιγραφομένου ἀπὸ μίαν παραμορφωτικὴν συντεταγμένην, τὸν ὄγκον, ἀντὶ τῆς (5) ἔχομεν:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{3.5.7}$$

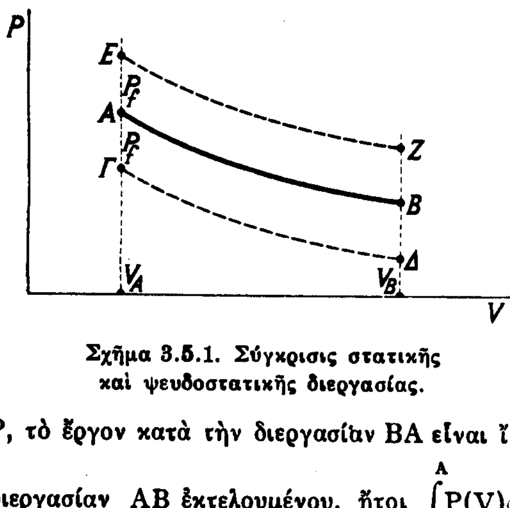
ἡ ὁποία, ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν (3), δίδει:

$$dq = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \tag{3.5.8}$$

Ἡ ἐξίσωσις (6), ἰσχύουσα δι' ἀντιστρεπτὰς διεργασίας, εἶναι γνωστὴ ὡς γραμμικὴ διαφορικὴ μορφὴ ἢ διαφορικὴ μορφὴ τοῦ Pfaff, θὰ ἀποτελέσῃ δὲ ἀντικείμενον ἰδιαιτέρας μελέτης κατὰ τὴν κατὰ Καραθεοδωρῆ διατύπωσιν τοῦ δευτέρου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς.

Ἄς ἐξετάσωμεν λεπτομερέστερον ἁπλῆν περίπτωσιν διεργασίας διεξαγομένης κατὰ τρόπον στατικόν. Τὸ σύστημα ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀέριον εὑρισκόμενον εἰς κύλινδρον ἐφωδιασμένον μὲ ἔμβολον, δυνάμενον νὰ κινῆται ἐλευθέρως ἄνευ τριβῶν. Ἔστω ἀρχικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος χαρακτηριζομένη ἀπὸ τιμὰς P_A, V_A τῶν συντεταγμένων του P, V (σχ. 1). Ἄς θεωρήσωμεν μίαν συνεχῆ ἀκολουθίαν καταστάσεων ἰσορροπίας ἐκ τῆς ἀρχικῆς P_A, V_A μέχρι τυχούσης τελικῆς P_B, V_B. Ἔστω ὅτι ἡ συνεχὴς αὕτη ἀκολουθία ἐπελέγη βάσει μιᾶς τυχούσης συνεχοῦς συναρτήσεως $P = f(V)$.

Τὸ ἀέριον ἐκ τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως P_A, V_A δύναται νὰ ὁδηγηθῇ εἰς τὴν τελικὴν κατάστασιν P_B, V_B, ἀνταλλάσσον ἔργον καὶ θερμότητα μὲ τὸ περιβάλλον. Κινοῦμεν τὸ ἔμβολον βραδύτατα, ἔχοντες τοῦτο εἰς θερμικὴν ἐπαφὴν μὲ καταλλήλου θερμοκρασίας ἀποθήκην θερμότητος. Ὑποτίθεται ὅτι ἔχομεν εἰς τὴν διάθεσίν μας σειρὰν ἀποθηκῶν θερμότητος καλυπτουσῶν, κατὰ τρόπον ὡς ἔγγιστα συνεχῆ, ὅλην τὴν περιοχὴν θερμοκρασιῶν, διὰ τῶν ὁποίων δυνατὸν νὰ διέλθῃ τὸ σύστημα κατὰ τὴν μετάβασίν του ἀπὸ τὴν ἀρχικὴν εἰς τὴν τελικὴν κατάστασιν. Δυνάμεθα κατ' ἀρχὴν μὲ οἱονδήποτε βαθμὸν ἀκριβείας νὰ ὑποχρεώσωμεν τὸ σύστημα νὰ διέλθῃ διὰ τῶν καταστάσεων τῶν περιγραφομένων ὑπὸ τῆς AB. Κατὰ τὴν στατικὴν αὐτὴν διεργασίαν τὸ στατικὸν ἔργον w_s ἰσοῦται πρὸς τὸ ὁλοκλήρωμα $\int_A^B P(V)dV$, παρίσταται δὲ γεωμετρικῶς διὰ τοῦ ἐμβαδοῦ τοῦ ἀποχωριζομένου ἐκ τῆς καμπύλης AB καὶ τῶν τεταγμένων εἰς τὰ σημεῖα A καὶ B. Κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην ἀνταλλάσσεται ποσὸν θερμότητος $q = \sum_i dq_i$, ὅπου dq_i τὸ ποσὸν θερμότητος τὸ ἀντ-



Σχῆμα 3.5.1. Σύγκρισις στατικῆς καὶ ψευδοστατικῆς διεργασίας.

αλλαγὲν κατὰ τὴν θερμικὴν ἐπαφὴν τοῦ συστήματος μὲ τὴν ἀποθήκην θερμότητος i. Μετὰ τὸ τέλος τῆς διεργασίας ταύτης δυνάμεθα νὰ ἐπανέλθωμεν εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν ἀκολουθοῦντες τὴν καμπύλην BA, δηλαδὴ ὑποβάλλοντες τὸ σύστημα εἰς ἀντίστροφον διεργασίαν.

Δεδομένου ὅτι ἡ ἀλλαγὴ τοῦ σημείου εἰς τὸ dV ἀφήνει ἀνεπηρέαστον τὴν πίεσιν P, τὸ ἔργον κατὰ τὴν διεργασίαν BA εἶναι ἴσον καὶ ἀντίθετον τοῦ κατὰ τὴν διεργασίαν AB ἐκτελουμένου, ἤτοι $\int_B^A P(V)dV = -\int_A^B P(V)dV$. Κατὰ τὴν θερμικὴν ἐπαφὴν τοῦ συστήματος μὲ τὰς ἀποθήκας θερμότητος ἀνταλλάσσεται μὲ ἑκάστην τούτων ποσὸν θερμότητος dq_i ἴσον καὶ ἀντίθετον τοῦ ἀντιστοιχοῦντος εἰς τὴν αὐτὴν ἀποθήκην θερμότητος κατὰ τὴν πρώτην διεργασίαν ἀπὸ A εἰς B. Εἶναι οὕτω προφανὲς ὅτι μετὰ τὸ πέρας τῆς δευτέρας διεργασίας τὸ σύστημα ἀποκατεστάθη εἰς τὴν ἀρχικήν του κατάστασιν P_A, V_A, τὸ ἐξωτερικὸν μηχανικὸν σύστημα, μὲ τὸ ὁποῖον εἶχε συζευχθῆ τὸ ἔμβολον, ἐπανῆλθεν εἰς τὴν ἀρχικήν του κατάστασιν (ἐὰν π.χ. κατὰ τὴν διεργασίαν AB σταθμὰ ἀνυψώθησαν ἐκ δεδομένης στάθμης, κατὰ τὴν διεργασίαν BA τὰ αὐτὰ σταθμὰ ἐπανῆλθον εἰς τὴν ἀρχικήν των στάθμην) καὶ τέλος ἑκάστη τῶν ἀποθηκῶν θερμότητος ἀποκατεστάθη εἰς τὴν ἀρχικήν της κατάστασιν δι' ἀνταλλαγῆς τοῦ αὐτοῦ ποσοῦ θερμότητος (μὲ ἀντίθετον σημεῖον) κατὰ τὴν δευτέραν διεργασίαν. Οὕτως ἐδείχθη ὅτι ἡ διεργασία AB, ὡς διεξαχθεῖσα κατὰ τρόπον στατικόν, εἶναι ἀντιστρεπτή.

Ὑποθέσωμεν, εἰς τὸ προηγούμενον παράδειγμα, ὅτι τὸ ἔμβολον δὲν κινεῖται ἄνευ τριβῶν. Ἂς θεωρήσωμεν ταύτας ὡς σταθεράς, ἀντιστοιχούσας, εἰς τὸ συγκεκριμένον σύστημα, πρὸς ἰσοδύναμον πίεσιν ἐκ τριβῶν P_f. Τὸ σύστημα εὑρίσκεται εἰς τὴν κατάστασιν P_A, V_A. Ἡ ἐξωτερικὴ πίεσις P'_A ἰσοῦται πρὸς τὴν πίεσιν P_A τὴν ἀσκουμένην ὑπὸ τοῦ ἀερίου. Ἐὰν μειώσωμεν τὴν ἐξωτερικὴν πίεσιν κατὰ ποσὸν μικρότερον τῆς P_f, τὸ ἔμβολον θὰ παραμείνῃ ἀκίνητον, ἡ δὲ κατάστασις τοῦ ἀερίου θὰ ἐξακολουθῇ νὰ ὁρίζεται ἀπὸ τὰς τιμὰς P_A, V_A. Ἀπὸ τοῦ σημείου ὅμως $\Gamma(A\Gamma = P_f)$ περαιτέρω μείωσις τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως ὁδηγεῖ εἰς ἐκτόνωσιν τοῦ ἀερίου κατὰ μῆκος τῆς γραμμῆς AB, ἐὰν ὁ ὄγκος ἐκφράζεται ὡς συνάρτησις τῆς πιέσεως τῆς ἀσκουμένης ὑπὸ τοῦ ἀερίου, κατὰ μῆκος δὲ τῆς γραμμῆς ΓΔ, ἐὰν ἐκφράζεται ὡς συνάρτησις τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως P'.

Ἡ ἐξωτερικὴ πίεσις P' δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως $P' = P(V) \pm P_f$, ὅπου $P(V)$ εἶναι ἡ ἑκάστοτε πίεσις τοῦ ἀερίου καὶ P_f ἡ σταθερὰ πίεσις τριβῶν. Τὸ σημεῖον $+$ ἀντιστοιχεῖ εἰς συμπίεσιν τὸ δὲ $-$ εἰς ἐκτόνωσιν. Ἑπομένως ἔχομεν:

$$dw = P'dV = [P(V) \pm P_f]\, dV \qquad (3.5.9)$$

Τὸ ἔργον τὸ ἐκτελούμενον ὑπὸ τοῦ συστήματος κατὰ μῆκος τῆς γραμμῆς ΓΔ (ἔργον ἐκτονώσεως), προκῦπτον δι' ὁλοκληρώσεως τῆς ὡς ἄνω ἐξισώσεως, εἶναι:

$$w_{\Gamma\Delta} = \int_A^B P(V)dV - P_f\,(V_B - V_A) \qquad (3.5.10)$$

παρίσταται δὲ διὰ τοῦ ἐμβαδοῦ τοῦ καθοριζομένου ἀπὸ τὴν γραμμὴν ΓΔ καὶ τὰς τεταγμένας εἰς τὰ σημεῖα Γ καὶ Δ.

Ἐκ τοῦ σημείου Δ αὔξησις τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως ἀφήνει ἀνεπηρέαστον τὴν κατάστασιν τοῦ ἀερίου. Εἰς τὸ σημεῖον B ἡ ἐξωτερικὴ πίεσις ἔχει ἐξισωθῇ πρὸς τὴν τοῦ ἀερίου. Περαιτέρω αὔξησις τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως μέχρι τῆς τιμῆς τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς τὸ σημεῖον Z δὲν ἐπηρεάζει, λόγῳ τριβῶν, τὴν κατάστασιν τοῦ ἀερίου. Ἀπὸ τοῦ σημείου τούτου $(BZ = P_f)$ βραδεῖα αὔξησις τῆς πιέσεως ὁδηγεῖ εἰς συμπίεσιν τοῦ ἀερίου κατὰ μῆκος τῆς γραμμῆς BA, ἐὰν ὁ ὄγκος ἐκφράζεται ὡς συνάρτησις τῆς πιέσεως τῆς ἀσκουμένης ὑπὸ τοῦ ἀερίου, κατὰ μῆκος δὲ τῆς γραμμῆς ZE, ἐὰν ἐκφράζεται ὡς συνάρτησις τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως P'. Τέλος ἡ ἐξωτερικὴ πίεσις μειοῦται μέχρις ἐξισώσεώς της πρὸς τὴν τοῦ ἀερίου, χωρὶς περαιτέρω μεταβολὴν τῆς καταστάσεως τοῦ τελευταίου, δηλαδὴ μέχρι τοῦ σημείου A.

Τὸ ἔργον τὸ ἐκτελούμενον ἐπὶ τοῦ συστήματος κατὰ μῆκος τῆς γραμμῆς ZE (ἔργον συμπιέσεως) δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$w_{ZE} = \int_B^A P(V)dV + P_f(V_A - V_B) \qquad (3.5.11)$$

Προσθέτοντες τὰς ἐξισώσεις (10) καὶ (11) καὶ λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν ὅτι κατὰ μῆκος τῶν ἰσοχώρων τὸ ἔργον εἶναι μηδέν, ἔχομεν διὰ τὴν κυκλικὴν διεργασίαν ΑΓΔΒΖΕΑ:

$$w = -2P_f(V_B - V_A) \qquad (3.5.12)$$

παρίσταται δὲ τοῦτο ἀπὸ τὸ ἐμβαδὸν τῆς κλειστῆς ἐπιφανείας ΑΓΔΒΖΕΑ.

Οὕτω προκύπτει ὅτι ἡ ψευδοστατικὴ διεργασία ΑΓΔΒ δὲν εἶναι ἀντιστρεπτή, δεδομένου ὅτι διὰ τῆς ἀκολουθηθείσης ψευδοστατικῆς διεργασίας ΒΖΕΑ ἐπανῆλθε μὲν τὸ σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν, ἀλλὰ ἐξωτερικὸν μηχανικὸν σύστημα ἐξετέλεσεν ἔργον, τὸ ὁποῖον ἀπερροφήθη ὑπὸ ἀποθηκῶν θερμότητος. Ἄρα τὸ μηχανικὸν σύστημα καὶ αἱ ἀποθῆκαι θερμότητος δὲν ἀποκατεστάθησαν εἰς τὴν ἀρχικήν των κατάστασιν, δηλαδὴ εἰς τὴν κατάστασιν εἰς τὴν ὁποίαν εὑρίσκοντο πρὶν ἢ ἡ πρώτη διεργασία ἀρχίση. Εἶναι σημαντικὸν νὰ τονισθῇ ὅτι τὸ ἔργον τριβῶν δὲν ἐκτελεῖται ὑπὸ τῆς πιέσεως τῆς χαρακτηριζούσης τὸ ἀέριον ἐν ἰσορροπίᾳ, εἶναι δὲ πάντοτε ἀρνητικόν, δηλαδὴ ἐκτελεῖται ἐπὶ τοῦ συστήματος.

Ἀνάλογος εἶναι ἡ περίπτωσις ψευδοστατικῆς διεργασίας μὲ σύγχρονον προσφορὰν ἔργου μέσῳ ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, ἐὰν $\mathscr{E}$ ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ εἰς τὰ ἄκρα τῆς ἀντιστάσεως, τὸ ψευδοστατικὸν ἠλεκτρικὸν ἔργον w_H^* δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$w_H^* = -\int_{\tau_1}^{\tau_2} \mathscr{E} i d\tau \qquad (3.5.13)$$

Τὸ ἀρνητικὸν σημεῖον ὑπονοεῖ ὅτι τὸ ἔργον ἐκτελεῖται πάντοτε ἐπὶ τοῦ συστήματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἐπίσης τὸ ἔργον δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῶν δυνάμεων τῶν χαρακτηριστικῶν τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Διάφορος εἶναι ἡ περίπτωσις προκειμένου περὶ γαλβανικοῦ στοιχείου, δηλαδὴ συστήματος εἰς τὸ ὁποῖον ἔχομεν διαχωρισμὸν φορτίων εἰς τὰς περιοχὰς ἐπαφῆς τῶν ἠλεκτροδίων μὲ τὰς ὑγρὰς φάσεις. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἡ ἠλεκτρεγερτικὴ δύναμις εἶναι χαρακτηριστικὴ ἰδιότης τοῦ συστήματος καὶ ἑπομένως τὸ ἔργον ὑπολογίζεται ἐκ ταύτης κατὰ στατικὴν διεργασίαν, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν ἔργου ἐκτονώσεως ἀερίου ἐκ τῆς πιέσεως.

Συνοψίζομεν κατωτέρω ἐξισώσεις τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ νόμου δι' ἀπειροστὰς καὶ πεπερασμένας διεργασίας κλειστῶν συστημάτων:

$$\left.\begin{aligned} dU &= dq - dw && (3.5.14)\\ \Delta U &= q - w && (3.5.15) \end{aligned}\right\} \text{οἱαδήποτε διεργασία}$$

$$\left.\begin{aligned} dU &= dq - dw_s && (3.5.16)\\ dU &= dq - \sum_1^{n-1} X_i\, dx_i && (3.5.17) \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} dU &= dq - PdV && (3.5.18)\\ \Delta U &= q - w_s && (3.5.19)\\ \Delta U &= q - \sum_1^{n-1} \int_1^2 X_i\, dx_i && (3.5.20)\\ \Delta U &= q - \int_1^2 PdV && (3.5.21) \end{aligned}\right\} \text{στατικαὶ ἢ ἀντιστρεπταὶ διεργασίαι}$$

$$\left.\begin{aligned} dU &= dq - dw_s - dw^* && (3.5.22)\\ \Delta U &= q - w_s - w^* && (3.5.23)\\ w^* &= w^*_f + w^*_H && (3.5.24) \end{aligned}\right\} \text{ψευδοστατικαὶ διεργασίαι}$$

ὅπου w^*_f ἔργον τριβῶν, w^*_H ἔργον ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως καὶ ἑπομένως πάντοτε ἀρνητικά καὶ w_s στατικὸν ἔργον.

§ 3.6. Ἐνθαλπία

Ὡς θὰ δειχθῇ ἀργότερον, εἶναι δυνατὸν νὰ εἰσαχθοῦν νέαι θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις διὰ μεθόδου γνωστῆς ὡς μετασχηματισμοῦ Legendre. Εἰς ταύτας ἀνήκει καὶ ἡ συνάρτησις τῆς *ἐνθαλπίας* H. Αὕτη, πρὸς τὸ παρόν, δύναται νὰ ὁρισθῇ διὰ τῶν ἐξισώσεων:

$$H = U + PV \qquad \text{δι' ἁπλοῦν σύστημα} \tag{3.6.1}$$

$$H = U + \sum_1^{n-1} X_i\, x_i \qquad \text{διὰ γενικευμένον σύστημα} \tag{3.6.2}$$

Ἡ ἐνθαλπία εἶναι ἰδιότης ἐκτατικὴ μὲ διαστάσεις ἐνεργείας. Ἑπομένως ἡ ἐνθαλπία H συστήματος ὑπολογίζεται ἐκ τῶν ἐνθαλπιῶν H^{α} τῶν τμημάτων αὐτοῦ διὰ τῆς σχέσεως:

$$H = \sum^{\alpha} H^{\alpha} \tag{3.6.3}$$

τοῦ ἀθροίσματος λαμβανομένου ἐφ' ὅλων τῶν τμημάτων τοῦ συστήματος. Ἡ ἐνθαλπία οἱασδήποτε καταστάσεως μιᾶς φάσεως ὁρίζεται πλήρως, ἐὰν εἰς ἐπιλεγεῖσαν κατάστασιν ἀναφορᾶς ταύτης δοθῇ μία αὐθαίρετος τιμή.

Θεωρήσωμεν δύο καταστάσεις ἁπλοῦ συστήματος εὑρισκομένας ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν. Ἐκ τῆς (1) λαμβάνομεν:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \tag{3.6.4}$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῆς τελευταίας μὲ τὴν (3.5.15) λαμβάνομεν:

$$\Delta H = q - w + P\Delta V \tag{3.6.5}$$

Ἐὰν μεταξὺ τῶν ὡς ἄνω δύο καταστάσεων θεωρήσωμεν διεργασίαν ἰσοβαρῆ, δηλαδὴ διεργασίαν καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ὁποίας τὸ σύστημα εὑρίσκεται ὑπὸ σταθερὰν ἐξωτερικὴν πίεσιν P, τὸ δὲ ὑπὸ τοῦ συστήματος ἐκτελούμενον ἔργον εἶναι μόνον ἔργον ἐκτονώσεως ἔχομεν $w = P\Delta V$ καὶ ἐπομένως ἡ (5) γράφεται:

$$\Delta H = q \quad \text{ἢ} \quad dH = dq \qquad \text{ἰσοβαρὴς διεργασία} \tag{3.6.6}$$

Οὕτως εἰς σύστημα, ἐπὶ τοῦ ὁποίου ἀσκεῖται σταθερὰ ἐξωτερικὴ πίεσις, τὸ δὲ ἀνταλλασσόμενον μὲ τὸ περιβάλλον ἔργον εἶναι ἔργον ἐκτονώσεως μόνον, ἡ αὔξησις τῆς ἐνθαλπίας τοῦ συστήματος ἰσοῦται πρὸς τὴν ἀπορροφουμένην ὑπὸ τούτου θερμότητα.

Εἰς περίπτωσιν προσθέτου ἔργου, π.χ. ἠλεκτρικοῦ w^*_H, διὰ συνδυασμοῦ τῆς (4) μὲ τὰς (3.5.23 - 24) καὶ δεδομένου ὅτι τὸ ἔργον w_s ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἰσοῦται πρὸς $P\Delta V$, προκύπτει:

$$\Delta H = q - w^*_H \tag{3.6.7}$$

Μὲ πρόσθετον συνθήκην ἀδιαβατικῆς διεργασίας ἔχομεν ἐκ τῆς (7):

$$\Delta H = - w^*_H \qquad q = 0 \qquad P = \text{σταθ.} \tag{3.6.8}$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις ἀποτελεῖ τὴν βάσιν τῆς θερμιδομετρίας. Ὡς παράδειγμα ἔστω σύστημα κλειστὸν σταθερᾶς χημικῆς συνθέσεως καὶ εὑρισκόμενον ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν. Ζητεῖται νὰ εὑρεθῇ ἡ διαφορὰ $\Delta H = H(T_2) - H(T_1)$ λόγῳ θερμάνσεως τοῦ συστήματος ἀπὸ T_1 εἰς T_2. Πρὸς τοῦτο μετρεῖται τὸ ἠλεκτρικὸν ἔργον w^*_H, τὸ ἀπαιτούμενον διὰ τὴν αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ συστήματος ὑπὸ συνθήκας ἀδιαβατικάς. Τὸ ἔργον τοῦτο κατὰ τὴν ἐξίσωσιν (8) δίδει τὴν αἰτουμένην αὔξησιν τῆς ἐνθαλπίας. Περισσοτέρας ἐφαρμογὰς ἡ ἐξίσωσις αὕτη εὑρίσκει εἰς τὴν μέτρησιν τῶν θερμοτήτων ἀντιδράσεως.

Γενικώτερον δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν συνάρτησιν τῆς ἐνθαλπίας διὰ νὰ ἀντικαταστήσωμεν διὰ ταύτης εἰς τὰς ἐξισώσεις (3.5.14 - 23) τὴν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν. Οὕτω τὸ διαφορικὸν τῆς ἐνθαλπίας βάσει τῶν ἐξισώσεων (1) καὶ (2) γράφεται :

$$dH = dU + PdV + VdP \tag{3.6.9}$$

$$dH = dU + \sum_{1}^{n-1} X_i \, dx_i + \sum_{1}^{n-1} x_i \, dX_i \tag{3.6.10}$$

Συνδυασμὸς τῶν ἐξισώσεων τούτων μὲ τὰς (3.5.18) καὶ (3.5.17) δίδει ἀντιστοίχως :

$$dH = dq + VdP \tag{3.6.11}$$

$$dH = dq + \sum_{1}^{n-1} x_i \, dX_i \tag{3.6.12}$$

διὰ στατικὰς διεργασίας.

Ἀνάλογοι ἐξισώσεις προκύπτουν διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (9) καὶ (10) μὲ τὰς ὑπολοίπους ἐξισώσεις τῆς προαναφερθείσης ὁμάδος.

Θεωρήσωμεν σύστημα ἀπομεμονωμένον μὲ μοναδικὴν παραμορφωτικὴν συντεταγμένην τὸν ὄγκον καὶ ἑπομένως εὑρισκόμενον ὑπὸ συνθήκας : $q = 0$, $V =$ σταθ , $U =$ σταθ. Ἔστω ὅτι τὸ σύστημα εἶναι διφασικόν, π.χ. ἀποτελούμενον ἀπὸ ὕδωρ καὶ πάγον καὶ ὅτι λαμβάνει χώραν διεργασία, κατὰ τὴν ὁποίαν αὐξάνεται ἡ φάσις τοῦ πάγου. Τοῦτο ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μεταβολὴν τῆς πιέσεως (αὔξησιν εἰς τὸ ὡς ἄνω παράδειγμα). Ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως (9) εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην δίδει :

$$\Delta H = V\Delta P \tag{3.6.13}$$

Οὕτω κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην, παρὰ τὸ γεγονὸς ὅτι ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια παρέμεινεν σταθερά, ἡ ἐνθαλπία μετεβλήθη. Τοῦτο ὑποδηλοῖ ὅτι *δὲν* ὑφίσταται ἀρχὴ *διατηρήσεως τῆς ἐνθαλπίας*.

Τέλος ἐκ τῶν λεχθέντων εἰς τὴν παράγραφον ταύτην καθίσταται πρόδηλον, ὅτι προσφορώτεραι ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ διὰ τὴν συνάρτησιν τῆς ἐνθαλπίας, ἐκτὸς τῆς θερμοκρασίας, εἶναι οἱ συντελεσταὶ ἔργου (γενικευμέναι δυνάμεις) καὶ ὄχι αἱ συντεταγμέναι ἔργου (παραμορφωτικαί). Οὕτω δι' ἁπλοῦν σύστημα εἶναι πρακτικώτερον νὰ γράψωμεν :

$$H = f(T, P) \tag{3.6.14}$$

§ 3.7. Θερμοχωρητικότης

Ἔστω ἀπειροστὴ στατικὴ διεργασία κλειστοῦ ὁμοιογενοῦς καὶ σταθερᾶς συνθέσεως συστήματος, κατὰ τὴν ὁποίαν ἀνταλλάσσεται ποσὸν θερμότητος dq. Ἔστω ἐπίσης ὅτι ἐκ τῶν συντεταγμένων τοῦ συστήματος T καὶ Z αἱ Z (πρὸς τὸ παρὸν ἀκαθόριστοι) παραμένουν σταθεραί. Ὁρίζομεν τὴν θερμοχωρητικότητα τοῦ συστήματος C_Z διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$C_Z = \left(\frac{dq}{dT}\right)_Z \tag{3.7.1}$$

Ἡ θερμοχωρητικότης ἐνίοτε ὁρίζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως $C = \frac{dq}{dT}$ μὲ τὴν ἀκόλουθον ἐπεξήγησιν: δεδομένου ὅτι τὸ dq δὲν εἶναι τέλειον διαφορικόν, ἡ οὕτως ὁρισθεῖσα ποσότης ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ δρόμου τὸν ὁποῖον ἀκολουθεῖ ἡ διεργασία. Τοῦτο δὲν εἶναι ἀληθές, πρῶτον, διότι καὶ ἂν ἀκόμη ἦτο τέλειον διαφορικὸν συναρτήσεως καὶ ἑπομένως ἡ C ἦτο παράγωγος συναρτήσεως, δεδομένου ὅτι αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ εἶναι περισσότεραι τῆς μιᾶς (ἐξίσωσις 3.5.6), ὁλικὴ παράγωγος εἶναι μαθηματικῶς ἄνευ ἐννοίας καὶ δεύτερον, ὡς ἤδη ἐλέχθη εἰς τὴν παράγραφον (5), τὸ διαφορικὸν dq ὁρίζεται πλήρως κατὰ μίαν ἀπειροστὴν στατικὴν μεταβολὴν τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Εἶναι δυνατὸν εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἐξισώσεως (3.5.8) νὰ γράψωμεν $dq = \left(\frac{dq}{dT}\right)_V dT + \left(\frac{dq}{dV}\right)_T dV$. Τὸ γεγονὸς ὅτι τὸ dq δὲν εἶναι τέλειον διαφορικὸν σημαίνει ὅτι δὲν ἐπαληθεύεται τὸ κριτήριον Euler (βλέπε ἐξίσ. (Π. 2 2)). Τοῦτο ὅμως δὲν ὁδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι οἱ συντελεσταὶ $\left(\frac{dq}{dT}\right)_V$ καὶ $\left(\frac{dq}{dV}\right)_T$ δὲν εἶναι συναρτήσεις τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος.

Ἡ θερμοχωρητικότης εἶναι ἰδιότης ἐκτατικὴ καὶ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς μάζης m ἢ τοῦ ποσοῦ οὐσίας n καὶ προφανῶς τῶν μεταβλητῶν T καὶ Z.

Αἱ ποσότητες $\widehat{C}_Z$ καὶ c_Z ὁριζόμεναι διὰ τῶν ἐξισώσεων:

$$\widehat{C}_Z = \frac{C_Z}{m} \quad \text{καὶ} \quad c_Z = \frac{C_Z}{n} \tag{3.7.2}$$

ὀνομάζονται *εἰδικὴ* καὶ *γραμμομοριακὴ θερμοχωρητικότης* ἀντιστοίχως, εἶναι δὲ ἐντατικαὶ ἰδιότητες. Αἱ μᾶλλον ἐν χρήσει μονάδες διὰ τὰς C_Z, $\widehat{C}_Z$ καὶ c_Z εἶναι JK^{-1}, $JK^{-1}\,kg^{-1}$ καὶ $JK^{-1}\,mole^{-1}$ ἀντιστοίχως. Ἐν τούτοις εὐρύτατα χρησιμοποιεῖται εἰς τὰς ὡς ἄνω μονάδας ἡ θερμὶς ἀντὶ τῆς Joule.

Ἡ θερμοχωρητικότης δύναται νὰ λάβῃ τιμὰς θετικάς, μηδενικήν, ἢ ἀρνητικὰς ἀναλόγως τοῦ εἴδους τῶν συντεταγμένων Z.

Ἐκ τῶν ἀπείρων θερμοχωρητικοτήτων, αἱ ὁποῖαι ὁρίζονται ἐκ τῆς ἐξισώσεως (1), δύο εἶναι αἱ μᾶλλον ἐνδιαφέρουσαι, ὀνομαζόμεναι καὶ θεμελιώδεις. Ἡ πρώτη ἀναφέρεται εἰς συντεταγμένας Z, τὰς παραμορφωτικάς, τὰς ὁποίας γενικῶς συμβολίζομεν ὡς x (εἰς περίπτωσιν ἁπλοῦ σώματος τὸν ὄγκον), ἡ δὲ δευτέρα εἰς συντεταγμένας Z, τοὺς συντελεστὰς ἔργου (γενικευμένας δυνάμεις X, εἰς περίπτωσιν δὲ ἁπλοῦ συστήματος τὴν πίεσιν). Οὕτως ἔχομεν ἀντιστοίχως :

$$C_x = \left(\frac{dq}{dT}\right)_x \qquad \text{γενικῶς} \qquad (3.7.3)$$

$$C_V = \left(\frac{dq}{dT}\right)_V \qquad \text{ἁπλοῦν σύστημα} \qquad (3.7.4)$$

$$C_X = \left(\frac{dq}{dT}\right)_X \qquad \text{γενικῶς} \qquad (3.7.5)$$

$$C_P = \left(\frac{dq}{dT}\right)_P \qquad \text{ἁπλοῦν σύστημα} \qquad (3.7.6)$$

Ἐκ τούτων αἱ (4) καὶ (6) ὀνομάζονται θερμοχωρητικότητες ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον καὶ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἀντιστοίχως.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (3.5.6) καὶ (3.5.8), ὑπὸ συνθήκας σταθερότητος τῶν $n-1$ μεταβλητῶν x (παραμορφωτικῶν) εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν, τοῦ ὄγκου δὲ εἰς τὴν δευτέραν, λαμβάνομεν ἀντιστοίχως :

$$C_x = \left(\frac{dq}{dT}\right)_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x \qquad (3.7.7)$$

$$C_V = \left(\frac{dq}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (3.7.8)$$

Κατ' ἀνάλογον τρόπον καὶ μὲ ἀφετηρίαν τὰς ἐξισώσεις (3.6.12) καὶ (3.6.11), τηροῦντες σταθεροὺς τοὺς συντελεστὰς ἔργου (X καὶ P ἀντιστοίχως), λαμβάνομεν :

$$C_X = \left(\frac{dq}{dT}\right)_X = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_X \qquad (3.7.9)$$

$$C_P = \left(\frac{dq}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (3.7.10)$$

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν (3.7.1) ὁρισμοῦ τῆς θερμοχωρητικότητος ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ Z δύνανται νὰ ληφθοῦν μεταβληταὶ καταλλήλως ὁριζόμεναι διὰ τῶν ὑπολοίπων. Οὕτως εἰς τὴν περίπτωσιν ἁπλοῦ συστήματος δυνάμεθα νὰ ὁρίσωμεν τυχοῦσαν συνεχῆ συνάρτησιν $Z = f(P, V)$, ἡ ὁποία ἐν συνεχείᾳ νὰ ἀντικαταστήσῃ τὴν V ἢ P εἰς τὰς ἐξισώσεις (3.7.4) καὶ (3.7.6). Δεδομένου ὅτι ἡ ἐξίσωσις $Z = f(P, V) =$ σταθ. παριστᾷ μίαν γραμμὴν εἰς τὸ διάγραμμα P, V, ἡ γενικευμένη αὕτη θερμοχωρητικότης ὁρίζεται κατὰ μῆκος τῆς γραμμῆς ταύτης, ὡς ἀκριβῶς αἱ θεμελιώδεις θερμοχωρητικότητες C_P καὶ C_V ὁρίζονται κατὰ μῆκος ἰσοβαροῦς καὶ ἰσοχώρου δρόμου ἀντιστοίχως. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον δυνάμεθα νὰ ὁρίσωμεν ἀπειρίαν θερμοχωρητικοτήτων, δυναμένων νὰ λάβουν τιμὰς μεταξὺ $-\infty$ καὶ $+\infty$.

Ἐκ τῶν θεμελιωδῶν θερμοχωρητικοτήτων ἡ C_V, ἰδιαιτέρως εἰς ὑγρὰς καὶ στερεὰς φάσεις, λίαν δυσχερῶς δύναται νὰ προσδιορισθῇ πειραματικῶς. Ἀντιθέτως ἡ C_P προσδιορίζεται σχετικῶς εὐκόλως, ἐκ ταύτης δὲ ἐμμέσως, ὡς θὰ ἴδωμεν ἀργότερον, ὑπολογίζεται ἡ C_V.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς C_P χρησιμοποιεῖται ἡ ἐξίσωσις (3.6.8). Οὕτω μετρεῖται ἡ ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια ἡ προσφερομένη εἰς τὸ σύστημα, εὑρισκόμενον ὑπὸ συνθήκας ἀδιαβατικὰς καὶ σταθερᾶς πιέσεως, διὰ μικρὰν αὔξησιν δT τῆς θερμοκρασίας. Οὕτως ἔχομεν $\Delta H = - w_H^* = \bar{C}_P \delta T$, ὅπου $\bar{C}_P$ ἡ μέση τιμὴ τῆς ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν θερμοχωρητικότητος διὰ τὴν περιοχὴν δT. Σειρὰ μετρήσεων, καλυπτουσῶν συγκεκριμένην περιοχὴν θερμοκρασιῶν, δύναται διὰ καταλλήλου ἐπεξεργασίας νὰ δώσῃ τὴν ἐξάρτησιν τῆς C_P ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Ἡ τελευταία αὕτη ἀποδίδεται, διὰ δεδομένην περιοχὴν θερμοκρασιῶν, ὑπὸ ἐμπειρικῶν ἐξισώσεων τῆς μορφῆς:

$$C_P = \alpha + bT + cT^2$$

$$C_P = \alpha' + b'T - \frac{c'}{T^2} \qquad (3.7.11)$$

ὅπου α, b, c καὶ α', b', c' σταθεραὶ χαρακτηριστικαὶ τῆς φύσεως τῆς οὐσίας. Ἡ τεχνικὴ μετρήσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τῆς οὐσίας, τὴν ἀπαιτουμένην ἀκρίβειαν καὶ τὴν περιοχὴν τῶν θερμοκρασιῶν.

§ 3.8. Ἰδανικὸν ἀέριον

Συμπεριφορὰ πραγματικοῦ ἀερίου διὰ $P \to 0$.

Ἐξισώσεις ἐκφράζουσαι τὸν τρόπον συνδέσεως μεταξὺ τῆς θερμοκρασίας, τῆς πιέσεως καὶ τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων κλειστοῦ ὁμοιογενοῦς συστήματος, δηλαδὴ ἐξισώσεις τῆς μορφῆς:

$$f(x_1, \ldots, x_{n-1}, P, T) = 0 \qquad (3.8.1)$$

ὀνομάζονται ***καταστατικαὶ*** ἐξισώσεις. Γενικώτερον, ὡς θὰ ἴδωμεν ἀργότερον, καταστατικαὶ ἐξισώσεις ὀνομάζονται ἐξισώσεις προκύπτουσαι ἐκ τῶν λεγομένων θεμελιωδῶν ἐξισώσεων διὰ μερικῆς παραγωγίσεως ὡς πρὸς ἑκάστην τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῆς θεμελιώδου; ἐξισώσεως. Εἰδικώτερον εἰς περιπτώσεις ὁμοιογενοῦς ἰσοτρόπου καθαρᾶς οὐσίας, π. χ. ἀερίου, ἡ (1) γράφεται:

$$f(P, T, V) = 0 \tag{3.8 2}$$

Οἱ συντελεσταὶ διαστολῆς καὶ ἰσοθέρμου συμπιεστότητος ὁρίζονται ἀντιστοίχως διὰ τῶν σχέσεων:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{3.8.3}$$

$$k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{3.8.4}$$

Τὸ ἀρνητικὸν σημεῖον εἰς τὴν δευτέραν τῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων ἐτέθη διὰ νὰ καταστήσῃ τὸν συντελεστὴν συμπιεστότητος θετικόν, δεδομένου ὅτι ἐκ τοῦ κριτηρίου μηχανικῆς εὐσταθείας μιᾶς φάσεως προκύπτει πάντοτε $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0.$

Τὰ ἀέρια, εἰς περιοχὰς πιέσεων χαμηλοτέρων τῆς κρισίμου, διακρίνονται τῶν συμπεπυκνωμένων φάσεων (στερεῶν καὶ ὑγρῶν) ἐκ τῆς λίαν ἐμφανοῦς διαφορᾶς εἰς τὴν συμπιεστότητα. Εἰς τὰς συμπυκνωμένας φάσεις ἡ τιμὴ τοῦ συντελεστοῦ συμπιεστότητος εἶναι μικρὰ καὶ πρακτικῶς ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως. Μὲ ἄλλας λέξεις ὁ ὄγκος τούτων, εἰς πρώτην προσέγγισιν, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως, εἰς καλλιτέραν δὲ προσέγγισιν ἐλαττοῦται γραμμικῶς μὲ τὴν πίεσιν. Εἰς τὰ ἀέρια ἀντιθέτως ὁ συντελεστὴς συμπιεστότητος εἶναι πολὺ μεγαλύτερος καὶ εἰς πρώτην προσέγγισιν ἰσοῦται πρὸς τὸ ἀντίστροφον τῆς πιέσεως, ἢ ἄλλως ὁ ὄγκος μεταβάλλεται, ἰσοθέρμως, ἀντιστρόφως ἀναλόγως τῆς πιέσεως. Οὕτω τὸ γινόμενον PV καὶ ὄχι ὁ ὄγκος, εἰς πρώτην προσέγγισιν, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως.

Πειραματικὰ δεδομένα ἰσοθέρμων μετρήσεων ἐπὶ ἀερίων, ἀποδιδόμενα εἰς διαγράμματα γινομένου PV ἔναντι τῆς πιέσεως, ὁδηγοῦν εἰς διαπίστωσιν ἀποδιδομένην ὡς ἀκολούθως:

Τὸ γινόμενον PV πραγματικῶν ἀερίων, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, τείνει πρὸς πεπερασμένον ὅριον, ὅταν ἡ πίεσις τείνῃ πρὸς τό μηδέν (Νόμος Boyle). Οὕτω δι' οἱονδήποτε ἀέριον ἰσχύει:

$$\lim_{P\to 0}(PV) = A' \qquad T = \text{σταθ.} \tag{3.8.5}$$

Ἡ σταθερὰ A′ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας, τῆς μάζης καὶ τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου.

Τὸ γινόμενον PV εἶναι ἐκτατικὴ ἰδιότης καὶ ἑπομένως διὰ καθαρὰν ὁμοιογενῆ οὐσίαν εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τῆς μάζης m. Οὕτως ἡ (5) γράφεται :

$$\lim_{P\to 0}(PV) = m\,A \qquad T = \text{σταθ.} \tag{3.8.6}$$

ὅπου A συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου. Δυνάμεθα πρὸς μέτρησιν τοῦ χημικοῦ περιεχομένου μιᾶς φάσεως νὰ χρησιμοποιήσωμεν ἀντὶ τῆς μάζης m τὸ ποσὸν οὐσίας n, μονὰς μετρήσεως τοῦ ὁποίου εἶναι τὸ γραμμομόριον, συνδεόμενον μὲ τὴν μᾶζαν m διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$m = Mn \tag{3.8.7}$$

ὅπου M ἡ γραμμομοριακὴ μᾶζα τῆς οὐσίας (μονάς: g mole^{-1}). Οὕτως ἡ (6) γράφεται :

$$\lim_{P\to 0}\left(P\frac{V}{n}\right) = MA = R' \qquad T = \text{σταθ.} \tag{3.8.8}$$

Εἶναι δυνατὸν νὰ ὁρίσωμεν ἀπὸ θερμοδυναμικῆς πλευρᾶς, χωρὶς δηλαδὴ ἀναφορὰν εἰς τὴν μοριακὴν θεωρίαν, τὴν μονάδα ποσοῦ οὐσίας, τὸ γραμμομόριον, ὡς τὴν μονάδα ἐκείνην ἡ ὁποία καθιστᾶ τὴν R′ ἀνεξάρτητον τῆς φύσεως τῆς οὐσίας. Οὕτως, ἐὰν ἐκλέξωμεν διὰ τὸ ὀξυγόνον ὡς μονάδα ποσοῦ οὐσίας ποσότητα 32 g καὶ προσδιορίσωμεν βάσει ταύτης τὴν σταθερὰν MA = R′ ἐκ τῶν ἐξισώσεων (6), (7) καὶ (8), τὸ γραμμομόριον καὶ ἡ γραμμομοριακὴ μᾶζα οἱουδήποτε ἀερίου προσδιορίζεται ἐκ τῆς κατὰ τὸν ὡς ἄνω τρόπον μετρηθείσης σταθερᾶς R′ καὶ ἐκ τῆς σταθερᾶς A, προσδιορισθείσης ἐκ τῆς ὁριακῆς τιμῆς τοῦ γινομένου PV διὰ τὸ ἀέριον τοῦτο (ἐξίσωσις (6)).

Οὕτω διὰ τῆς κατ᾿ αὐτὸν τὸν τρόπον ὁρισθείσης μονάδος ποσοῦ οὐσίας, τοῦ γραμμομορίου, ἡ σταθερὰ R′ καθίσταται ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου, ἐξακολουθεῖ ὅμως νὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Δυνάμεθα ὅμως νὰ δείξωμεν ὅτι, ἐὰν πρὸς μέτρησιν τῆς θερμοκρασίας χρησιμοποιηθῇ ἡ κλῖμαξ τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου, ἡ σταθερὰ R′ εἶναι ἀνάλογος τῆς θερμοκρασίας. Ἡ κλῖμαξ τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου, (ἐξίσωσις 2.5.7) ὁρίζεται ὡς $\theta_i = 273.16 \lim_{P\to 0}\left(\frac{P}{P_3}\right)$, V = σταθ. Αὕτη δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\theta_i = 273.16 \lim_{P\to 0}\frac{(PV/n)}{(PV/n)_3} = 273.16\,\frac{\lim\,(PV/n)}{\lim(PV/n)_3} \tag{3.8.9}$$

Ἑπομένως ἔχομεν:

$$\lim_{P \to 0}(PV/n) = \frac{\lim (PV/n)_3}{273.16}\,\theta_i = R\theta_i = RT \qquad (3.8.10)$$

$$\text{ἢ} \quad \lim_{P \to 0}(PV) = nRT \qquad (3.8.11)$$

ὅπου $R = \dfrac{\lim (PV/n)_3}{273.16}$, ἡ γνωστὴ σταθερὰ τῶν ἀερίων.

Ὁ ἀριθμητὴς εἰς τὴν τελευταίαν ἐξίσωσιν ἰσοῦται πρὸς τὴν R′ μετρηθεῖσαν εἰς τὸ τριπλοῦν σημεῖον τοῦ ὕδατος. Αὕτη εὑρέθη ἴση πρὸς 22.4144 lit atm mole^{-1} καὶ ἐπομένως ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς τῶν ἀερίων ἰσοῦται:

$$R = 0.08206 \text{ lit atm } K^{-1} \text{ mole}^{-1} = 8.3143 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}.$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (7) καὶ (11) ἔχομεν:

$$M = RT \lim_{P \to 0} \frac{\varrho}{P} \qquad (3.8.12)$$

ὅπου $\varrho = \dfrac{m}{V}$ ἡ πυκνότης τοῦ ἀερίου. Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν ἀκριβῆ προσδιορισμὸν τῆς γραμμομοριακῆς μάζης τῶν ἀερίων.

Μίαν ἄλλην πηγὴν πληροφοριῶν ὡς πρὸς τὴν συμπεριφορὰν πραγματικῶν ἀερίων εἰς χαμηλὰς πιέσεις ἀποτελοῦν τὰ πειράματα τῶν Joule καὶ Washburn - Rossini. Ταῦτα ἀποσκοποῦν εἰς τὴν διερεύνησιν τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἀπὸ τὸν ὄγκον ἢ τὴν πίεσιν ὑπὸ ἰσοθέρμους συνθήκας.

Τὸ πείραμα Joule ἢ πείραμα ἐλευθέρας ἐκτονώσεως διεξάγεται ὡς ἀκολούθως: δοχεῖον μὲ ἀδιαβατικὰ καὶ ἀμετακίνητα τοιχώματα διαιρεῖται διὰ ἀδιαπεράτου εἰς ὕλην διαχωρίσματος εἰς δύο τμήματα. Τὸ ἓν τμῆμα περιέχει ἀέριον, τὸ δὲ ἕτερον εἶναι κενόν. Ἀφοῦ μετρηθῇ ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου, ἀφίεται τοῦτο νὰ ἐκτονωθῇ διὰ θραύσεως τοῦ διαχωρίσματος εἰς τὸν κενὸν χῶρον. Μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς νέας ἰσορροπίας μετρεῖται καὶ πάλιν ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου. Εἰς πειράματα διεξαχθέντα κατ᾽ αὐτὸν τὸν τρόπον δὲν διεπιστώθη πειραματικῶς μετρήσιμος διαφορὰ θερμοκρασίας.

Ὡς ἐκ τῶν συνθηκῶν διεξαγωγῆς των τὰ πειράματα Joule εἶναι ἰσοενεργειακά. Ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν ὡς συνάρτησιν τῆς θερμοκρασίας καὶ τοῦ ὄγκου, ἔχομεν:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \quad \text{διὰ} \quad w = 0,\ q = 0.$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως ταύτης προκύπτει:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \tag{3.8.13}$$

Ἡ παράγωγος $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$, γνωστὴ ὡς συντελεστὴς Joule, ὡς προέκυψεν ἐκ τῶν πειραμάτων, ἰσοῦται πρὸς μηδέν. Ἀντιθέτως ἡ παράγωγος $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, ἡ ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον θερμοχωρητικότης τοῦ ἀερίου, εἶναι πάντοτε θετικὴ (κριτήριον θερμικῆς εὐσταθείας). Ἑπομένως ἐκ τῆς (13) προκύπτει ὅτι:

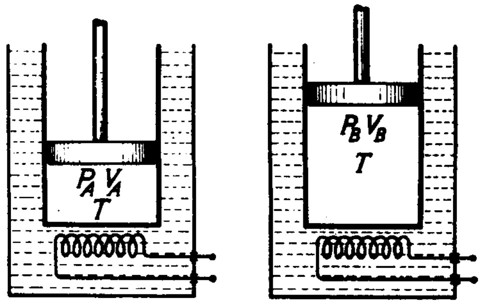
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{ἐλευθέρα ἐκτόνωσις} \tag{3.8.14}$$

Ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν **ἐσωτερικὴν** ἐνέργειαν ὡς συνάρτησιν τῆς πιέσεως καὶ θερμοκρασίας, καταλήγομεν κατ' ἀνάλογον τρόπον εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$. Τοῦτο δὲν ἀποτελεῖ ἀνεξάρτητον συνθήκην, δεδομένου ὅτι ἀκολουθεῖ ὡς συνέπεια τῆς (14). Οὕτως ἐκ τῆς ἐξισώσεως (Π. 1.11) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$. Ἡ παράγωγος ὅμως $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ εἶναι πάντοτε ἀρνητική. Ἑπομένως ἐκ τῆς (14) προκύπτει ὅτι καὶ ἡ $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$.

Εἰς τὸ πείραμα Joule τὸ πειραματικῶς μετρηθὲν μέγεθος εἶναι ὁ συντελεστὴς Joule· τὸ δὲ συμπέρασμα τῆς ἐξισώσεως (14) προκύπτει ἐμμέσως ἐκ τῆς ἐξισώσεως (13). Ἐὰν ὅμως ἡ τιμὴ τῆς παραγώγου $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ εἶναι πολὺ μικρά, εἶναι εὔκολον νὰ δειχθῇ, μέσῳ τῆς (13), ὅτι ὁ συντελεστὴς Joule πρέπει νὰ εἶναι πολὺ μικρός, ὥστε νὰ μὴ δύναται νὰ διαπιστωθῇ πειραματικῶς τυχὸν ὑπάρχουσα διαφορὰ θερμοκρασίας. Πρόσθετοι δυσκολίαι, συνυφασμέναι μὲ τὸ πείραμα Joule (μικρὰ θερμοχωρητικότης τοῦ ἀερίου ἔναντι τῆς θερμοχωρητικότητος τοῦ δοχείου κλπ.), καθιστοῦν σχεδὸν ἀδύνατον τὴν ἐξαγωγὴν ἀσφαλῶν συμπερασμάτων ὡς πρὸς τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἀπὸ τὸν ὄγκον ὑπὸ συνθήκας ἰσοθέρμους.

Διὰ τοὺς ὡς ἄνω λόγους οἱ Washburn καὶ Rossini ἀντιμετώπισαν τὸ πρόβλημα κατὰ διάφορον τρόπον. Τὰ πειράματά των διεξήχθησαν ἰσοθέρμως, ἐπεχειρήθη δὲ οὕτως ὁ ἄμεσος προσδιορισμὸς τῆς παραγώγου $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$.

Εἰς τὸ σχῆμα (1) ἀπεικονίζονται δύο ἰσόθερμοι καταστάσεις τοῦ πειράματος Washburn. Εἰς τὴν κατάστασιν A τὸ ἀέριον εὑρίσκεται συμπεπιεσμένον ἐντὸς δοχείου βυθιζομένου εἰς θερμιδόμετρον. Εἰς τὴν κατάστασιν B ἀπεικονίζεται τὸ ἀέριον μετὰ τὴν ἐκτόνωσιν εἰς τὴν πίεσιν P_B. Ἡ ἐκτόνωσις διεξάγεται ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, δηλαδὴ δι' ἀποτόμου μειώσεως τῆς ἀρχικῆς P_A εἰς τὴν τελικὴν P_B (π. χ. τὴν ἀτμοσφαιρικήν). Κατὰ τὴν διεργασίαν τῆς ἐκτονώσεως ἡ θερμοκρασία τοῦ συστήματος διατηρεῖται σταθερὰ διὰ προσφορᾶς ἠλεκτρικοῦ ἔργου (μέσῳ ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως) τὸ ὁποῖον καὶ μετρεῖται. Τὰ πειράματα ἐπαναλαμβάνονται διὰ διαφόρους ἀρχικὰς καταστάσεις καὶ τὴν αὐτὴν τελικήν. Ἂς ἐφαρμόσωμεν τὸν πρῶτον νόμον εἰς ἓν ἐκ τῶν πειραμάτων. Τὸ ἀέριον ἐξετέλεσεν ἐπὶ τοῦ περιβάλλοντος (τῆς ἀτμοσφαίρας) ἔργον $w = P_B(V_B - V_A)$ καὶ ἀπερρόφησεν ἐκ τοῦ θερμιδομέτρου θερμότητα q. Ἑπομένως διὰ τὸ ἀέριον ἰσχύει:



Σχῆμα 3.8.1. Σχηματικὴ παράστασις ἰσοθέρμου πειράματος Washburn.

$$U(P_B, T) - U(P_A, T) = q - P_B(V_B - V_A) \qquad (3.8.15)$$

Ἐπίσης διὰ τὸ θερμιδόμετρον ἔχομεν:

$$\Delta U_\theta = q_\theta - w_\theta = q_\theta - w_H^* = q_\theta + |w_H^*|$$

$|w_H^*|$ ἡ ἀπόλυτος τιμὴ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ἔργου, τὸ δὲ σημεῖον + προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τὸ w_H^* εἶναι πάντοτε ἀρνητικὸν (προσφέρεται εἰς τὸ θερμιδόμετρον).

Δεδομένου ὅμως ὅτι ἡ κατάστασις τοῦ θερμιδομέτρου δὲν μετεβλήθη (ἡ θερμοκρασία παρέμεινεν σταθερά, ὡς καὶ ἡ ἐπ' αὐτοῦ ἀσκουμένη πίεσις) ἔχομεν:

$\Delta U_\theta = 0$ καὶ $q_\theta = -|w_H^*|$. Ἀλλὰ $q = -q_\theta = |w_H^*|$ καὶ ἑπομένως ἡ (15) γράφεται:

$$U(P_B, T) - U(P_A, T) = |w_H^*| - P_B(V_B - V_A)$$

ἢ ἄλλως $\quad U(P_A, T) - U(P_B, T) = P_B(V_B - V_A) - |w_H^*| \qquad (3.8.16)$

Εἰς ὅλα τὰ πειράματα ἡ κατάστασις P_B, T εἶναι ἡ αὐτή, μεταβάλλεται δὲ ἡ ἀρχικὴ διὰ μεταβολῆς τῆς τιμῆς τῆς P_A. Ἄρα ἡ ἐξίσωσις (16) παρέχει τὴν δυνατότητα ὑπολογισμοῦ τῆς τιμῆς τῆς $U(P_A, T)$ ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν σταθερὰν τιμὴν $U(P_B, T)$. Ἑπομένως, ἐὰν ἀναγράψωμεν τὴν τιμὴν $U(P_A, T) - U(P_B, T)$, ἔναντι τῆς P_A, ἡ κλίσις τῆς καμπύλης παρέχει τὴν τιμὴν τῆς παραγώγου $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$ εἰς ἑκάστην τιμὴν πιέσεως καὶ διὰ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ πειράματος. Τὰ πειράμστα ἔδειξαν ὅτι διὰ πιέσεις κάτω τῶν 50 ἀτμοσφαιρῶν ἡ παράγωγος εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως, ἐξαρτᾶται ὅμως ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Οὕτω δυνάμεθα νὰ γράψωμεν $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = f(T)$, ἐκ τῆς ὁποίας δι' ὁλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

$$U = f(T)\ P + C(T) \tag{3.8.17}$$

ὅπου C σταθερὰ ὁλοκληρώσεως ἐξαρτωμένη ἐκ τῆς θερμοκρασίας μόνον. Ἡ τελευταία ἐξίσωσις δεικνύει ὅτι:

Ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν πίεσιν, τείνει ὅμως, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, πρὸς πεπερασμένην τιμὴν διὰ $P \to 0$ (Νόμος Joule).

Ἰδανικὸν ἀέριον. Ὡς ἤδη ἐλέχθη δὲν ὑπάρχει περιοχὴ πιέσεων, εἰς τὴν ὁποίαν τόσον τὸ γινόμενον PV ὅσον καὶ ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια πραγματικοῦ ἀερίου, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, νὰ εἶναι ἀνεξάρτητα τῆς πιέσεως, ἀμφότερα δὲ τὰ μεγέθη τείνουν πρὸς πεπερασμένον ὅριον διὰ $P \to 0$, ἡ τιμὴ τοῦ ὁποίου εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας μόνον. Ἐν τούτοις εἶναι χρήσιμον νὰ ὁρίσωμεν ὡς ἰδανικὸν ἀέριον, σύστημα ὑπακοῦον εἰς τὰς ἐξισώσεις:

$$PV = nR\theta_i = nRT \tag{3.8.18}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{ἢ} \quad U = f(T) \tag{3.8.19}$$

Αἱ δύο ὡς ἄνω ἐξισώσεις εἶναι ἀναγκαῖαι καὶ ἱκαναὶ διὰ τὸν πλήρη ὁρισμὸν τοῦ ἰδανικοῦ ἢ τελείου ἀερίου.

Ἡ συνθήκη $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$ προκύπτει ἀπὸ τὴν (19), ὡς ἤδη ἐλέχθη, καὶ δὲν ἀποτελεῖ ἀνεξάρτητον συνθήκην.

Ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ τῆς ἐνθαλπίας ἐν συνδυασμῷ μὲ τὰς ἐξισώσεις (18) καὶ (19) ἔχομεν:

$$H = U + PV = U + RT = f(T) + RT = F(T)$$

Ἑπομένως ἡ ἐνθαλπία ἰδανικοῦ ἀερίου εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας μόνον, ἢ ἄλλως: