$$\ln \frac{P_r^G}{P_\infty^G} = \frac{v^L}{RT} \frac{2\gamma}{r} \qquad (9.11.11)$$

εἴτε :

$$P_r^G = P_\infty^G \exp \left(\frac{v^L}{RT} \frac{2\gamma}{r} \right) \qquad (9.11.12)$$

Ἡ καμπύλη τοῦ σχήματος (1) ἔχει κατασκευασθῆ βάσει τῆς ἐξισώσεως (12) διὰ τὴν περίπτωσιν σταγόνος ὕδατος θερμοκρασίας 20°C. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (12) δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ἡ κρίσιμος ἀκτὶς r_c σταγόνος δυναμένης νὰ συνυπάρξη μὲ ὑπέρκορον ἀτμόν. Σταγὼν μὲ ἀκτῖνα μικροτέραν τῆς r_c τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς δεδομένην τιμὴν πιέσεως ὑπερκόρων ἀτμῶν, ὡς ἔχουσα τάσιν ἀτμῶν μεγαλυτέραν τῆς πιέσεως τῶν ὑπερκόρων ἀτμῶν, προφανῶς θὰ ἐξατμισθῆ. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν χωρὶς πυρῆνας συμπυκνώσεως δὲν εἶναι δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς σταγόνων καὶ ἑπομένως δὲν εἶναι δυνατὴ ὑγροποίησις ἑνὸς ἀερίου, ἔστω καὶ ἐὰν διὰ δεδομένην θερμοκρασίαν ἡ πίεσις αὐτοῦ ἔχει ὑπερβῆ τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ. Παρουσίᾳ ὅμως λεπτοτάτης κόνεως δημιουργοῦνται πέριξ τῶν σωματιδίων τῆς κόνεως σταγόνες ὑπὸ τάσιν ἀτμῶν P_r, ὅπου r ἡ ἀκτὶς τῆς κόνεως, μικροτέραν τῆς πιέσεως τοῦ ὑπερκόρου ἀτμοῦ.

§ 9.12. Θερμοχωρητικότητες δύο ἐν ἰσορροπίᾳ φάσεων

Θεωρήσωμεν δύο φάσεις συστήματος ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ εἰς ἀμοιβαίαν ἰσορροπίαν. Ἄς ἀπομονώσωμεν ποσότητα ἐξ ἑκάστης φάσεως ἴσην πρὸς τὴν μονάδα, π.χ. ἓν γραμμομόριον, καὶ ἂς μεταβάλωμεν τὴν θερμοκρασίαν, προσαρμόζοντες συγχρόνως τὴν ἐπ' αὐτῶν ἀσκουμένην πίεσιν εἰς τιμὰς ἀνταποκρινομένας εἰς τὴν καμπύλην συνυπάρξεως τῶν δύο φάσεων δι' ἑκάστην θερμοκρασίαν. Μὲ ἄλλας λέξεις κατὰ τὴν διεργασίαν αὐτὴν αἱ διαδοχικαὶ καταστάσεις, διὰ τῶν ὁποίων θὰ διέρχεται ἑκάστη τῶν φάσεων, θὰ κεῖνται ἐπὶ τῆς καμπύλης συνυπάρξεως.

Τὸ ἀπορροφούμενον ποσὸν θερμότητος, κατὰ μίαν ἀπειροστὴν αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας dT, θὰ εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὴν αὔξησιν ταύτην. Δυνάμεθα ἑπομένως δι' ἑκάστην τῶν φάσεων νὰ γράψωμεν :

$$dq = c_{\iota\sigma}\, dT \qquad (9.12.1)$$

ὅπου $c_{\iota\sigma}$ ἡ γραμμομοριακὴ θερμοχωρητικότης τῆς φάσεως κατὰ μῆκος τῆς καμπύλης συνυπάρξεως. Δεδομένου ὅτι ἡ διεργασία ἐγένετο κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν, εἰσάγοντες εἰς τὴν (1) τὴν ἐξίσωσιν (5.6.13) :

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{\iota\sigma}=\frac{c_{\iota\sigma}}{T} \tag{9.12.2}$$

᾿Αλλά: $$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{\iota\sigma}=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P+\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\iota\sigma} \tag{9.12.3}$$

᾿Εκ τῶν (2) καὶ (3) καὶ μὲ χρησιμοποίησιν τῶν (5.5.8) καὶ (5.6.14) λαμβάνομεν:

$$c_{\iota\sigma}=c_P-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\iota\sigma}=c_P-T\alpha v\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\iota\sigma} \tag{9.12.4}$$

Τέλος εἰσάγοντες τὴν (9.9.8) εἰς τὴν (4) ἔχομεν:

$$c_{\iota\sigma}=c_P-\frac{\alpha v\,\Delta h}{\Delta v} \tag{9.12.5}$$

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι ἡ ἐξίσωσις (5) εἶναι γενική, ἰσχύουσα δι᾿ οἱανδήποτε φάσιν εἰς ἰσορροπίαν πρὸς ἑτέραν. Τὰ μεγέθη ὅμως Δh καὶ Δv διαφοροποιοῦνται ἀναλόγως τοῦ ζεύγους τῶν φάσεων. ᾿Εὰν π.χ. ἡ ἐξίσωσις (5) ἀναφέρεται εἰς τὴν φάσιν α ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς φάσιν β, τότε $\Delta h=h^\beta-h^\alpha$ καὶ $\Delta v=v^\beta-v^\alpha$. ᾿Εὰν ὅμως ἀναφέρεται εἰς τὴν φάσιν α ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς φάσιν γ, ἔχομεν $\Delta h=h^\gamma-h^\alpha$ καὶ $\Delta v=v^\gamma-v^\alpha$. Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις τὰ α (συντελεστὴς διαστολῆς) καὶ v ἀναφέρονται εἰς τὴν φάσιν α.

᾿Ενδιαφέρουσα εἶναι ἡ περίπτωσις κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ ἐν ἰσορροπίᾳ φάσεις εἶναι ἡ ἀέριος καὶ ἡ ὑγρά.

Δι᾿ ἑκάστην τῶν φάσεων τούτων ἡ (5) γράφεται:

$$c_{\iota\sigma}=c_P-\frac{\alpha\,\Delta h_e\,Pv}{RT} \tag{9.12.6}$$

ἐὰν παραμεληθῇ ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τῆς ὑγρᾶς φάσεως ὡς ἀμελητέος ἔναντι τοῦ ἀντιστοίχου τῆς ἀερίου, ἀντικατασταθῇ δὲ ὁ τελευταῖος διὰ τοῦ $\frac{RT}{P}$, θεωρουμένης τῆς ἀερίου φάσεως ὡς ἰδανικῆς. Εἰς τὴν ἐξίσωσιν (6) Δh_e εἶναι ἡ θερμότης ἐξατμίσεως καὶ α καὶ v ὁ συντελεστὴς διαστολῆς καὶ ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τῆς φάσεως (ὑγρᾶς ἢ ἀερίου) εἰς τὴν ὁποίαν ἀναφέρεται ἡ ἐξίσωσις.

᾿Εὰν ἡ (6) ἀναφέρεται εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, δεδομένου ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν $\alpha=1/T$ καὶ $Pv=RT$ (ἡ ἀέριος φάσις ἐθεωρήθη ὡς ἰδανική), δύναται αὔτη νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$c^{G}_{\iota\sigma} = c^{G}_{P} - \frac{\Delta h_e}{T} = c^{G}_{P} - \Delta s_e \tag{9.12.7}$$

Οἱ ὅροι τοῦ δεξιοῦ μέλους τῆς ἐξισώσεως (7) εἶναι τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους. Δυνατὸν μάλιστα ὁ δεύτερος ὅρος νὰ εἶναι μεγαλύτερος τοῦ πρώτου. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ $c^{G}_{\iota\sigma}$ ἔχει ἀρνητικὴν τιμήν. Οὕτω διὰ τοὺς ἀτμοὺς ὕδατος εἰς τὸ κανονικὸν σημεῖον ζέσεως αὐτοῦ ἔχομεν:

$$c^{G}_{\iota\sigma} = 34\ \mathrm{JK^{-1}\,mole^{-1}} - \frac{40600}{373}\ \mathrm{JK^{-1}\,mole^{-1}} = -\,75\ \mathrm{JK^{-1}\,mole^{-1}}$$

Ἐὰν ἡ ἐξίσωσις (6) ἀναφέρεται εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, ὁ δεύτερος ὅρος τοῦ δεξιοῦ μέλους τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς εἶναι ἀμελητέος ἔναντι τοῦ πρώτου, δεδομένου ὅτι ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ ὑγροῦ εἶναι κατὰ χιλίας τοὐλάχιστον φορὰς μικρότερος τοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου. Ὑπὸ τὰς προϋποθέσεις αὐτὰς ἡ ἐξίσωσις (6), δι' ὑγρὰν φάσιν εἰς ἰσορροπίαν πρὸς ἀέριον, δύναται νὰ γραφῇ:

$$c^{L}_{\iota\sigma} \simeq c^{L}_{P} \tag{9.12.8}$$

Αἱ ἐξισώσεις (7) καὶ (8) ἰσχύουν προφανῶς καὶ διὰ τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας ἀερίου καὶ στερεᾶς φάσεως. Βεβαίως εἰς τὴν ἐξίσωσιν (7) θὰ γραφῇ ἡ θερμότης ἐξαχνώσεως Δh_s ἀντὶ τῆς Δh_e.

Εἰς τὴν δυνατότητα τῆς $c^{G}_{\iota\sigma}$ νὰ λαμβάνῃ θετικὰς ἢ ἀρνητικὰς τιμάς, ὀφείλεται τὸ γεγονὸς ὅτι κεκορεσμένος ἀτμὸς καθίσταται ὑπέρκορος δι' ἀδιαβατικῆς συμπιέσεως εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν καὶ δι' ἀδιαβατικῆς ἐκτονώσεως εἰς τὴν δευτέραν. Πρὸς ἀπόδειξιν τούτου γράφομεν τὴν (4) ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{c^{G}_{P} - c^{G}_{\iota\sigma}}{v^{G}} \tag{9.12.9}$$

θεωροῦντες τὴν ἀέριον φάσιν ὡς ἰδανικὴν καὶ ἑπομένως γράφοντες $\alpha = 1/T$. Πρὸς τούτοις ἔχομεν:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = -\,\frac{\left(\dfrac{\partial s}{\partial T}\right)_P}{\left(\dfrac{\partial s}{\partial P}\right)_T} = \frac{c^{G}_{P}}{T\left(\dfrac{\partial v^{G}}{\partial T}\right)_P} = \frac{c^{G}_{P}}{v^{G}} \tag{9.12.10}$$

χρησιμοποιοῦντες τὰς (5.5.8) καὶ (5.6.11).

Διὰ κατάστασιν τῆς ἀερίου φάσεως κειμένην ἐπὶ τῆς καμπύλης ἐξατμίσεως ἔχομεν ἐκ τῶν (9) καὶ (10):

$$\frac{dP}{dT} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s = -\frac{c^G_{\iota\sigma}}{v^G} \qquad (9.12.11)$$

Διὰ $c^G_{\iota\sigma} < 0$ ἔχομεν:

$$\frac{dP}{dT} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s > 0 \qquad (9.12.12)$$

Δεδομένου ὅτι τόσον ὁ συντελεστὴς $\frac{dP}{dT}$ ὅσον καὶ ὁ $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s$ (ὡς προκύπτει ἀμέσως ἐκ τῆς 10) εἶναι θετικοί, συμπεραίνομεν ἐκ τῆς (12) ὅτι δι' ἀδιαβατικῆς ἐκτονώσεως κεκορεσμένου ἀτμοῦ ἐπιτυγχάνονται καταστάσεις ἀντιστοιχοῦσαι εἰς περιοχὴν εἰς τὴν ὁποίαν ἡ εὐσταθὴς φάσις εἶναι ὑγρά, καὶ ἑπομένως καταστάσεις μετασταθεῖς ὑπερκόρων ἀτμῶν. Ἀντιθέτως, διὰ $c^G_{\iota\sigma} > 0$, ἔχομεν:

$$\frac{dP}{dT} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s < 0 \qquad (9.12.13)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν μόνον ἀδιαβατικὴ συμπίεσις δύναται νὰ καταστήσῃ τὸν κεκορεσμένον ἀτμὸν ὑπέρκορον. Ἡ θερμοχωρητικότης τῶν κεκορεσμένων ἀτμῶν ὕδατος, ὡς ἐλέχθη, εἶναι ἀρνητική. Ἑπομένως ἀτμοὶ ὕδατος δύνανται νὰ καταστοῦν ὑπέρκοροι δι' ἀδιαβατικῆς ἐκτονώσεως, ὡς τοῦτο συμβαίνει εἰς τὸν θάλαμον ἰοντισμοῦ Wilson. Εἰς τὰς περιπτώσεις, εἰς τὰς ὁποίας ἡ $c^G_{\iota\sigma}$ εἶναι ἀρνητική, ἡ ἐντροπία τῶν κεκορεσμένων ἀτμῶν, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς (2), ἐλαττοῦται αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας.

§ 9.13. Ἐξάρτησις τῶν θερμοτήτων ἐξατμίσεως καὶ τήξεως ἐκ τῆς θερμοκρασίας

Διὰ δύο ἐν ἰσορροπίᾳ φάσεις, α καὶ β, ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις (9.9.7):

$$\frac{\Delta h}{T} = \Delta s \qquad (9.13.1)$$

Διαφορίζοντες αὐτὴν ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν καὶ θεωροῦντες τὴν πίεσιν μεταβαλλομένην, εἰς τρόπον ὥστε νὰ διατηρῆται ἡ ἰσορροπία μεταξὺ τῶν φάσεων (δηλαδὴ κατὰ μῆκος τῆς καμπύλης συνυπάρξεως), ἔχομεν:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta h}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{T}\frac{d\Delta h}{dT} - \frac{\Delta h}{T^2} = \frac{d\Delta s}{dT} = \Delta\frac{ds}{dT} \qquad (9.13.2)$$

Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (9.12.2) δι' ἑκάστην τῶν φάσεων, ἡ (2) γράφεται:

$$\frac{d\Delta h}{dT} = \Delta c_{\iota\sigma} + \frac{\Delta h}{T} \tag{9.13.3}$$

Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ δύο ἐν ἰσορροπίᾳ φάσεις εἶναι ἡ ἀέριος καὶ ἡ ὑγρά, ἡ (3) γράφεται:

$$\frac{d\,\Delta h_e}{dT} = c^G_{\iota\sigma} - c^L_{\iota\sigma} + \frac{\Delta h_e}{T} \tag{9.13.4}$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν τελευταίαν ἐξίσωσιν τὰς (9.12.7) καὶ (9.12.8) λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν:

$$\frac{d\Delta h_e}{dT} = c^G_P - c^L_P = \Delta c_P \tag{9.13.5}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἰσχύει ὑπὸ τοὺς περιορισμοὺς ἰσχύος τῶν ἐξισώσεων (9.12.7) καὶ (9.12.8), ὡς οὗτοι ἐξετέθησαν εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον.

Ἀνάλογος ἀκριβῶς ἐξίσωσις δύναται νὰ προκύψῃ διὰ τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας μεταξὺ ἀερίου καὶ στερεᾶς φάσεως. Αὕτη γράφεται:

$$\frac{d\Delta h_s}{dT} = c^G_P - c^S_P = \Delta c_P \tag{9.13.6}$$

ὅπου Δh_s ἡ θερμότης ἐξαχνώσεως καὶ c^S_P ἡ γραμμομοριακὴ θερμοχωρητικότης τῆς στερεᾶς φάσεως. Ἡ ἐξίσωσις (6) ὑπόκειται εἰς τοὺς αὐτοὺς περιορισμοὺς μὲ τὴν ἐξίσωσιν (5).

Εἶναι σκόπιμον νὰ τονισθῇ ὅτι ὁ συντελεστὴς $\frac{dh^\alpha}{dT}$, ὁ ἐκφράζων τὴν μεταβολὴν τῆς ἐνθαλπίας μιᾶς φάσεως α κατὰ μῆκος τῆς γραμμῆς συνυπάρξεως πρὸς φάσιν β, δὲν ἐκφράζει τὴν θερμοχωρητικότητα τῆς φάσεως αὐτῆς κατὰ μῆκος τοῦ συγκεκριμένου τούτου δρόμου. Ἡ παράγωγος τῆς h ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν μόνον κατὰ μῆκος τοῦ ἰσοβαροῦς δρόμου, δηλαδὴ ἡ παράγωγος $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$, ἰσοῦται πρὸς τὴν θερμοχωρητικότητα $\left(\frac{dq}{dT}\right)_P$. Ἀντιθέτως ἡ παράγωγος τῆς ἐντροπίας ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν, κατὰ μῆκος οἱουδήποτε δρόμου, ἐκφράζει τὴν θερμοχωρητικότητα κατὰ μῆκος τοῦ δρόμου τούτου διῃρημένην διὰ τῆς θερμοκρασίας. Μὲ ἄλλας λέξεις, ἡ μεταβολὴ τῆς ἐνθαλπίας κατὰ μῆκος τοῦ δρόμου συνυπάρξεως δὲν ἰσοῦται πρὸς τὸ ἀπορροφούμενον ποσὸν θερμότητος.

Διὰ νὰ εὕρωμεν τὴν ἐξάρτησιν τῆς θερμότητος τήξεως Δh_f ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, θὰ χρησιμοποιήσωμεν ὡς ἀφετηρίαν τὴν ἐξίσωσιν (9.12.5), ἰσχύουσαν γενικῶς δι᾿ οἱονδήποτε ζεῦγος φάσεων ἐν ἰσορροπίᾳ (ἡ ἐξίσωσις 9.12.8 ἰσχύει διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ὑγρὰ ἢ στερεὰ φάσις εὑρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς ἀέριον φάσιν). Ἡ (9.12.5) δύναται νὰ γραφῇ, ἐὰν λάβωμεν ὑπ᾿ ὄψιν ὅτι $\alpha v = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$, ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$c_{\iota\sigma} = c_P - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \frac{\Delta h_f}{\Delta v_f} \tag{9.13.7}$$

Ἐφαρμόζοντες τὴν (7) διὰ τὰς δύο ἐν ἰσορροπίᾳ φάσεις καὶ ἀφαιροῦντες κατὰ μέλη λαμβάνομεν :

$$\Delta c_{\iota\sigma} = \Delta c_P - \frac{\Delta h_f}{\Delta v_f}\left(\frac{\partial(\Delta v_f)}{\partial T}\right)_P = \Delta c_P - \frac{\Delta h_f}{T\Delta v_f}\, T\left(\frac{\partial(\Delta v_f)}{\partial T}\right)_P =$$

$$= \Delta c_P - \frac{\Delta h_f}{T}\left[\frac{\partial \ln(\Delta v_f)}{\partial \ln T}\right]_P \tag{9.13.8}$$

Εἰσάγοντες τὴν (8) εἰς τὴν (3) λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν :

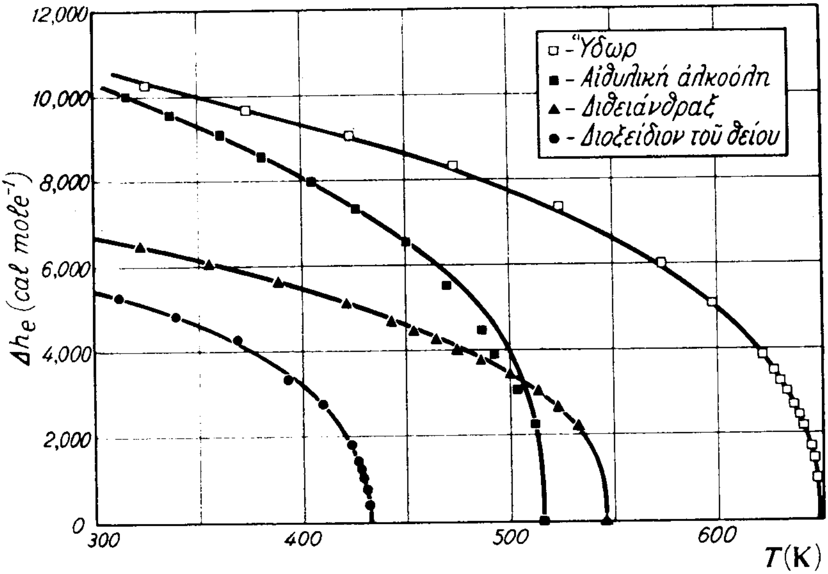
$$\frac{d\Delta h_f}{dT} = \Delta c_P + \frac{\Delta h_f}{T} - \frac{\Delta h_f}{T}\left[\frac{\partial \ln(\Delta v_f)}{\partial \ln T}\right]_P \tag{9.13.9}$$

Ὁ τελευταῖος ὅρος τοῦ δεξιοῦ μέλους τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς θεωρεῖται γενικῶς ὡς ἀμελητέος ἔναντι τῶν δύο ἄλλων. Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν αὐτὴν ἡ (9) γράφεται :

$$\frac{d\Delta h_f}{dT} = \Delta c_P + \frac{\Delta h_f}{T} \tag{9.13.10}$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας μεταξὺ δύο στερεῶν φάσεων, ἀφοῦ ἀντικατασταθοῦν τὰ ἀνάλογα μεγέθη.

Εἰς τὸ σχῆμα (1) δίδεται ἡ ἐξάρτησις τῆς γραμμομοριακῆς θερμότητος ἐξατμίσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν οὐσιῶν τινων διὰ τὴν περιοχὴν μεταξὺ 300 K καὶ τῆς κρισίμου, δι᾿ ἑκάστην τῶν οὐσιῶν, θερμοκρασίας.



Σχῆμα 9.13.1. Πειραματικῶς προσδιορισθεῖσαι τιμαὶ θερμότητος ἐξατμίσεως εἰς διαφόρους θερμοκρασίας.

§ 9.14. Ἐξισώσεις τάσεως ἀτμῶν

Ἡ ἐξίσωσις τάσεως ἀτμῶν μιᾶς στερεᾶς ἢ ὑγρᾶς οὐσίας, δηλαδὴ ἡ ἐξίσωσις τῆς καμπύλης ἐξαχνώσεως ἢ ἐξατμίσεως εἰς διάγραμμα P, T δύναται νὰ προκύψῃ δι᾽ ὁλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως Clapeyron (ἐξίσωσις 9.9.8) χρησιμοποιουμένης πρὸς τοῦτο τῆς ἐξισώσεως (9.13.6) ἢ (9.13.5). Διὰ μεγάλας περιοχὰς θερμοκρασιῶν ἀπαιτεῖται, πρὸς τούτοις, ἡ γνῶσις τῆς ἐξαρτήσεως τῶν γραμμομοριακῶν θερμοχωρητικοτήτων ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Τέλος πρὸς αὔξησιν τῆς ἀκριβείας πρέπει νὰ ἐπιλεγῇ καὶ κατάλληλος καταστατικὴ ἐξίσωσις. Ἡ διαδικασία αὕτη, ἐὰν ἡ προκύπτουσα ἐξίσωσις πρέπει νὰ καλύπτῃ μεγάλην περιοχὴν θερμοκρασιῶν (π.χ. μέχρι χαμηλῶν θερμοκρασιῶν εἰς τὰς ὁποίας ἄμεσος πειραματικὴ μέτρησις, ἰδιαιτέρως διὰ στερεὰς οὐσίας εἶναι δυσχερὴς λόγῳ τῆς μικρᾶς τάσεως ἀτμῶν), δὲν εἶναι εὔκολος.

Τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ὁλοκληρώσεως αὐτῆς θὰ εἶναι προφανῶς ἡ ἐπανάκτησις τῆς ἐξισώσεως (9.9.1), δηλαδὴ τῆς ἐξισώσεως:

$$\mu^{\alpha}(P, T) = \mu^{\beta}(P, T) \tag{9.14.1}$$

ἐκ τῆς ὁποίας ἄλλωστε διὰ διαφορίσεως προέκυψεν ἡ ἐξίσωσις Clapeyron. Ἑπομένως εἶναι προτιμότερον νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς ἀφετηρία ἡ ἐξίσωσις

(1), εἰς τὴν ὁποίαν θὰ εἰσαχθοῦν αἱ ἐξισώσεις, αἱ παρέχουσαι τὸ χημικὸν δυναμικὸν ἑκατέρας τῶν φάσεων ὡς ἐξάρτησιν τῆς θερμοκρασίας καὶ πιέσεως. Αἱ ἐξισώσεις αὗται, προκειμένου περὶ ἰσορροπίας ἀερίου μετὰ συμπεπυκνωμένης φάσεως, εἶναι ἡ (9.5.36) διὰ τὴν ἀέριον φάσιν καὶ ἡ (9.7.9) διὰ τὴν στερεὰν (ἢ ὑγράν), εἰς τὴν ὁποίαν θεωρεῖται ὅτι $1 - \frac{1}{2} k_T P \simeq 1$. Ἡ εἰσαγωγὴ τῶν ἐξισώσεων αὐτῶν εἰς τὴν (1), λαμβανομένης ὑπ᾽ ὄψιν τῆς (8.1.5), δίδει τὴν ἐξίσωσιν:

$$\ln P = -\frac{\Delta h_s(0,0)}{RT} + \frac{Pv^S}{RT} + \frac{c_P^{0\,G}}{R}\ln T + \frac{1}{RT}\int_0^T (c_P^S - c'^G_P)dT'$$
$$-\frac{1}{R}\int_0^T (c_P^S - c'^G_P)\frac{dT'}{T'} + i \qquad (9.14.2)$$

Εἰς ταύτην $\Delta h_s(0,0)$ ἡ θερμότης ἐξαχνώσεως εἰς $T=0$ καὶ $P=0$, c_P^{0G} τὸ τμῆμα τῆς θερμοχωρητικότητος τοῦ ἀερίου τὸ μὴ ἐξαρτώμενον ἐκ τῆς θερμοκρασίας, c'^G_P τὸ ἐξαρτώμενον ἐκ τῆς θερμοκρασίας (ἐξίσωσις 9.5.32), c_P^S ἡ θερμοχωρητικότης τοῦ στερεοῦ καὶ τέλος i σταθερὰ διδομένη ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (9.5.37), γνωστὴ ὡς χημικὴ σταθερά. Ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς i διὰ δεδομένην οὐσίαν δύναται νὰ εὑρεθῇ πειραματικῶς διὰ μετρήσεως τῆς τάσεως ἀτμῶν τῆς οὐσίας εἰς γνωστὴν θερμοκρασίαν, ἢ νὰ ὑπολογισθῇ θεωρητικῶς ἐκ τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς.

Εἰς τὴν παραγωγὴν τῆς ἐξισώσεως (2) ἐθεωρήθη ἡ ἀέριος φάσις ὡς ἰδανική. Ἐὰν ἐπιθυμοῦμεν νὰ λάβωμεν ὑπ᾽ ὄψιν ἀποκλίσεις ἀπὸ τὴν ἰδανικὴν συμπεριφορὰν εἰς τὴν ἔκφρασιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τῆς ἀερίου φάσεως, πρέπει νὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ κατάλληλος καταστατικὴ ἐξίσωσις. Ἐὰν π.χ. χρησιμοποιηθῇ ἡ ἐξίσωσις $Pv = RT + BP$, πρέπει εἰς τὴν (2) νὰ ἀντικατασταθῇ ὁ ὅρος $\ln P$ διὰ τοῦ $\ln P + \frac{BP}{RT}$.

Διὰ περιωρισμένας περιοχὰς θερμοκρασιῶν, διὰ τὰς ὁποίας ἡ θερμότης ἐξατμίσεως (ἢ ἐξαχνώσεως) δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς σταθερά, ὁλοκλήρωσις τῆς ἐξισώσεως (9.9.16) δίδει:

$$\ln P = -\frac{\Delta h_e}{RT} + C \qquad (9.14.3)$$

ὅπου C σταθερὰ ὁλοκληρώσεως προσδιοριζομένη πειραματικῶς.

Μεγάλος ἀριθμὸς ἐμπειρικῶν ἐξισώσεων ἔχει προταθῇ διὰ τὴν ἀναλυτικὴν ἀπόδοσιν τῶν καμπυλῶν ἐξατμίσεως ἢ ἐξαχνώσεως, ἐκ τῶν ὁποίων ἁπλούστεραι εἶναι αἱ:

$$\log P = A - \frac{B}{T} \qquad (B > 0) \qquad (9.14.4)$$

$$P = AT^{r} - B \qquad (r > 0) \qquad (9.14.5)$$

Εἰς τὰς ἐξισώσεις αὐτὰς αἱ σταθεραὶ A, B καὶ r εἶναι καθαρῶς ἐμπειρικαί, χαρακτηριστικαὶ τῆς φύσεως τῆς οὐσίας. Εἰδικώτερον ἡ ἐξίσωσις (4) μόνον εἰς χαμηλὰς πιέσεις, κάτω τοῦ κανονικοῦ σημείου ζέσεως, δύναται νὰ ταυτισθῇ πρὸς τὴν (3), δηλαδὴ νὰ ἐξισωθῇ ἡ σταθερὰ B πρὸς τὴν $\frac{\Delta h_e}{R}$. Εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας ἡ B εἶναι καθαρῶς ἐμπειρικὴ σταθερά. Τὸ γεγονὸς ὅτι τὸ εὖρος ἰσχύος τῆς (4) εἶναι μεγαλύτερον τοῦ ἀντιστοίχου τῆς (3), πρέπει νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὴν ἀντιστάθμισιν τῶν ἀποκλίσεων, τῶν ὀφειλομένων εἰς τὴν μείωσιν τῆς θερμότητος ἐξατμίσεως μὲ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας, καὶ τῶν ἀποκλίσεων λόγῳ μὴ ἰδανικῆς συμπεριφορᾶς τῆς ἀερίου φάσεως.

Τροποποίησιν τῆς (4) ἀποτελεῖ ἡ ἐξίσωσις Antoine, ἔχουσα τὴν μορφήν:

$$\log P = A - \frac{B}{C + T} \qquad (9.14.6)$$

Διὰ μεγαλυτέραν ἀκρίβειαν χρησιμοποιεῖται ἐξίσωσις μὲ τέσσαρας παραμέτρους, ὡς ἡ:

$$\log P = A - \frac{B}{T} + C \log T + DT \qquad (9.14.7)$$

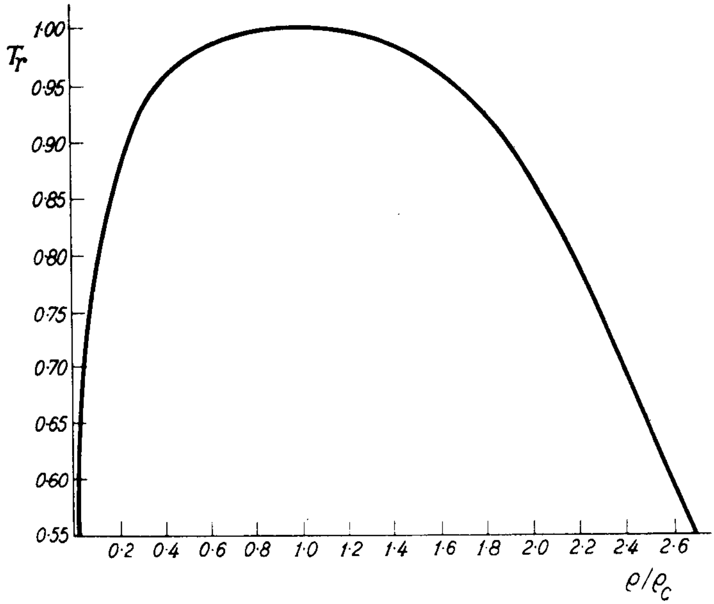
§ 9.15. Ἡ ἀρχὴ τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων εἰς διφασικὸν σύστημα

Δεδομένου ὅτι τὰ διφασικὰ συστήματα ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ ἔχουν μίαν ἀνεξάρτητον (ἐντατικὴν) μεταβλητήν, τὴν θερμοκρασίαν ἢ τὴν πίεσιν, ἡ ἀρχὴ τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων (9.4) ἐφαρμοζομένη εἰς αὐτὰ ἐπιβάλλει ὅπως, εἰς ὁμάδα ὁμοίων οὐσιῶν, αἱ ἀνηγμέναι παράμετροι τούτων ἐκφράζωνται ὑπὸ τῆς αὐτῆς ἑκάστοτε συναρτήσεως τῆς ἀνηγμένης θερμοκρασίας ἢ τῆς ἀνηγμένης πιέσεως.

Οὕτως ἐὰν ϱ^L εἶναι ἡ πυκνότης τῆς ὑγρᾶς φάσεως, ϱ^G ἡ πυκνότης τῆς ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς αὐτὴν ἀερίου φάσεως καὶ ϱ_c ἡ πυκνότης εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον, πρέπει, συμφώνως πρὸς τὴν ἀρχὴν τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων, αἱ ἀνηγμέναι πυκνότητες, $\frac{\varrho^L}{\varrho_c}$ ἢ $\frac{\varrho^G}{\varrho_c}$, νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ συνάρτησις τῆς T_r. Τὰ πειραματικὰ δεδομένα τῆς ὁμάδος τῶν οὐσιῶν τοῦ Πίνακος (9.4.1) συμφωνοῦν μὲ τὴν καμπύλην τοῦ σχήματος (1) ἡ ὁποία ἐσχεδιάσθη τῇ βοηθείᾳ τῶν ἐμπειρικῶν ἐξισώσεων:

$$\frac{\varrho^L + \varrho^G}{2\varrho_c} = 1 + \frac{3}{4}(1 - T_r) \qquad (9.15.1)$$

$$\frac{\varrho^L - \varrho^G}{\varrho_c} = \frac{7}{2}(1 - T_r)^{1/3} \qquad (9.15.2)$$



Σχῆμα 9.15.1. Ἀνηγμέναι πυκνότητες ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως ἐν ἰσορροπίᾳ.

Αἱ ἐξισώσεις (1) καὶ (2) παρέχουν μεγάλην σχετικὴν ἀκρίβειαν εἰς ὑπολογισμοὺς πυκνότητος. Ἐὰν χρησιμοποιηθοῦν ὅμως διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ϱ^G, ἡ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ἀκρίβειά των μειοῦται ἐλαττουμένης τῆς θερμοκρασίας, τὸ δὲ σφάλμα καθίσταται σημαντικὸν διὰ $T < 0.65\,T_c$.

Κατ' ἀρχὴν οἱαδήποτε ἐξίσωσις τάσεως ἀτμῶν περιέχουσα δύο παραμέτρους δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ ἀνηγμένην μορφήν. Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (9.14.4) ἐφαρμοζομένη εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον δίδει:

$$\log P_c = A - \frac{B}{T_c} \qquad (9.15.3)$$

Ἀφαιροῦντες αὐτὴν ἐκ τῆς (9.14.4) λαμβάνομεν:

$$\log P_r = B\left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T}\right) = \frac{B}{T_c}\left(1 - \frac{1}{T_r}\right) \qquad (9.15.4)$$

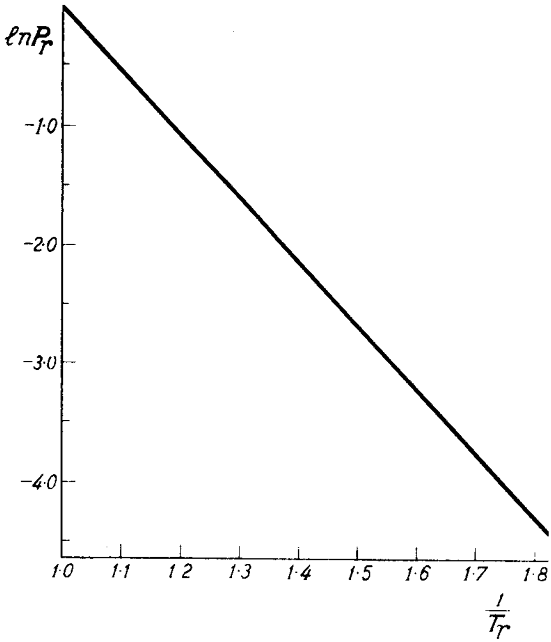
ὅπου B/T_c κοινὴ σταθερὰ δι' ὅλας τὰς οὐσίας τῆς ὁμάδος δυναμένη νὰ προσδιορισθῇ πειραματικῶς.

Διὰ τὰς οὐσίας τῆς ὁμάδος τοῦ Πίνακος (9.4.1) καὶ διὰ θερμοκρασίας μικροτέρας τῶν $0.65\,T_c$ πειραματικὰ δεδομένα ἀποδίδονται διὰ τοῦ διαγράμματος τοῦ σχήματος (2).

Τὰ πειραματικὰ δεδομένα τοῦ διαγράμματος τούτου προσαρμόζονται ἱκανοποιητικῶς εἰς τὴν ἐμπειρικὴν ἐξίσωσιν:

$$\ln P_r = A' - \frac{B'}{T_r} \qquad (9.15.5)$$

ὅπου $A'=5.29$ καὶ $B'=5.31$. Τὸ γεγονὸς ὅτι ἡ A' εἶναι σχεδόν, ἀλλ' ὄχι ἀκριβῶς, ἴση πρὸς τὴν B', σημαίνει ὅτι ἡ εὐθεῖα τοῦ σχήματος (2) δὲν διέρχεται διὰ τοῦ κρισίμου σημείου. Ἡ ἐξίσωσις (5) ἔχει θεωρητικὴν βάσιν εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, εἰς τὰς ὁποίας ἡ θερμότης ἐξατμίσεως εἶναι σχεδὸν ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας, ὁ δὲ ἀτμὸς δὲν διαφέρει σημαντικῶς τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἔχομεν $\Delta h_e = RB'T_c$. Ἡ ἰσχὺς τῆς ἐξισώσεως εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας ὀφείλεται εἰς ἀντιστάθμισιν τῶν ἀποκλίσεων, τῶν παρατηρουμένων ὡς πρὸς τὴν ἐξάρτησιν τῆς θερμότητος ἐξατμίσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ ὡς πρὸς τὴν ἰδανικὴν συμπεριφορὰν τῶν ἀτμῶν. Ἰδιαιτέρως ἀκριβὴς εἶναι ἡ ἐξίσωσις (5), μεταξὺ τοῦ κανονικοῦ σημείου ζέσεως καὶ τοῦ τριπλοῦ σημείου.



Σχῆμα 9.15.2. Σχέσις μεταξὺ τάσεως ἀτμῶν καὶ θερμοκρασίας, διὰ τὰς οὐσίας τοῦ Πίνακος (9.4.1).

Εἰς τὸν Πίνακα (9.4.1) ἀναγράφονται πειραματικὰ δεδομένα, ἀποδεικνύοντα τὴν ἐπέκτασιν τῆς ἰσχύος τῆς ἀρχῆς τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων εἰς διφασικὰ συστήματα ἐξ ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως. Οὕτως εἰς τὴν ὀγδόην σειρὰν τούτου ἀναφέρεται ἡ θερμοκρασία ζέσεως T_S ἑκάστης τῶν ἐν ἐπικεφαλίδι οὐσιῶν, ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἀνηγμένην πίεσιν (ἤτοι ὑπὸ πίεσιν ἴσην πρὸς τὸ 1/50 τῆς κρισίμου). Εἰς τὴν ἑπομένην σειρὰν ἀναγράφεται ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν ἀνηγμένην ταύτην πίεσιν ἀνηγμένη θερμοκρασία ζέσεως T_S/T_c. Ἀποδεικνύεται ὅτι αὕτη εὑρίσκεται ἐγγὺς τῆς τιμῆς 0.58. Ὁ παλαιὸς κανὼν τοῦ Guldberg, συμφώνως πρὸς τὸν ὁποῖον ἡ ἀνηγμένη κανονικὴ θερμοκρασία ζέσεως διαφόρων οὐσιῶν ἰσοῦται πρὸς 2/3, δὲν δύναται νὰ ἑρμηνευθῇ ὑπὸ τῆς ἀρχῆς τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων, δεδομένου ὅτι ἡ σύγκρισις γίνεται ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαίρας, οὐχὶ δὲ ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἀνηγμένην πίεσιν. Ἡ σχετικὴ σύμπτωσις τῶν τιμῶν πρέπει νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι ἡ κρίσιμος πίεσις πολλῶν ἐκ τῶν οὐσιῶν εὑρίσκεται ἐγγὺς τῆς τιμῆς τῶν 50 ἀτμοσφαιρῶν.

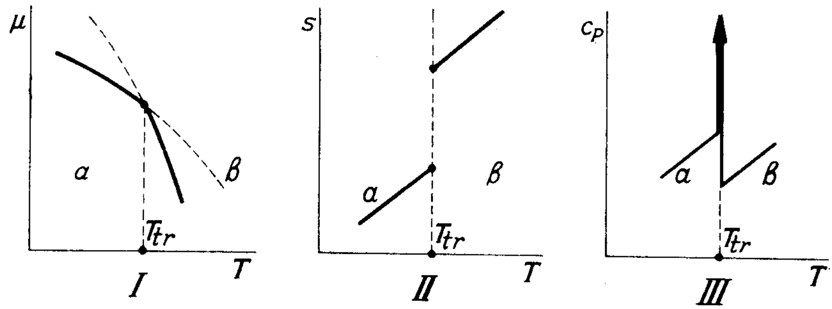
Εἰς τὴν δεκάτην σειρὰν τοῦ Πίνακος τούτου δίδονται τιμαὶ τῆς γραμμομοριακῆς ἐνθαλπίας (θερμότητος) ἐξατμίσεως εἰς χαμηλὴν περιοχὴν θερμοκρασιῶν, εἰς τὰς ὁποίας αὕτη δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας. Εἰς τὴν ἑνδεκάτην σειρὰν ἀναγράφονται αἱ τιμαὶ τῶν $\frac{\Delta h_e}{RT_S}$ Ὅλαι αἱ τιμαὶ κεῖνται ἐγγὺς τοῦ 9.0. Δεδομένου ὅτι ἡ $\frac{\Delta h_e}{T_S}$ ἰσοῦται πρὸς τὴν ἐντροπίαν ἐξατμίσεως, προκύπτει ὅτι ἡ ἐντροπία ἐξατμίσεως ὁμάδος συγγενῶν οὐσιῶν ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν εἰς ἀντιστοίχους καταστάσεις, δηλαδὴ εἰς καταστάσεις εὑρισκομένας ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἀνηγμένην πίεσιν ἢ τὴν αὐτὴν ἀνηγμένην θερμοκρασίαν. Τοῦτο ἀποτελεῖ μίαν πρόσθετον ἐπιβεβαίωσιν τῆς ἰσχύος τῆς ἀρχῆς τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων. Ὁ παλαιὸς κανὼν τοῦ Trouton, συμφώνως πρὸς τὸν ὁποῖον ἡ ἐντροπία ἐξατμίσεως εἰς τὸ κανονικὸν σημεῖον ζέσεως εἶναι ἡ αὐτή, ἴση πρὸς 21 μονάδας ἐντροπίας, δι᾽ ὁμάδα οὐσιῶν, δὲν εὑρίσκεται εἰς συμφωνίαν πρὸς τὴν ἀρχὴν τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων, δεδομένου ὅτι, ὡς ἐλέχθη, τὸ κανονικὸν σημεῖον ζέσεως δὲν ἀποτελεῖ ἀντίστοιχον κατάστασιν συμφώνως πρὸς τὴν ἀρχὴν ταύτην, ἡ δὲ συμφωνία εἰς τὰς τιμὰς εἶναι μᾶλλον πτωχή. Ἡ παρατηρουμένη σχετικὴ συμφωνία πρέπει νὰ ἑρμηνευθῇ βάσει τοῦ κανόνος τοῦ Guldberg. Εἰς τὴν δωδεκάτην σειρὰν δίδονται αἱ τιμαὶ τοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου τῆς ὑγρᾶς φάσεως εἰς θερμοκρασίαν μόλις ἀνωτέραν τῆς τοῦ τριπλοῦ σημείου, εἰς δὲ τὴν δεκάτην τρίτην σειρὰν τιμαὶ τοῦ λόγου v/v_C. Ὅλαι αἱ τιμαὶ κεῖνται ἐγγὺς τοῦ 0.375.

Εἰς τὴν πρώτην σειρὰν ἀναγράφεται ἡ γραμμομοριακὴ μᾶζα τῶν οὐσιῶν, εἰς δὲ τὰς τρεῖς ἑπομένας αἱ τιμαὶ τῶν κρισίμων δεδομένων αὐτῶν.

Ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἀρχῆς τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων εἰς διφασικὰ συστήματα ἐξ ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως, εἶναι μᾶλλον περιωρισμένη. Ἐν τούτοις εἰς τὴν ὁμάδα τῶν ἀδρανῶν στοιχείων, Ne, Ar, Kr καὶ Xe, ἐφαρμόζεται μὲ λίαν ἱκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν.

§ 9.16. Φασικαὶ μεταβάσεις ἀνωτέρας τάξεως

Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίστανται, κατὰ τρόπον γενικόν, ἡ γραμμομοριακὴ ἐλευθέρα ἐνθαλπία (τὸ χημικὸν δυναμικόν) (I), ἡ γραμμομοριακὴ ἐντροπία (II) καὶ ἡ γραμμομοριακὴ θερμοχωρητικότης (III), ὡς συναρτήσεις τῆς θερμοκρασίας, ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, εἰς περιοχὴν εἰς τὴν ὁποίαν λαμβάνει χώραν μετάβασις ἀπὸ φάσιν α εἰς φάσιν β διὰ συνήθεις φάσεις (ἀέριον, ὑγρὰν ἢ στερεάν).



Σχῆμα 9.16.1. Σχηματικὰ διαγράμματα ἐξαρτήσεως τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ (I), τῆς γραμμομοριακῆς ἐντροπίας (II) καὶ τῆς γραμμομοριακῆς θερμοχωρητικότητος (III) εἰς συνήθεις φάσεις ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

Τὸ χημικὸν δυναμικόν, ἂν δὲν ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν αἱ μετασταθεῖς καταστάσεις, εἶναι μονότιμος συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας ἐφ' ὁλοκλήρου τοῦ ἐπιπέδου μ, T. Ἡ ἐντροπία ἐμφανίζει πεπερασμένην ἀσυνέχειαν εἰς τὸ σημεῖον μεταβάσεως ἐκ τῆς φάσεως α εἰς τὴν φάσιν β (II), ἡ δὲ c_P ἀσυνέχειαν τείνουσαν εἰς τὸ ἄπειρον (III). Ἀνάλογον πρὸς τὸ διάγραμμα (II) εἶναι τὸ διάγραμμα $v = v(T)$, $h = h(T)$, $u = u(T)$ καὶ $F = F(T)$. Τὰ διαγράμματα τοῦ συντελεστοῦ διαστολῆς καὶ ἰσοθέρμου συμπιεστότητος ἔχουν τὰ χαρακτηριστικὰ τοῦ διαγράμματος $c_P = f(T)$(III). Τὸ συνεχὲς τῆς καμπύλης $\mu = \mu(T)$, (σχ. 1) καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τῶν φάσεων α, β, προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ ἀσυνέχεια εἰς τὸ διάγραμμα $s = s(T)$, ἢ εἰς τὸ $v = v(T)$, εἶναι πεπερασμένη. Τυχὸν ἀσυνέχεια εἰς τὴν συνάρτησιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ κατὰ τὴν συνύπαρξιν τῶν δύο φάσεων, θὰ εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα ἄπειρον ἀσυνέχειαν εἰς τὴν ἐντροπίαν, τὸν ὄγκον καὶ τὴν ἐνθαλπίαν, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον εἶναι φυσικῶς ἀδύνατον. Ἀλλ' ἐκ τῶν ἐξισώσεων (9.5.8), (9.5.7) καὶ (5.6.11) ἔχομεν $s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P$, $v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$ καὶ $c_P = -T\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P$. Ἑπομένως χαρακτηριστικὸν τῶν φασικῶν μεταβάσεων, εἰς συνήθεις φάσεις, εἶναι ἡ συνέχεια εἰς τὴν συνάρτησιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ καὶ ἡ πεπερασμένη ἀσυνέχεια εἰς τὰς πρώτας μερικὰς παραγώγους τούτου κατὰ τὴν συνύπαρξιν τῶν δύο φάσεων, ἡ ὁποία ὁδηγεῖ εἰς τὴν ἄπειρον ἀσυνέχειαν εἰς τὰς δευτέρας παραγώγους. Τὰς φασικὰς αὐτὰς μεταβάσεις ὀνομάζομεν *μεταβάσεις πρώτης τάξεως*, ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ ἀσυνέχεια ἐμφανίζεται εἰς τὰς πρώτας μερικὰς παραγώγους τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ.

Ἂν καὶ αἱ φασικαὶ μεταβάσεις μεταξὺ συνήθων φάσεων ὑπάγονται εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτήν, ἐν τούτοις ἔχουν διαπιστωθῆ πειραματικῶς μεταβάσεις χαρακτηριζόμεναι ἀπὸ ἐμφάνισιν ἀσυνεχείας εἰς τὴν δευτέραν, τρίτην ἢ ἀνωτέραν μερικὴν παράγωγον τῆς συναρτήσεως μ(P, T). Τὰς φασικὰς αὐτὰς μεταβάσεις ὀνομάζομεν *μεταβάσεις ἀνωτέρας τάξεως*. Οὕτω διὰ τὰς φασικὰς μεταβάσεις πρώτης καὶ δευτέρας τάξεως ἰσχύουν:

$$\left.\begin{array}{ll} \mu(P,T) & \text{συνεχής} \\ s=-\left(\dfrac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P,\quad v=\left(\dfrac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T & \text{ἀσυνεχεῖς} \end{array}\right\} \text{μεταβάσεις πρώτης τάξεως}$$

$$\left.\begin{array}{l} \mu,\ \left(\dfrac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P,\ \left(\dfrac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T \quad \text{συνεχεῖς} \\ \left.\begin{array}{l} c_P=T\left(\dfrac{\partial s}{\partial T}\right)_P=T\dfrac{\partial}{\partial T}\left(-\dfrac{\partial\mu}{\partial T}\right)=-T\left(\dfrac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P \\ k_T v=-\left(\dfrac{\partial v}{\partial P}\right)_T=-\dfrac{\partial}{\partial P}\left(\dfrac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T=-\left(\dfrac{\partial^2\mu}{\partial P^2}\right)_T \\ \alpha v=\left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_P=\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T=\dfrac{\partial^2\mu}{\partial T\partial P} \end{array}\right\} \text{ἀσυνεχεῖς} \end{array}\right\} \text{μεταβάσεις δευτέρας τάξεως}$$

Ἀνάλογοι συνθῆκαι δύνανται νὰ προκύψουν διὰ τὰς τρίτης καὶ ἀνωτέρας τάξεως μεταβάσεις. Ἡ φυσικὴ ὅμως διάκρισις μεταξὺ τῶν φάσεων καθίσταται ἐπὶ μᾶλλον συγκεχυμένη, ἐφ᾿ ὅσον αὐξάνεται ἡ τάξις εἰς τὴν μετάβασιν. Οὕτως εἰς τὰς μεταβάσεις τρίτης τάξεως ἡ θερμοχωρητικότης εἶναι συνεχὴς συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας, ἐμφανιζομένης ἀσυνεχείας εἰς τὴν κλίσιν αὐτῆς. Εἰς τὰς τετάρτης τάξεως μεταβάσεις ἡ ἀσυνέχεια μετατοπίζεται εἰς τὴν καμπυλότητα τῆς καμπύλης c_P, T. Οὕτως ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν αἱ φασικαὶ μεταβάσεις πρώτης καὶ δευτέρας τάξεως. Ἡ περιγραφεῖσα ταξινόμησις τῶν φασικῶν μεταβάσεων ὀφείλεται εἰς τὸν Ehrenfest.

Διὰ τὰς δευτέρας τάξεως μεταβάσεις ἡ διαφορικὴ ἐξίσωσις τῆς καμπύλης συνυπάρξεως δὲν δύναται νὰ προκύψῃ ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9.9.3), δεδομένου ὅτι ἐκ τῆς μὴ ὑπάρξεως ἀσυνεχείας εἰς τὰς πρώτας παραγώγους τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ καὶ ἑπομένως λόγῳ τῶν ἰσοτήτων $v^{\alpha} = v^{\beta}$ καὶ $s^{\alpha} = s^{\beta}$, ἡ ἐξίσωσις (9.9.5) λαμβάνει τὴν ἀπροσδιόριστον μορφὴν $\frac{dP}{dT} = \frac{0}{0}$. Ἀντιθέτως λόγῳ τῆς συνεχείας εἰς τὰς συναρτήσεις $v = v(T)$ καὶ $s = s(T)$ καὶ τῆς ἀσυνεχείας εἰς τὰς δευτέρας παραγώγους, δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν, ἀντὶ τῆς (9.9.3), τὰς ἐξισώσεις:

$$ds^{\alpha}(P, T) = ds^{\beta}(P, T) \tag{9.16.1}$$

$$dv^{\alpha}(P, T) = dv^{\beta}(P, T) \tag{9.16.2}$$

εἴτε:

$$\frac{\partial s^{\alpha}}{\partial T} dT + \frac{\partial s^{\alpha}}{\partial P} dP = \frac{\partial s^{\beta}}{\partial T} dT + \frac{\partial s^{\beta}}{\partial P} dP \tag{9.16.3}$$

$$\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T} dT + \frac{\partial v^{\alpha}}{\partial P} dP = \frac{\partial v^{\beta}}{\partial T} dT + \frac{\partial v^{\beta}}{\partial P} dP \tag{9.16.4}$$

Ἡ (3), λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν (5.6.11) καὶ (5.5.8). γράφεται:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{vT} \frac{\Delta c_P}{\Delta \alpha} \tag{9.16.5}$$

Κατ' ἀνάλογον τρόπον, ἐκ τῆς (4) προκύπτει ἡ ἐξίσωσις:

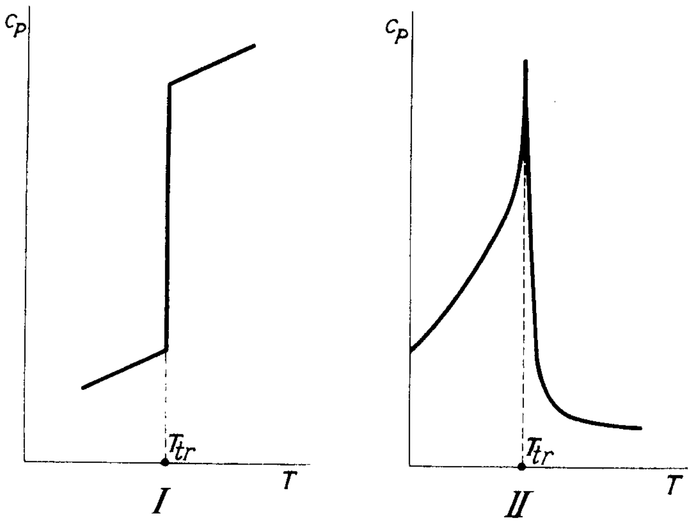
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta k_T} \tag{9.16.6}$$

Τέλος, ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν (5) καὶ (6), προκύπτει ἡ ἐξίσωσις:

$$\Delta c_P = \frac{Tv(\Delta \alpha)^2}{\Delta k_T} \tag{9.16.7}$$

Αἱ ἐξισώσεις (5) καὶ (6) εἶναι γνωσταὶ ὡς ἐξισώσεις τοῦ Ehrenfest. Ἀνάλογοι ἐξισώσεις δύνανται νὰ προκύψουν καὶ διὰ μεταβάσεις τρίτης τάξεως, μὲ ἀφετηρίαν ὅμως τὰς ἐξισώσεις $c_P^{\alpha} = c_P^{\beta}$, $k_T^{\alpha} = k_T^{\beta}$, $\alpha^{\alpha} = \alpha^{\beta}$. Δυστυχῶς αἱ πειραματικῶς διαπιστωθεῖσαι περιπτώσεις, αἱ ἀκολουθοῦσαι τὴν κατὰ Ehrenfest ταξινόμησιν τῶν φασικῶν μεταβάσεων, εἶναι ἐλάχισται. Μία ἀναντιρρήτως διαπιστωθεῖσα περίπτωσις, ἀνήκουσα εἰς τὰς μεταβάσεις δευτέρας τάξεως, εἶναι ἡ μετάβασις ἐκ τῆς συνήθους εἰς τὴν κατάστασιν ὑπεραγωγιμότητος κρυσταλλικῶν στοιχείων εἰς μηδενικὴν τιμὴν μαγνητικοῦ πεδίου.

Εἰς τὰς περισσοτέρας καὶ πλέον ἐνδιαφερούσας περιπτώσεις αἱ φασικαὶ μεταβάσεις ἀνωτέρας τάξεως δὲν ἀκολουθοῦν τὸ κατὰ Ehrenfest σχῆμα. Συγκεκριμένως ἡ ἀσυνέχεια εἰς τὴν παράγωγον, ἡ ὁποία χαρακτηρίζει τὴν τάξιν, δὲν εἶναι πεπερασμένη, ἀλλὰ ἄπειρος. Εἰς τὸ σχῆμα (2) παρίσταται ἡ συνάρτησις $c_p = f(T)$ εἰς φασικὴν μετάβασιν ἀκολουθοῦσαν τὴν κατὰ Ehrenfest ταξινόμησιν (πεπερασμένη ἀσυνέχεια) καὶ εἰς μετάβασιν εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἀσυνέχεια τείνει πρὸς τὸ ἄπειρον.



Σχῆμα 9.16.2. (I) Τυπικὴ μετάβασις δευτέρας τάξεως.
(II) Μετάβασις λάμβδα.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ σχήματος (2, I) ἡ ἀσυνέχεια εἰς τὴν δευτέραν παράγωγον τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν εἶναι πεπερασμένη. Εἰς τὴν περίπτωσιν (2, II) ἡ ἀσυνέχεια τείνει πρὸς τὸ ἄπειρον. Ἀνάλογος εἶναι ἡ συμπεριφορὰ τῆς συναρτήσεως $\alpha = f(T)$ (α συντελεστὴς διαστολῆς), δηλαδὴ τῆς δευτέρας μικτῆς παραγώγου τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ (ὡς πρὸς T καὶ P). Ἑπομένως ἡ ἐξίσωσις (5) διὰ τὴν μετάβασιν (2, II) καταλήγει εἰς τὴν ἀπροσδιοριστίαν $\frac{\infty}{\infty}$ καὶ ἑπομένως δὲν ἐφαρμόζεται. Πρὸς τούτοις εἰς τὰς μεταβάσεις, τὰς ἀνηκούσας εἰς τὸ κατὰ Ehrenfest σχῆμα, οὐδεμία παρέχεται ἔνδειξις κατὰ τὴν προσέγγισιν τῆς θερμοκρασίας μεταβάσεως (T_{tr}) περὶ τῆς ἐπικειμένης μεταβολῆς. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ διαγράμματος (2, II) ἡ ἐπικειμένη μετάβασις γίνεται ἀντιληπτὴ ἐξ ἀποτόμου αὐξήσεως τῆς θερμοχωρητικότητος κατὰ τὴν προσέγγισιν τῆς θερμοκρασίας μεταβάσεως. Ἐκ τοῦ