

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Από τις διαλέξεις το τελευταίο μέρος της δώορης της 17/10 (4^ο VIDEO) και όλη η διάλεξη της 18/10 (5^ο VIDEO) αφορούν στο τρίτο κεφάλαιο με περισσότερες λεπτομέρειες και διευκρινήσεις από τα απαραίτητα

Ορισμός Εντροπίας βασισμένος στην μακροσκοπική περιγραφή (π.χ. με τρεις ανεξάρτητες μεταβλητές) έναντι της μικροσκοπικής (π.χ. με 10^{24} ανεξάρτητες μεταβλητές)

$$S = k_B \ln \Gamma(N, V, U, \dots) \quad (0)$$

Η θερμοδυναμική βασίζεται στον 1^ο Νόμο,

$$\boxed{dU = \bar{d}Q - \bar{d}W + \bar{d}E_m} \quad (1)$$

και στον 2^ο Νόμο,

$$T dS \geq \bar{d}Q \quad (2)$$

Συνήθως χρησιμοποιείται η γνωστή από τη Μηχανική έκφραση για το έργο, $\bar{d}W = PdV$.

Όταν εμπλέκεται ένα μόνο είδος σωματίων τότε, $\bar{d}E_m = \mu dN$, όπου μ είναι το λεγόμενο χημικό δυναμικό. Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις καταλήγουμε στην ακόλουθη:

$$dU \leq T dS - PdV + \mu dN \quad (3)$$

Η (3) είναι η αφετηρία για ό,τι ακολουθεί. Ξεκαθαρίστε πότε ισχύει η ισότητα (όταν δεν λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του συστήματος μη αντιστρεπτές μεταβολές) και πότε η ανισότητα (όταν λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του συστήματος αντιστρεπτές μεταβολές). Στην τελευταία περίπτωση και υπό συνθήκες $TdS = PdV = \mu dN = 0$, η εσωτερική ενέργεια U μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και παίρνει την ελάχιστη τιμή όταν αποκατασταθεί η **θερμοδυναμική ισορροπία** (η οποία επομένως αντιστοιχεί στην **ελάχιστη ενέργεια U υπό τις παραπάνω συνθήκες**). Όταν ισχύει η ισότητα, έπονται άμεσα από την (3) πολλές σχέσεις:

$$\partial U / \partial S)_{V,N} = T > 0, \quad \partial U / \partial V)_{S,N} = -P < 0, \quad \partial U / \partial N)_{S,V} = \mu, \quad \partial T / \partial V)_{N,S} = -\partial P / \partial S)_{N,V}$$

Σημειώστε ότι, βάσει της (3), οι ‘φυσιολογικές’ ανεξάρτητες μεταβλητές για την U υπό συνθήκες ισορροπίας είναι οι S, V, N . Πολλές φορές οι ανεξάρτητες αυτές μεταβλητές είναι άβολες και θέλουμε να τις αλλάξουμε. Π. χ. αντί της S θέλουμε την T . Αυτό επιτυγχάνεται με την εξής γενική ιδέα της προσθήκης στο U με κατάλληλο πρόσημο του γινομένου της παλιάς και της νέας ανεξάρτητης μεταβλητής. Στην προκειμένη περίπτωση αφαιρούμε από τη U το γινόμενο $S \cdot T$ ορίζοντας έτσι μια νέα ποσότητα με διαστάσεις ενέργειας $F \equiv U - ST$, όπου προφανώς

$$dF \leq -SdT - PdV + \mu dN \quad (4)$$

Ο αναγνώστης καλείται να επαναλάβει για την (4) τα σχόλια και τις αντίστοιχες σχέσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως για την (3). Αν θέλουμε ως ανεξάρτητες

μεταβλητές τις πολύ βολικές T, P, N δεν έχουμε παρά να προσθέσουμε στην F το γινόμενο VP ορίζοντας έτσι την ονομαζόμενη ελεύθερη ενέργεια του Gibbs $G \equiv F + PV = U + PV - TS$. Το διαφορικό του G ικανοποιεί τη σχέση

$$dG \leq -SdT + VdP + \mu dN \quad (5)$$

Επαναλαμβάνοντας για την (5) ό,τι αναφέρθηκε για την (3) βλέπουμε ότι στην πορεία προς την ισορροπία υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης και μη ανταλλαγής ύλης η G μειώνεται και φτάνει στην ελάχιστη τιμή της όταν αποκατασταθεί η ισορροπία. Άρα **η θερμοδυναμική ισορροπία αντιστοιχεί στο ελάχιστο της G** υπό συνθήκες $dT = dP = dN = 0$. Επίσης όταν ισχύει η ισότητα στην (5) έχουμε

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S < 0, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V > 0, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} < 0$$

, κλπ

Οι θερμοδυναμικές ποσότητες είναι είτε εκτατικές (δηλ. ανάλογες του N ή του V) είτε εντατικές (δηλ. πηλικον δύο εκτατικών και επομένως όχι ανάλογες του N ή του V). Αυτό περιορίζει τη μορφή που έχουν. Το ίδιο κάνει και η διαστατική ανάλυση. Παραδειγμα: υπολογισμός της S για ιδανικό αέριο.

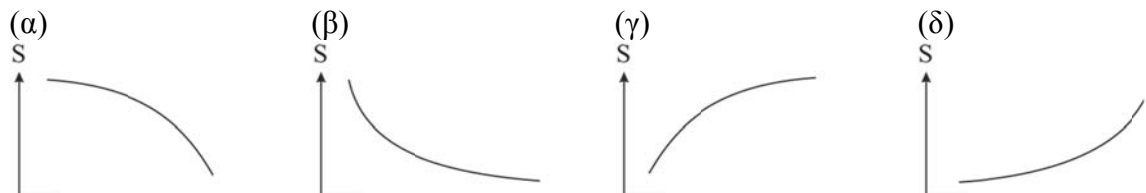
Το μέγιστο έργο που μπορεί να αντληθεί από ένα σύστημα εκτός ισορροπίας στην πορεία του προς ισορροπία και χωρίς ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον επιτυγχάνεται όταν δεν παράγεται εντροπία. (βλ. **σελ. 55** του βιβλίου ΚΣ)

Μελετήστε προσεκτικά τις σχέσεις (3.1), (3.3α,β,γ), (3.6), (3.8), (3.13), (3.16). Λύστε τις ασκήσεις 6, 7, 8, 9. Η άσκηση 6 λύνεται αναλυτικά μετά τις ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής.

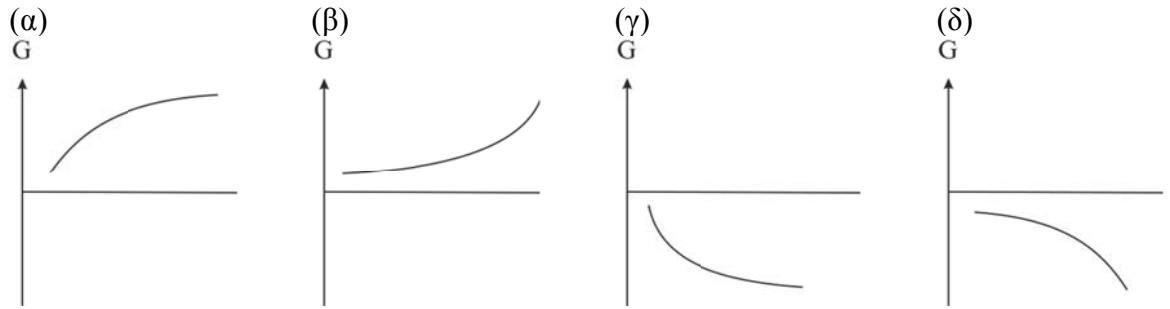
Από τις **διαλέξεις** το τελευταίο μέρος της δώρης της 17/10 και όλη η διάλεξη της 18/10 αφορούν στο τρίτο κεφάλαιο με περισσότερες λεπτομέρειες και διευκρινήσεις από τα απαραίτητα.

Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Κεφαλαίου 3

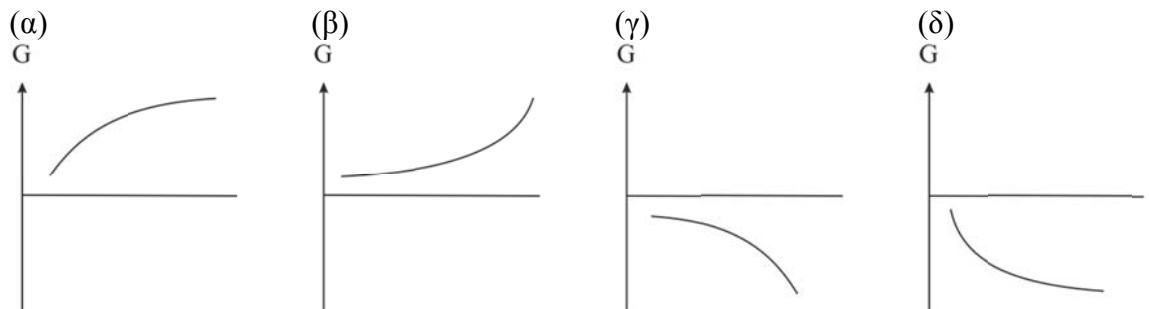
1. Ποιό από τα παρακάτω σχηματικά γραφήματα αντιστοιχεί στη σωστή σχέση μεταξύ εσωτερικής ενέργειας U και εντροπίας S υπό σταθερό όγκο και αριθμό σωματίων;



2. Ποιο από τα παρακάτω σχηματικά γραφήματα αντιστοιχεί στη σωστή εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs G από τη θερμοκρασία T υπό σταθερή πίεση και αριθμό σωματίων;



3. Ποιο από τα παρακάτω σχηματικά γραφήματα αντιστοιχεί στη σωστή εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs G από την πίεση P υπό σταθερή θερμοκρασία και αριθμό σωματίων;



4. Δεδομένου του διαφορικού της εσωτερικής ενέργειας $dU = TdS - PdV + \mu dN$ οι «φυσιολογικές» ανεξάρτητες μεταβλητές για την U είναι οι S, V, N . Πώς εξαρτάται το U από τις S, V, N ;

(α) $U = N\varepsilon_0 f_1(S, V)$

(β) $U = (V/a^3)\varepsilon_0 f_2(N, S)$

(γ) $U = N\varepsilon_0 f_3(S/Nk_B, V/Na^3)$

(δ) $U = N\varepsilon_0 f_4(S/Nk_B, V/a^3)$

$[\varepsilon_0] = [\text{μονάδα ενέργειας}], [a] = [\text{μήκος}]$

5. Το διαφορικό της εσωτερικής ενέργειας είναι $dU = TdS - PdV + \mu dN$ και οι «φυσιολογικές» ανεξάρτητες μεταβλητές για την U είναι οι S, V, N . Το θερμοδυναμικό δυναμικό που έχει για ανεξάρτητες «φυσιολογικές» μεταβλητές τις T, P, N το ονομάζουμε G . Πώς πρέπει να ορισθεί το G ;

(i) (α) $G \equiv U + TS - \mu N$

(β) $G \equiv U + PV$

(γ) $G \equiv U + PV - TS$

(δ) $G \equiv U - TS$

- (ii) ποιο είναι το διαφορικό του G ;

(α) $dG = SdT + VdP - \mu dN$

(β) $dG = SdT + VdP + \mu dN$

(γ) $dG = SdT - VdP + \mu dN$

(δ) $dG = -SdT + PdV + \mu dN$

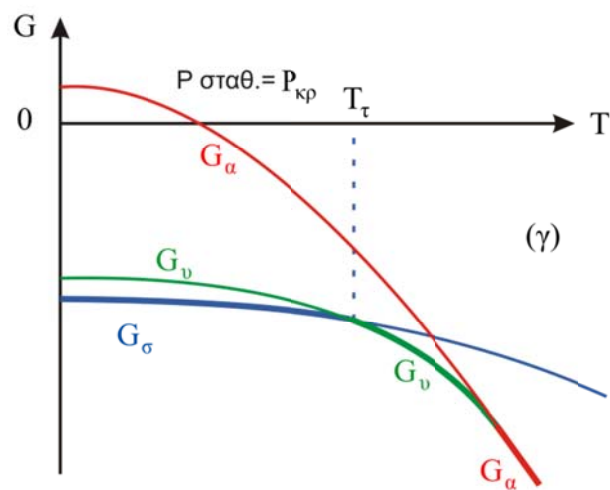
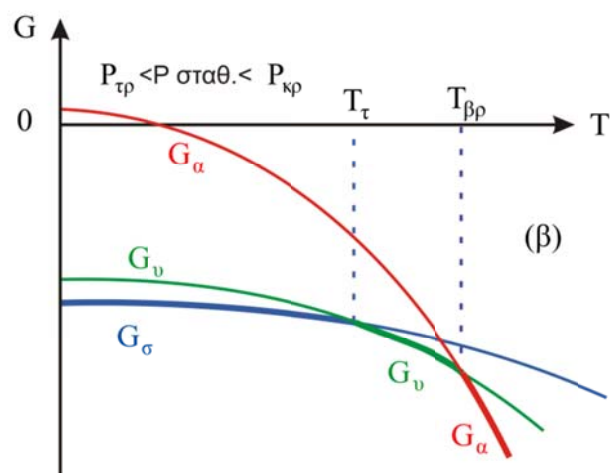
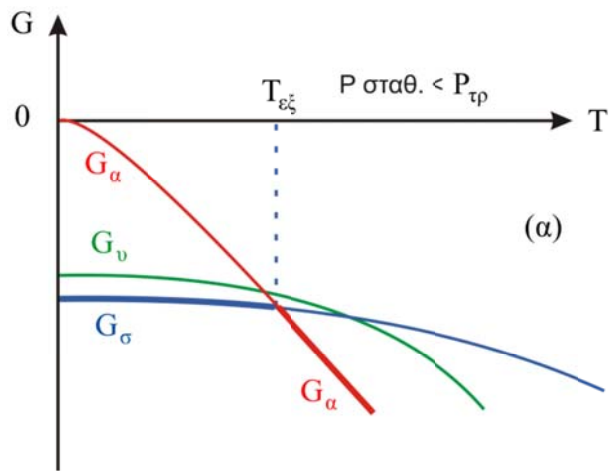
την υγρή φάση και G_σ για τη στερεά). Στα γραφήματα του Σχ. V.1 ελήφθησαν υπόψη και οι ανισότητες

$$S_\sigma(T,P) < S_v(T,P) < S_a(T,P) \quad \text{για } T > 0\text{K} \quad (\text{V.2})$$

$$G_\sigma(P) < G_v(P) < G_a(P) \quad \text{για } T = 0\text{K} \quad (\text{V.3})$$

Οι ανισότητες αυτές προκύπτουν από απλά επιχειρήματα, που αφορούν στη φύση των τριών αυτών φάσεων. (Βλέπε σημείωση στο τέλος της λύσης).

Παρατηρήστε επίσης ότι μία μικρή αλλαγή της εξωτερικής πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία δημιουργεί μεγάλες αλλαγές στη G_a , ενώ αφήνει πρακτικά ανεπηρέαστα τις G_σ και G_v . Πράγματι, λόγω της (V.1), $(\partial G / \partial P)_T = V$. Αλλά ο όγκος V είναι πολύ μεγαλύτερος για την αέρια φάση παρά για την υγρή ή τη στερεά (όσο η πίεση δεν υπερβαίνει κάποια άνω όρια). Άρα μείωση της πίεσης (συνέχεια στη μεθεπόμενη σελίδα)



Σχ. V.1 Γράφημα της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs ως συνάρτησης της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση για τις τρεις φάσεις της ύλης (G_σ στερεά, G_ν υγρή, G_α αέρια). Το τμήμα της όποιας καμπύλης που έχει την κατώτερη τιμή μεταξύ των τριών για κάθε θερμοκρασιακή περιοχή σημειώνεται με παχύτερη γραμμή για να

τονίζει το γεγονός ότι αντιστοιχεί στη φάση ισορροπίας. Για πολύ χαμηλές πιέσεις, (α), η τομή της G_a με την G_σ γίνεται προ της τομής της G_v με την G_σ και επομένως η φάση ισορροπίας είναι η στερεά μέχρι τη θερμοκρασία, $T_{\xi}(P)$, τομής των G_a και G_σ , όπου λαμβάνει χώρα μια αλλαγή φάσης προς την αέρια φάση (εξάχνωση). Για ενδιάμεσες πιέσεις, (β), η φάση ισορροπίας είναι η στερεά μέχρι τη θερμοκρασία τήξεως T_τ , η οποία αντιστοιχεί στο σημείο τομής της G_v με την G_σ και όπου η αλλαγή φάσης είναι προς την υγρή φάση, η οποία είναι η φάση ισορροπίας μέχρι τη θερμοκρασία βρασμού $T_{\beta\rho}(P)$, όπου η αλλαγή είναι προς την αέρια φάση. Η θερμοκρασία T_τ , σε αντίθεση προς τις $T_{\xi}(P)$ και $T_{\beta\rho}(P)$ ελάχιστα εξαρτάται από την πίεση, όσο η τελευταία δεν έχει υπερβολικά υψηλές τιμές. Καθώς η πίεση αυξάνεται προς μία τιμή που ονομάζεται κρίσιμη, $P_{κρ}$, η $T_{\beta\rho}(P)$ φτάνει στη μέγιστη τιμή της: $T_{\beta\rho}(P_{κρ}) \equiv T_{κρ}$. Στην τιμή αυτή η συγχώνευση της G_a με την G_v γίνεται ομαλά και η ποιοτική διάκριση μεταξύ υγρής φάσης και της συμπιεσμένης αέριας παύει να υφίσταται (γ). Για σταθερές τιμές της πίεσης υψηλότερες της $P_{κρ}$ η μετάβαση από την υγρή στην αέρια φάση γίνεται συνεχώς και σταδιακά καθώς η θερμοκρασία αυξάνει από $T \ll T_{κρ}$ σε $T_{κρ} \ll T$.

δημιουργεί μεγάλη μείωση της G_a υπό σταθερή θερμοκρασία. Με άλλα λόγια, για πολύ χαμηλές πιέσεις, η G_a πέφτει αρκετά απότομα και τέμνει την G_σ πριν από το σημείο όπου G_σ και G_v τέμνονται. Αφού η φάση ισορροπίας είναι αυτή που έχει τη μικρότερη G , έπεται ότι για χαμηλές πιέσεις (Σχ. V.1(α)) και καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από το απόλυτο μηδέν η ύλη διατηρείται στη στερεά φάση μέχρι τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην τομή της G_a με την G_σ (θερμοκρασία εξάχνωσης), όπου λαμβάνει χώρα μια αλλαγή φάσης από τη στερεά στην αέρια φάση συνοδευόμενη από ασυνεχή αύξηση της εντροπίας και του όγκου (αλλαγή φάσης πρώτου είδους).

Καθώς η πίεση αυξάνεται, η καμπύλη G_a αυξάνει για κάθε T , ενώ οι καμπύλες G_v και G_σ ελάχιστα επηρεάζονται¹. Άρα το σημείο τομής της G_a με την G_σ μετατοπίζεται προς τα δεξιά (και επομένως η θερμοκρασία εξάχνωσης αυξάνεται) μέχρι μια πίεση, όπου το σημείο τομής της G_a με την G_σ θα συμπέσει με το σημείο τομής των G_v και G_σ . Έχουμε τότε το λεγόμενο **τριπλό σημείο**, στο οποίο η αέρια, η

¹ Για την υγρή και τη στερεά φάση η ισορροπία για εξωτερική πίεση $P = 0$ προϋποθέτει ισότητα της εσωτερικής διασταλτικής με την εσωτερική συμπιεστική πίεση, που η καθεμία τους είναι συνήθως πολλές χιλιάδες ατμόσφαιρες. Επομένως, μια εξωτερική πίεση P ακόμη και μερικών εκατοντάδων ατμοσφαιρών ελάχιστα θα τροποποιήσει τις καμπύλες G_v και G_σ .

υγρή και η στερεά φάση συνυπάρχουν (Π.χ., στο τριπλό σημείο του H_2O , το νερό ταυτόχρονα βράζει και παγώνει). Η χαρακτηριστική αυτή για κάθε είδος ύλης πίεση του τριπλού σημείου συμβολίζεται ως P_{tp} και η αντίστοιχη θερμοκρασία ως T_{tp} .

Για περαιτέρω αύξηση της πίεσης πέραν της P_{tp} η τομή της G_a με την G_σ και την G_v λαμβάνει χώρα για μεγαλύτερες θερμοκρασίες από αυτή που αντιστοιχεί στην τομή της G_v με την G_σ (Σχ. V.1 (β)). Άρα, υπό τέτοιες πιέσεις, η φάση ισορροπίας για την θερμοκρασιακή περιοχή από 0K μέχρι την T_τ (που αντιστοιχεί στο σημείο τομής της G_v με την G_σ) είναι η στερεά. Στη θερμοκρασία T_τ το στερεό τήκεται, δηλαδή λαμβάνει χώρα μια αλλαγή φάσης πρώτου είδους από στερεό σε υγρό. Στην περιοχή $T_\tau < T < T_{\beta\rho}$ (όπου η θερμοκρασία βρασμού $T_{\beta\rho}$ αντιστοιχεί στο σημείο τομής της G_a με την G_v) έχουμε την υγρή φάση, αφού αυτή έχει την χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια του Gibbs. Στη θερμοκρασία $T_{\beta\rho}$ λαμβάνει χώρα μια ακόμη αλλαγή φάσης πρώτου είδους από την υγρή φάση στην αέρια. Πέραν της $T_{\beta\rho}$ η ύλη παραμένει στην αέρια φάση.

Για πολύ μεγάλες πιέσεις, όπου τα άτομα (ή τα μόρια, ή τα ιόντα) στην αέρια φάση αναγκάζονται σχεδόν να ακουμπήσουν με τα γειτονικά τους, όχι μόνο το σημείο τομής της G_a με την G_v μετατοπίζεται προς τα δεξιά (δηλαδή η $T_{\beta\rho}$ αυξάνει) αλλά και η μεταξύ τους γωνία στο σημείο τομής μικραίνει και τελικά για κάποια κρίσιμη τιμή της πίεσης, P_{kp} , η γωνία μηδενίζεται και η καμπύλη G_a συγχωνεύεται ομαλά με την G_v , Σχ. V.1(γ). Η τιμή της $T_{\beta\rho}$ για $P = P_{kp}$ ονομάζεται T_{kp} και είναι η μέγιστη τιμή της. Πέραν της τιμής P_{kp} δεν υπάρχει πια $T_{\beta\rho}$, αφού δεν υπάρχει διάκριση μεταξύ της υγρής και της τόσο συμπιεσμένης αέριας φάσης.

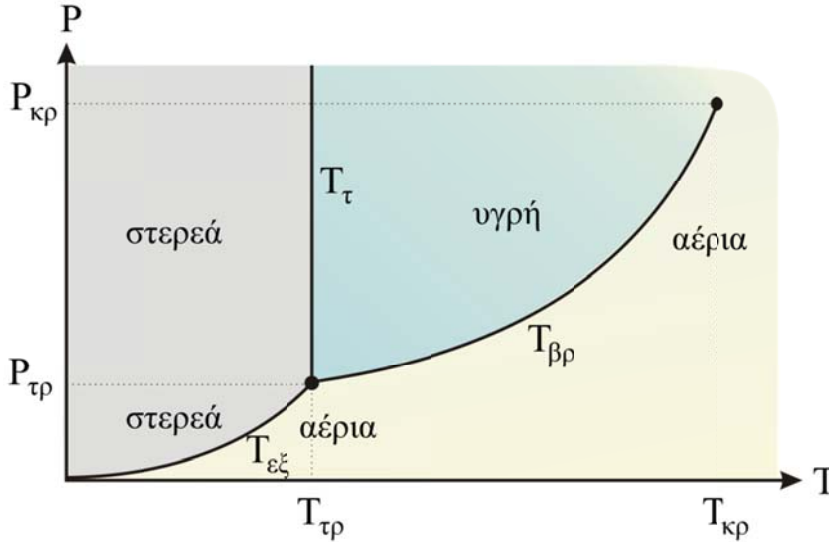
Η προηγούμενη ανάλυση μπορεί να συνοψισθεί στο Σχ. V.2. Στο σχήμα αυτό παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσεων στο επίπεδο T, P , όπου σε κάθε περιοχή μία από τις τρεις φάσεις έχει την κατώτερη G και επομένως είναι η φάση ισορροπίας. Πάνω σε κάθε διαχωριστική γραμμή, δύο από τις τρεις φάσεις έχουν την ίδια G (μικρότερη από αυτήν της τρίτης) και επομένως οι δύο αυτές φάσεις συνυπάρχουν. Στο τριπλό σημείο, κοινό και των τριών γραμμών, συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις.

Σε οποιοδήποτε σημείο P, T της διαχωριστικής γραμμής μεταξύ της φάσης 1 και της φάσης 2 ισχύει

$$G_1(P, T) = G_2(P, T) \quad (V.4)$$

Σ' ένα διπλανό σημείο $P + \delta P, T + \delta T$ της ίδιας διαχωριστικής γραμμής ισχύει προφανώς

$$G_1(P + \delta P, T + \delta T) = G_2(P + \delta P, T + \delta T) \quad (\text{V.5})$$



Σχ. V.2 Σχηματικό διάγραμμα των τριών φάσεων της ύλης στο επίπεδο T, P . Σε κάθε περιοχή του μία εκ των τριών G_s, G_l, G_g έχει την κατώτερη τιμή και επομένως καθορίζει τη φάση ισορροπίας. Στις διαχωριστικές γραμμές συνυπάρχουν δύο φάσεις, που διαφέρουν και ως προς τον όγκο και ως προς την εντροπία. Στο τριπλό σημείο συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις. Στο κρίσιμο σημείο τερματίζεται η $T_{βρ}$. Οι $T_{εξ}$ και $T_{βρ}$ είναι αύξουσες συναρτήσεις της πίεσης. Η $T_τ$ ελάχιστα εξαρτάται από την πίεση και επομένως είναι σχεδόν κατακόρυφη με ελαφρά απόκλιση είτε προς τα αριστερά είτε προς τα δεξιά ανάλογα το υλικό. Για το νερό η απόκλιση είναι προς τα αριστερά ενώ για το CO_2 είναι προς τα δεξιά. Για ατομικά μεταλλικά στερεά η απόκλιση αναμένεται να είναι προς τα δεξιά. Εάν $P \gg P_{κρ}$, η καμπύλη $T_τ$ κάμπτεται σημαντικά προς τα δεξιά. Ποσοτικά αποτελέσματα για την εξάρτηση της πίεσης από τη θερμοκρασία κατά μήκος των διαχωριστικών γραμμών προκύπτουν από τη σχέση Clayperon-Clausius (βλ. κείμενο). Για το νερό $T_{τρ} = 0,0098^\circ C, P_{τρ} = 0,006 \text{ atm}, T_{κρ} = 374^\circ C, P_{κρ} = 217,8 \text{ atm}, P_{κρ} / P_{τρ} = 36000$ και υπό σωστή κλίμακα το τριπλό σημείο θα ήταν σχεδόν πάνω στον άξονα της θερμοκρασίας. Για το CO_2 $T_{τρ} = -56,4^\circ C, P_{τρ} = 5,11 \text{ atm}, T_{κρ} = 31,1^\circ C, P_{κρ} = 73 \text{ atm}$ με $P_{κρ} / P_{τρ} = 14,3$.

Αναπτύσσοντας την (V.5) σε δυνάμεις του δP και δT (μέχρι πρώτου βαθμού) και λαμβάνοντας υπόψη την (V.4) έχουμε

$$(\partial G_1 / \partial P)\delta P + (\partial G_1 / \partial T)\delta T = (\partial G_2 / \partial P)\delta P + (\partial G_2 / \partial T)\delta T$$

ή

$$V_1\delta P - S_1\delta T = V_2\delta P - S_2\delta T$$

ή

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{T \Delta S}{T \Delta V} = \frac{Q_\lambda}{T \Delta V} \quad (\text{V.6})$$

όπου Q_λ είναι η λανθάνουσα θερμότητα για την αλλαγή φάσης από $1 \rightarrow 2$, θεωρώντας ότι $S_2 - S_1 \equiv \Delta S > 0$. Η (V.6) είναι η σχέση Clayperon-Clausius.

Επειδή ο όγκος της στερεάς και της υγρής φάσης της ύλης μένει σχεδόν ανεπηρέαστος από τη μεταβολή της πίεσης, δηλ. $\Delta V \approx 0$, έπεται ότι $dT/dP \approx 0$. Άρα η θερμοκρασία κατά μήκος της διαχωριστικής γραμμής στερεάς/υγρής φάσης παραμένει περίπου η ίδια καθώς η πίεση μεταβάλλεται. Επομένως, η διαχωριστική αυτή γραμμή είναι σχεδόν κατακόρυφη με κλίση ελαφρώς θετική όταν $V_2 > V_1$ και κλίση ελαφρώς αρνητική όταν $V_2 < V_1$ όπως στην περίπτωση νερού/πάγου. Το συμπέρασμα είναι ότι η θερμοκρασία του τριπλού σημείου, π.χ. του H_2O , είναι κατά τι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία τήξης του υπό πίεση μιας ατμόσφαιρας. Πράγματι η θερμοκρασία του τριπλού σημείου του H_2O είναι ίση με $0,01^\circ\text{C} = 273,16\text{K}$

Αξίζει να τονισθεί ότι σε περίπτωση που η φάση 2 είναι αέρια και $P \ll P_{kp}$, τότε $V_2 - V_1 \approx V_2 \approx Nk_B T / P$. Υπό την ίδια προϋπόθεση και για την περίπτωση που η φάση 2 είναι η αέρια, το Q_λ είναι κάπως μικρότερο από την ενέργεια συνοχής της στερεάς φάσης και επομένως μπορεί να ληφθεί προσεγγιστικά ως σταθερό (βλ. το πρόβλημα 3.8, σελ.59).

Σημείωση: Στη στερεά φάση τα άτομα (ή τα μόρια, ή τα ιόντα) περιορίζονται σε μικρές ταλαντώσεις γύρω από καθορισμένες θέσεις στο χώρο. Το κέντρο του καθενός καλύπτει με την κίνησή του έναν όγκο που είναι περίπου $0,05 \times 0,05 \times 0,05 \approx 1/10000$ του όγκου ανά άτομο. Στην υγρή φάση το κάθε άτομο, ή μόριο, ή ιόν κινείται σε όλο το

διαθέσιμο όγκο έχοντας όμως τον περιορισμό λίγο-πολύ σταθερής απόστασης d από τα εκάστοτε διπλανά του (η διακύμανση δd αυτής της απόστασης είναι γύρω στο 5%). Τέλος, στη συνήθη αέρια φάση, το κάθε άτομο όχι μόνο κινείται σε όλο το διαθέσιμο χώρο, αλλά δεν υπόκειται σε κανένα περιορισμό όσον αφορά στην απόσταση από τα εκάστοτε διπλανά του: $\delta d/d \approx 1$. Είναι φανερό από τα παραπάνω ότι ο αριθμός των μικροκαταστάσεων Γ_σ για τη στερεά φάση είναι πολύ μικρότερος από τον αριθμό Γ_ν για την υγρή φάση, που με τη σειρά του είναι πολύ μικρότερος από τον αριθμό Γ_α της αέριας φάσης. Άρα, λόγω της (3.1), σελ. 50, έπεται η διπλή ανισότητα (V.2).

Η διπλή ανισότητα (V.3) για $T=0\text{K}$ έπεται από το γεγονός ότι οι καθορισμένες θέσεις γύρω από τις οποίες ταλαντώνονται τα άτομα (ή τα μόρια, ή τα ιόντα) στη στερεά φάση είναι εκείνες που ελαχιστοποιούν το G για $T=0\text{K}$. Άρα το G_σ είναι μικρότερο και από το G_ν και από G_α για $T=0\text{K}$. Όμως η διαφορά από το G_ν είναι μικρή (γύρω στο 3%) γιατί το G για $T=0\text{K}$ εξαρτάται κυρίως από την απόσταση d μεταξύ γειτονικών ατόμων που είναι περίπου ίδια για τη στερεά και την υγρή φάση (αφού και στις δύο φάσεις τα άτομα περίπου εφάπτονται με τα γειτονικά τους). Αντίθετα, στην αέρια φάση τα άτομα είναι σε σχετικά μεγάλες αποστάσεις από τα γειτονικά τους (εκτός εάν η πίεση P γίνει συγκρίσιμη με την $P_{κρ}$) και έτσι δεν αξιοποιούν επαρκώς την ελκτική δυναμική ενέργεια μεταξύ τους.