

$$\Delta H = \Delta G - T \Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P_2, P_1} = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{P_2, P_1} \quad (5.8.10)$$

Ἐκ ταύτης λαμβάνομεν τὰς ἀντιστοιχοῦς τῶν (8) καὶ (9) ξεσιώσεις:

$$\Delta H = - T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_{P_2, P_1} \quad (5.8.11)$$

$$\Delta H = \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{P_2, P_1} \quad (5.8.12)$$

Αἱ ξεσιώσεις τῆς παραγράφου ταύτης εἶναι γνωσταὶ ὡς ξεσιώσεις *Gibbs - Helmholtz*.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ VI

ΓΕΝΙΚΑΙ ΣΥΝΘΗΚΑΙ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΚΑΙ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑΣ ΚΛΕΙΣΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

§ 6.1. Ἀρχὴ ἔντροπικοῦ μεγίστου

Διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῶν συναρτήσεων ἑσωτερικῆς ἔνεργειας, ἔντροπίας καὶ ἀπολύτου θερμοκρασίας συνεπληρώθησαν αἱ βασικαὶ θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις, αἱ ἀπαραίτητοι διὰ τὴν ἀνάπτυξιν μιᾶς φαινομενολογικῆς μακροσκοπικῆς θεωρίας. Ἡδη προκειμένου περὶ κλειστῶν συστημάτων ἐδείχθη εἰς τὸ προηγούμενον κεφάλαιον μὲ ἀφετηρίαν τὰς ἐξισώσεις :

$$dU = dq - \sum_1^{n-1} X_i dx_i, \quad dq = TdS \quad (6.1.1)$$

ἢ ὑπαρξίς τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων, χαρακτηριστικῶν ἑκάστου συστήματος. Ἐκ τῶν τελευταίων τούτων παρέχεται, κατ' ἀρχὴν, ἡ δυνατότης ὑπολογισμοῦ οἰασδήποτε μακροσκοπικῆς ιδιότητος τῶν συστημάτων, εἰς τὰ ὁποῖα αἱ ἐξισώσεις αὗται ἀναφέρονται. Ἡ χαρακτηριστικὴ δομὴ τῶν ἐξισώσεων τούτων δὲν προκύπτει ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς, ἡ ὁποία ἐν τούτοις ὑποδεικνύει τὸν τρόπον κατασκευῆς τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων ἐκ πειραματικῶν δεδομένων. Οὕτως ἐκ τῶν ἀντιστοίχων διαφορικῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων, ἐν συνδυασμῷ μὲ πειραματικὰ δεδομένα, ὀδηγούμεθα δι' ὀλοκληρώσεως εἰς τὰς θεμελιώδεις ἐξισώσεις. Πρὸς τούτοις αἱ ἐκ τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων προκύπτουσαι ἐξισώσεις γενικῆς ἰσχύος, τινὲς τῶν ὁποίων ἀναγράφονται εἰς τὸ προηγούμενον κεφάλαιον, καθιστοῦν δυνατὴν, ὡς τοῦτο θὰ δειχθῆ πληρέστερον εἰς ἐπόμενα κεφάλαια, τὴν πλέον ἱκανοποιητικὴν ἀξιοποίησιν πειραματικῶν δεδομένων, εἰς τρόπον ὥστε νὰ μειοῦνται εἰς τὸ ἐλάχιστον αἱ ἀπαιτούμεναι πειραματικαὶ πληροφορίαι διὰ τὴν πλήρη μακροσκοπικὴν μελέτην τῶν συστημάτων.

Ὡς προϋπόθεσις πρὸς θεμελίωσιν τῆς θερμοδυναμικῆς θεωρίας ἐτέθη ἡ

ὑπαρξίς ἰσορροπίας. Ὑπενθυμίζομεν ὅτι τόσον ἡ ἔντροπία ὅσον καὶ ἡ θερμοκρασία ὁρίζονται *μόνον* διὰ καταστάσεις ἰσορροπίας. Ὡς ἐκ τούτου ἐν ἓκ τῶν βασικωτέρων προβλημάτων τῆς θερμοδυναμικῆς εἶναι ὁ χαρακτηρισμὸς τῆς καταστάσεως ἰσορροπίας, ὡς καταστάσεως ἰδιαζούσης μεταξὺ τοῦ συνόλου τῶν δυνατῶν καὶ ἐπομένως ἐπιτρεπομένων καταστάσεων, μὴ φυσικῶν ὁμως, (ὡς λεπτομερέστερον τοῦτο ἐξετέθη εἰς τὴν παράγραφον 4.1), καθ' ὃ ἀντιτιθεμένων εἰς τὸν δεύτερον νόμον.

Εἰς τὸ παρὸν κεφάλαιον τὸ πρόβλημα τῆς ἰσορροπίας θὰ διερευνηθῇ ἐπὶ τῇ βάσει τῶν δεδομένων τοῦ δευτέρου νόμου. Πρὸς τοῦτο ὡς ἀφετηρία θὰ χρησιμοποιηθῇ, ἀντὶ τῆς ἰσότητος (1), ἡ ἀνισότης :

$$dS > \frac{dq}{T} \quad (6.1.2)$$

Συμφώνως πρὸς τὴν ἀνισότητα ταύτην, κατὰ μίαν ἀπειροστὴν μὴ ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν συστήματος μεταξὺ καταστάσεων ἰσορροπίας, ἡ αὔξησις dS εἶναι μεγαλυτέρα τοῦ ὑπὸ τοῦ συστήματος ἀπορροφουμένου στοιχειώδους ποσοῦ θερμότητος, διαιρεθέντος διὰ τῆς ἀντιστοίχου θερμοκρασίας. Ἡ ἀνισότης (2), παρὰ τὸν ἀπολύτως γενικὸν χαρακτήρα της, ἀποτελεῖ μᾶλλον ἓκ τῶν ὑστέρων ἔλεγχον μὴ ἀντιστρεπτότητος, παρὰ πρόβλεψιν, δεδομένου ὅτι ἡ ἐφαρμογὴ της προϋποθέτει διεξαγωγὴν τῆς διεργασίας πρὸς μέτρησιν τοῦ ἀπορροφουμένου ποσοῦ θερμότητος.

Ἡ (2) ἀναφερομένη ἐπὶ ἀδιαβατικῶν διεργασιῶν γράφεται :

$$dS > 0, \quad \Delta S > 0 \quad (6.1.3)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἡ ἀνισότης εἶναι βεβαίως ὀλιγώτερον γενική, ὡς ἀναφερομένη εἰς μίαν τάξιν μόνον διεργασιῶν, τῶν ἀδιαβατικῶν, εἶναι ὁμως περισσότερον συγκεκριμένη τῆς (2), δεδομένου ὅτι παρέχει τὴν δυνατότητα προβλέψεως. Οὕτως ἡ γνῶσις τῆς τιμῆς τῆς ἔντροπίας συστήματος εἰς δύο καταστάσεις καθορίζει τὴν δυνατότητα προσεγγίσεως ἢ μὴ τῆς μῖας ἓκ τῆς ἄλλης δι' ἀδιαβατικῆς διεργασίας. Ἐκ δεδομένης ὁμως ἀρχικῆς καταστάσεως προσεγγίζεται ἀδιαβατικῶς ἐν σύνολον καταστάσεων, διαφοροποιουμένων ἐκ τοῦ ἔργου τοῦ παραχθέντος κατὰ τὴν ἀδιαβατικὴν διεργασίαν. Οὕτω δὲν εἶναι δυνατὴ πρόβλεψις τῆς καταστάσεως, ἢ ὁποία θὰ προκύψῃ ἓκ τινος ἀρχικῆς δι' ἀδιαβατικῆς διεργασίας, κειμένη ἐπὶ δεδομένης ἰσοχώρου ἢ γενικώτερον ἰσομετρικῆς ἐπιφανείας. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἀδιαβατικὴ διεργασία δὲν εἶναι μία αὐστηρῶς καθωρισμένη διεργασία (ὡς π.χ. ἡ ἰσόθερμος, ἡ ἰσοεντροπικὴ κλπ.), ἀλλὰ μία γενικὴ κατηγορία διεργασιῶν, χαρακτηριζομένη ἀποκλειστικῶς ἀπὸ μηχανικὰς ἀλληλεπιδράσεις.

Ἡ ἀνισότης (3), ὡς ἰσχύουσα γενικῶς εἰς ἀδιαβατικὰς διεργασίας, ἰσχύει

προφανώς και εις τὴν εἰδικωτέραν περίπτωσιν διεργασιῶν εἰς ἀπομεμονωμένα συστήματα, δεδομένου ὅτι τὰ τελευταῖα ὁρίζονται διὰ τῶν ἐξισώσεων :

$$dq = 0, \quad dw = 0 \quad (6.1.4)$$

Αἱ τελευταῖαι ἐξισώσεις συνεπάγονται τὰς :

$$dU = 0, \quad dx_i = 0 \quad (i = 1, \dots, n - 1) \quad (6.1.5)$$

Ἐπομένως εἰς ἀπομεμονωμένον σύστημα τόσον ἢ τιμὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ὅσον καὶ αἱ τιμαὶ τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων τηροῦνται σταθεραί. Εἰς σύστημα ὅμως ἀπομεμονωμένον τοῦ περιβάλλοντος καὶ εὐρισκόμενον ἤδη ἐν ἰσορροπία διεργασία αὐθόρμητος εἶναι ἀδύνατος, ἐὰν βεβαίως θεωρήσωμεν τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας ὡς μίαν ἰδιάζουσαν καὶ χαρακτηριστικὴν τοῦ συστήματος καὶ ὄχι ὡς μίαν τυχαίαν τοιαύτην. Εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν ὁ δεύτερος νόμος εἶναι μᾶλλον ἀμφίβολον ἐὰν θὰ ὑφίστατο. Μία πρώτη περίπτωσις ὑπάρξεως διεργασίας εἰς ἀπομεμονωμένον σύστημα εἶναι ἡ περίπτωση κατατῆσις ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ τελευταίου, ἐξειλισσετο εἰς τὸ σύστημα διεργασία, ἡ ὁποία συνεχίζεται καὶ μετὰ τὴν ἀπομόνωσιν τούτου. Μετὰ πάροδον ἰκαιοῦ χρόνου ἀπὸ τῆς ἀπομονώσεώς του τὸ σύστημα φέρεται εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως ταύτην ἡ ἀνισότης (3) δὲν ἔχει ἐφαρμογὴν. Ὑπάρχει βεβαίως τελικὴ κατάστασις ἰσορροπίας, δὲν ὑπάρχει ὅμως ἀρχικὴ, ἢ ἔστω ἐνδιάμεσος, ἡ δὲ ἐντροπία δὲν ὁρίζεται διὰ καταστάσεις μὴ ἐν ἰσορροπία. Οὕτως ἀγομεθα εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ ἀρχὴ τῆς ἀξήσεως τῆς ἐντροπίας (§ 4.3) δὲν ἔχει ἐφαρμογὴν εἰς διεργασίας ἐπὶ ἀπομεμονωμένων συστημάτων. Ἐν τούτοις ἡ ἀρχὴ δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ καὶ ἐπὶ τοιούτων συστημάτων, καὶ μάλιστα μὲ πολὺ ἐνδιαφέροντα ἀποτελέσματα, ἐὰν τὰ συστήματα ταῦτα εἶναι σύνθετα, δηλαδὴ περιέχουν ἐσωτερικὰ διαχωρίσματα.

Ἄς θεωρήσωμεν τὸ σύνθετον σύστημα, τὸ ἀπεικονιζόμενον εἰς τὸ σχῆμα (4.1.2). Τοῦτο, ὡς σύνθετον σύστημα $\alpha + \beta$, εἶναι πλήρως ἀπομεμονωμένον. Τὸ ἐσωτερικὸν διαχώρισμα Γ ἀπομονώνει ἀμοιβαίως τὰ ὁμοιογενῆ συστήματα α καὶ β . Ἐστω τυχοῦσα ἀρχικὴ κατάστασις ἰσορροπίας τῶν α καὶ β . Ἡ ἐντροπία τούτων ἔστω S^{α} καὶ S^{β} ἀντιστοίχως, ἡ δὲ ἐντροπία τοῦ συνθέτου συστήματος $\alpha + \beta$, λόγῳ τῆς προσθετικῆς ιδιότητος τῆς ἐντροπίας, $S^{\alpha} + S^{\beta}$.

Ἄς τροποποιήσωμεν μερικῶς τὸ διαχώρισμα Γ , εἰς τρόπον ὥστε τοῦτο νὰ καταστῇ διαθερμικόν, παραμένον ὅμως ἀδιαπέρατον εἰς ὕλην καὶ ἀκίνητον. Θὰ δώσωμεν οὕτω γενικῶς ἀφορμὴν εἰς ἔναρξιν μιᾶς αὐθόρμητου διεργασίας, ἡ ὁποία θὰ ὀδηγήσῃ τὸ σύνθετον σύστημα εἰς μίαν νέαν κατάστασιν ἰσορροπίας, εἰς τὴν ὁποίαν αἱ ἐντροπιαὶ τῶν συστημάτων α , β καὶ τοῦ συν-

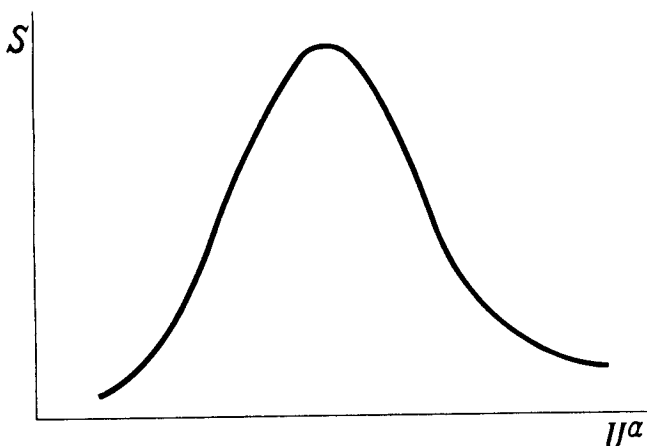
θέτου $\alpha + \beta$ θὰ εἶναι S''^{α} , S''^{β} καὶ S'' ἀντιστοίχως, θὰ ἰσχύη δὲ μεταξὺ τούτων ἡ ἐξίσωσις προσθετικότητας $S'' = S''^{\alpha} + S''^{\beta}$. Δοθέντος ὅτι ἡ διεργασία ἔλαβε χώραν εἰς ἀπομεμονωμένον σύστημα καὶ ἐπομένως καὶ ἀδιαβατικῶς, θὰ ἰσχύσῃ ἡ ἀνισότης (3). Οὕτω δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$S''^{\alpha} + S''^{\beta} = S'' > S'^{\alpha} + S'^{\beta} = S' \quad (6.1.6)$$

Διὰ τὴν διεργασίαν ταύτην, λόγῳ τῆς ἀπομονώσεως τοῦ συστήματος καὶ τῆς σταθερότητος τοῦ διαχωρίσματος, ἰσχύουν αἱ ἐξισώσεις:

$$U^{\alpha} + U^{\beta} = U''^{\alpha} + U''^{\beta}, \quad V, V^{\alpha}, V^{\beta} = \text{σταθ.} \quad (6.1.7)$$

Κατὰ τὴν ἐν λόγῳ διεργασίαν ἔλαβε χώραν ἀνακατανομὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, μεταξὺ τῶν συστημάτων α καὶ β , διὰ μεταφορᾶς ἐνεργείας (θερμότητος) διὰ μέσον τοῦ διαθερμικοῦ διαχωρίσματος. Δυνάμεθα εἰς κατάλληλον διάγραμμα S, U^{α} (σχ. 1) νὰ ἀπεικονίσωμεν τὰς δύο καταστάσεις ἰσορροπίας καὶ οὕτω νὰ ἔχωμεν μίαν ἀτελῆ περιγραφὴν τῆς διεργασίας, δεδομένου ὅτι θὰ σημειοῦνται μόνον ἡ ἀρχικὴ καὶ ἡ τελικὴ κατάστασις αὐτῆς. Ἡ περιγραφὴ τῆς διεργασίας ταύτης δύναται νὰ καταστῇ πληρεστέρα κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον: τὸ διαχώρισμα Γ καθίσταται, προσωρινῶς, διαθερμικόν, πρὶν δὲ ἀποκατασταθῇ ἰσορροπία καθίσταται καὶ πάλιν ἀδιαβατικόν. Οὕτω δύναται



Σχῆμα 6.1.1. Σχηματικὴ παράστασις τῆς συναρτήσεως $S = f(U^{\alpha})$.

νὰ μετρηθῇ, μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας, ἡ ἐντροπία τῶν συστημάτων α καὶ β καὶ ἐπομένως καὶ τοῦ συνθέτου συστήματος. Θὰ διαπιστωθῇ οὕτω μεταβολὴ εἰς τὴν τιμὴν τῆς ἐντροπίας ὡς πρὸς τὴν ἀρχικὴν, θὰ ἰσχύη δὲ ἀνισότης ἀνάλογος τῆς (6). Ἡ προσωρινὴ τροποποίησις τοῦ διαχωρίσματος

τος εις διαθερμικὸν δύναται νὰ συνεχισθῆ κατὰ τὸν ἐκτεθέντα τρόπον, μέχρις οὗ περαιτέρω τροποποιήσις δὲν δίδῃ ἀφορμὴν εἰς αὐθόρμητον διεργασίαν, δηλαδή μέχρις οὗ ἀντὶ τῆς ἀνισότητος (6) ἰσχύσῃ ἢ ἰσότης $\Delta S = 0$. Οὕτως εἰς τὸ διάγραμμα $S = f(U^a)$ θὰ σημειωθοῦν καταστάσεις τοῦ συνθέτου συστήματος, διατεταγμέναι κατ' αὔξουσαν τιμὴν ἔντροπίας αὐτοῦ. Θὰ ἡδυνάμεθα νὰ συμπληρώσωμεν τὸ διάγραμμα, ὥστε νὰ συμπεριληφθοῦν καὶ καταστάσεις πέραν τῆς ὡς ἄνω ἐπιτευχθείσης τελικῆς καταστάσεως, διὰ τοῦ ἀκολουθοῦ μηχανισμοῦ. Μετὰ τὴν συμπλήρωσιν τοῦ ἀνιόντος κλάδου τῆς καμπύλης τοῦ σχήματος (1), τὸ διαχωρίσμα καθίσταται ἀδιαβατικόν. Μὲ τὴν βοήθειαν ἔξωτερικοῦ συστήματος Σ (σχ. 2), ὑποβαλλομένου εἰς ἀντιστρεπτὴν κυκλικὴν διεργασίαν κατὰ Clausius, εἶναι δυνατόν νὰ ἀφαιρεθῆ ἐκ τοῦ συστήματος α ἑνέργεια $\Delta U^a = q_a$ καὶ νὰ προστεθῆ εἰς τὸ σύστημα β ἑνέργεια $\Delta U^b = q_b = q_a + |w|$ ($|w|$ ἀπόλυτος τιμὴ ἔργου). Δεδομένου ὅτι ἡ διεργασία αὕτη εἶναι ἀδιαβατικὴ καὶ ἀντιστρεπτὴ, ἰσχύει:

$$\Delta S^a + \Delta S^b = 0 \quad (6.1.8)$$

Ἡ ἑνέργεια τοῦ συνθέτου συστήματος ηὔξήθη κατὰ τὸ δαπανηθὲν ἔργον w .

Ἐν συνεχείᾳ ἐκ τοῦ συστήματος β ἀφαιρεῖται ἀντιστρεπτῶς θερμότης ἴση πρὸς τὸ ἔργον $|w|$. Οὕτως ἡ κατάστασις αὕτη τοῦ συνθέτου συστήματος κατέστη ἰσοενεργειακὴ πρὸς τὰς μέχρι τοῦδε ἐπιτευχθείσας. Ἡ ἔντροπία ὅμως τοῦ συστήματος β, μετ' ἀφαιρέσιν θερμότητος $q_b - q_a$, ἴσης πρὸς τὸ ἔξωθεν δαπανηθὲν ἔργον $|w|$, ἐμειώθη καὶ ἐπομένως ἀντὶ τῆς (8) ἰσχύει ἡ ἀνισότης:

$$\Delta S^a + \Delta S^b < 0 \quad (6.1.9)$$

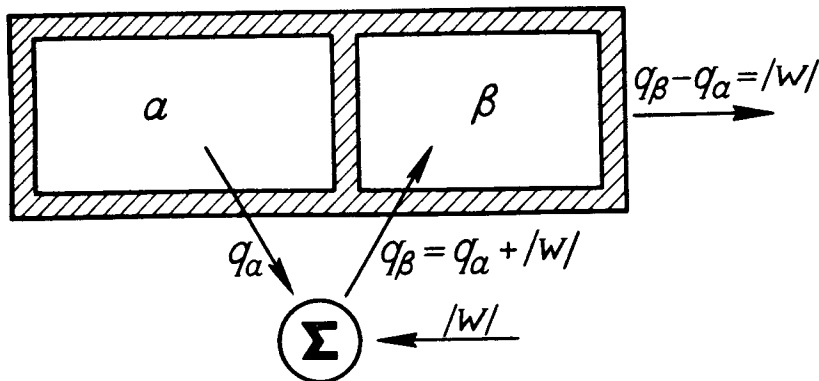
Ἡ τελευταία συνεπάγεται τὴν ἀνισότητα:

$$S''^a + S''^b = S' < S^a + S^b = S' \quad (6.1.10)$$

ὅπου S'' εἶναι ἡ ἔντροπία ἢ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος τὴν ἐπιτευχθείσαν κατὰ τὸν ὡς ἄνω περιγραφέντα τρόπον.

Διὰ τῆς ἐπαναλήψεως τῆς περιγραφείσης διεργασίας εἶναι δυνατόν νὰ ληφθοῦν ἰσοενεργειακαὶ καταστάσεις διατεταγμέναι κατὰ φθίνουσαν τάξιν ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς ἔντροπίας τοῦ συνθέτου συστήματος, τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὴν κατάστασιν ἐκείνην, εἰς τὴν ὁποίαν τροποποιήσις τοῦ διαχωρίσματος εἰς διαθερμικὸν δὲν εἶχεν ἐπίδρασιν. Εἶναι προφανὲς ὅτι αἱ τελευταῖαι αὗται καταστάσεις δὲν ἐπετεύχθησαν δι' αὐθόρμητων διεργασιῶν, ἀλλὰ ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ περιβάλλοντος, δεδομένου ὅτι μηχανικὸν σύστημα προσέφερον ἔργον $|w|$, τὸ ὅποιον τελικῶς ἀπεδόθη ὡς ἰσοδύναμον ποσὸν θερμότητος εἰς τὸ περιβάλλον. Θὰ ἦτο ὅμως δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθῆ τὸ βοηθητικὸν σύστημα Σ διὰ τὴν μεταφορὰν τοῦ συνθέτου συστήματος εἰς μίαν ἰσοενεργειακὴν κατάστασιν ἐπὶ τοῦ κατιόντος κλάδου καὶ ἀκολουθῶς,

διὰ τῆς μεθόδου τῆς περιγραφείσης πρὸς κατασκευὴν τοῦ ἀνιόντος κλάδου, δηλαδὴ διὰ προσωρινῆς ἐκάστοτε τροποποιήσεως τοῦ διαχωρίσματος εἰς δια-



Σχῆμα 6.1.2. Σχηματικὴ πειραματικὴ διάταξις διὰ τὴν συμπλήρωσιν τοῦ κατιόντος κλάδου τοῦ σχήματος (1).

θερμικόν, νὰ ληφθοῦν καταστάσεις, ἀλλὰ τὴν φορὰν αὐτὴν δι' αὐθορμητῶν διεργασιῶν καὶ ἐπομένως διατεταγμέναι κατὰ ἀξίουςαν τάξιν ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς ἔντροπίας τοῦ συνθέτου συστήματος, ἐκ τοῦ ὁποίου προέκυψαν.

Ὡς συμπέρασμα τῶν προαναφερθέντων πειραμάτων προκύπτει ὅτι, ἐὰν εἰς σύνθετον ἀπομεμονωμένον σύστημα τροποποιηθῇ ἡ ιδιότης ἐσωτερικοῦ διαχωρίσματος, οὕτως ὥστε νὰ ἐπιτραπῇ ἡ ἀνακατανομὴ μιᾶς ἐκτακτικῆς ιδιότητος (εἰς τὴν ὡς ἄνω ἐξετασθεῖσαν περίπτωσιν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας) μεταξὺ τῶν ἀπλῶν συστημάτων ἐκ τῶν ὁποίων τοῦτο ἀποτελεῖται, τὸ σύστημα φέρεται εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὴν μεγίστην τιμὴν τῆς ἔντροπίας ἐν συγκρίσει πρὸς ὅλας τὰς δυνατὰς καταστάσεις τοῦ συνθέτου ἀπομεμονωμένου συστήματος, τὰς φυσικῶς μὴ ἐπιτρεπομένας, δυναμένας ὁμως νὰ πραγματοποιηθοῦν μόνον κατὰ τὸν ἐκτεθέντα τρόπον διὰ τῆς παρουσίας τοῦ καταλλήλου διαχωρίσματος.

Τὰ ἀποτελέσματα δύνανται νὰ διερευνηθοῦν πληρέστερον, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων τῶν συστημάτων α καὶ β, ὡς ἀκολούθως : ἔστωσαν αἱ θεμελιώδεις ἐξισώσεις τῶν α καὶ β, $S^a = S^a(U^a, V^a)$ καὶ $S^b = S^b(U^b, V^b)$. Ἡ θεμελιώδης ἐξίσωσις τοῦ συνθέτου συστήματος, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς προσθετικότητος τῆς ἔντροπίας, εἶναι :

$$S = S^a + S^b = S^a(U^a, V^a) + S^b(U^b, V^b) \quad (6.1.11)$$

Δοθέντος ὅτι $U^a + U^b = \text{σταθ.}$, $V^a + V^b = \text{σταθ.}$ (συνθῆκαι ἀπομονώσεως), ἀλλὰ καὶ $V^a = \text{σταθ.}$, $V^b = \text{σταθ.}$, λόγω τῆς σταθερότητος τοῦ διαχωρίσματος, ἡ ἐξίσωσις (11) γράφεται :

$$S = S(U^a) \quad (6.1.12)$$

Ἡ μορφή τῆς ἐξισώσεως ταύτης πρέπει νὰ εἶναι τοιαύτη, ὥστε ἡ θέσις ἰσορροπίας τοῦ συνθέτου συστήματος, μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν τοῦ διαχωρίσματος τοῦ ὀδηγοῦντος εἰς τὴν ἀνακατανομὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, νὰ ἀντιστοιχῆ εἰς ἐκείνην τὴν τιμὴν U^a , ἡ ὁποία μεγιστοποιεῖ τὴν τιμὴν τῆς συναρτήσεως S , δηλαδὴ μεγιστοποιεῖ τὴν ἐντροπίαν τοῦ συνθέτου συστήματος.

Ἐάν, παραλλήλως πρὸς τὴν ἀνακατανομὴν τῆς ἐκτατικῆς ιδιότητος τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, ἐλάμβανε χώραν καὶ ἀνακατανομὴ τοῦ ὄγκου ἢ καὶ γενικώτερον οἰασδῆποτε ἑτέρας ἐκτατικῆς ἀνεξαρτήτου μεταβλητῆς τῶν ὁμοιογενῶν συστημάτων τῶν ἀποτελούντων τὸ σύνθετον σύστημα, δι' ἀντιστοίχου τροποποιήσεως τῶν διαχωρισμάτων (εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὄγκου θὰ ἐτροποποιοῦντο ταῦτα πρὸς κινητά), ἡ ἐξίσωσις τοῦ συνθέτου συστήματος θὰ ἐγράφετο :

$$S = \sum_a^p S^a(U^a, x_1^a, \dots, x_{n-1}^a) \quad (6.1.13)$$

τοῦ ἀθροίσματος λαμβανομένου ἐφ' ὅλων τῶν ὁμοιογενῶν συστημάτων a, \dots, p τοῦ συνθέτου συστήματος. Ἡ ἀπομόνωσις τοῦ συνθέτου συστήματος ἐπιβάλλει τὰς ἀκολούθους συνθήκας :

$$U = \sum_a^p U^a = \text{σταθ.} \quad x_i = \sum_a^p x_i^a = \text{σταθ.} \quad (i=1, \dots, n-1) \quad (6.1.14)$$

τῶν ἀθροισμάτων λαμβανομένων ἐφ' ὅλων τῶν ὁμοιογενῶν περιοχῶν τοῦ συνθέτου συστήματος. Πρόσθετοι συνθήκαι δυνατὸν νὰ ἔχουν ἐπιβληθῆ, λόγῳ μερικῆς μόνον τροποποιήσεως τῶν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ περιγραφέντος πειράματος, ὅπου αἱ πρόσθετοι συνθήκαι ἦσαν $V^a = \text{σταθ.}$, $V^b = \text{σταθ.}$

Ἐὰν ἐκ τοῦ συνόλου τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, τῶν ὑπεισερχομένων εἰς τὴν ἐξίσωσιν (13), ἀφαιρεθῆ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐξισώσεων ὁ ἐκφράζων τὰς ἐπιβεβλημένας συνθήκας, ὁ προκύπτων ἀριθμὸς f παριστᾷ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν ἢ ἐσωτερικῶν παραμέτρων τοῦ συνθέτου συστήματος. Οὕτω, συμβολίζοντες τὰς τελευταίας ταύτας διὰ Ψ_1, \dots, Ψ_f , δυνάμεθα ἀντὶ τῆς (13) νὰ γράψωμεν :

$$S = S(\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_f) \quad (6.1.15)$$

Διὰ τῆς συναρτήσεως ταύτης ἡ θέσις ἰσορροπίας καθορίζεται ὡς ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τιμὰς τῶν μεταβλητῶν Ψ_1, \dots, Ψ_f , διὰ τὰς ὁποίας ἡ τιμὴ τῆς S καθίσταται μεγίστη. Αἱ καταστάσεις αἱ ἀντιστοιχοῦσαι εἰς τυχούσας τιμὰς

τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν Ψ , ἀποτελοῦν τὰς δυνατὰς καταστάσεις συγκρίσεως εἰς τὸ πρόβλημα μεγιστοποιήσεως τῆς ἔντροπίας.

Οὕτως ἡ — ἀσθενεστέρα μᾶλλον — ἀρχὴ ἀξιόσεως τῆς ἔντροπίας εἰς ἀδιαβατικὰς μὴ ἀντιστρεπτὰς διεργασίας ὁδηγεῖ εἰς τὴν ἀκόλουθον ἰσχυροτέραν ἀρχήν :

Ἀρχὴ ἔντροπικοῦ μεγίστου. Ἀπομεμονωμένον σύνθετον σύστημα τείνει, μετὰ τροποποιήσιν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων, πρὸς κατάστασιν ἰσορροπίας, καθοριζομένην ἀπὸ ἐκείνας τὰς τιμὰς τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν αὐτοῦ, τὰς προκυπτούσας ὡς λύσεις ἐνὸς προβλήματος μεγίστου τῆς ἐξισώσεως (15). Αἱ ἐλεύθεραι μεταβληταὶ περιγράφουν δυνατὰς καταστάσεις, ἐπιτυγχανομένας μόνον παρουσίᾳ διαχωρισμάτων.

Ἐπομένως εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας ἰσχύει :

$$dS = 0 \quad (S = \text{μέγιστον}) \quad (6.1.16)$$

ὑπὸ ἐπιβεβλημένης συνθήκας :

$$dU = \sum_a^p dU^a = 0, \quad dx_i = \sum_a^p dx_i^a = 0 \quad (i = 1, \dots, n-1) \quad (6.1.17)$$

αἱ ὁποῖαι εἶναι ἰσοδύναμοι τῶν συνθηκῶν (6.1.14).

§ 6.2. Ἀρχὴ ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου

Εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον τὸ πρόβλημα τῆς ἰσορροπίας διερευνήθη εἰς ἔντροπικὴν ἀπεικόνισιν, δηλαδὴ διὰ χρησιμοποίησεως τῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως (5.2.2). Εἶναι δυνατόν τὸ αὐτὸ πρόβλημα νὰ διερευνηθῇ εἰς ἐνεργειακὴν ἀπεικόνισιν, διὰ χρησιμοποίησεως τῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως (5.1.3), δηλαδὴ τῆς ἐξισώσεως :

$$U = U(S, x_1, \dots, x_{n-1}) \quad (6.2.1)$$

Διὰ σύνθετον σύστημα, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς προσθετικότητος τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, ἡ ἐξίσωσις (1) γράφεται :

$$U = \sum_a^p U^a(S^a, x_1^a, \dots, x_{n-1}^a) \quad (6.2.2)$$

τοῦ ἀθροίσματος λαμβανομένου ἐφ' ὅλων τῶν ὁμοιογενῶν τμημάτων τοῦ συνθέτου συστήματος.

Ἀντὶ τῶν συνθηκῶν πλήρους ἀπομονώσεως τοῦ συνθέτου συστήματος (ἐξισώσεις 6.1.14) θεωρήσωμεν ὡς ἐπιβεβλημένας συνθήκας τὰς ἐκφραζομένας διὰ τῶν ἐξισώσεων :

$$S = \sum_a^p S^a = \text{σταθ.}, \quad x_i = \sum_a^p x_i^a = \text{σταθ.} \quad (i = 1, \dots, n-1) \quad (6.2.3)$$

Πρόσθετοι συνθήκαι δυνατὸν νὰ ἐπιβληθοῦν λόγω μερικῆς μόνον τροποποιήσεως τῶν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων. Οὕτως ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῆς ἐξισώσεως (2) καὶ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἐξισώσεων, τῶν ἐκφραζουσῶν τὰς ἐπιβεβλημένας συνθήκας, προκύπτει ὁ ἀριθμὸς f τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν Ψ_i τοῦ συνθέτου συστήματος. Ἐπομένως, ἀντὶ τῆς ἐξισώσεως (6.1.15), δυνάμεθα νὰ γράψωμεν εἰς ἐνεργειακὴν ἀπεικόνισιν τὴν ἐξίσωσιν :

$$U = U(\Psi_1, \dots, \Psi_f) \quad (6.2.4)$$

Θὰ δείξωμεν ὅτι ἐκ τῆς τελευταίας συναρτήσεως ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας καθορίζεται ὡς ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὰς τιμὰς ἐκεῖνας τῶν μεταβλητῶν Ψ_1, \dots, Ψ_f , αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς ἐλάχιστον τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τοῦ συνθέτου συστήματος καὶ ἐπομένως ὅτι ἰσχύει ἡ ἀκόλουθος ἀρχή :

Ἀρχὴ ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου. *Σύνθετον σύστημα ὑπὸ σταθερὰς τιμᾶς ἔντροπίας καὶ παραμορφωτικῶν συντεταγμένων (συνθήκαι ἐξισώσεων (3)), τείνει, μετὰ τροποποιήσιν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων, πρὸς κατάστασιν ἰσορροπίας, καθοριζομένην ἀπὸ ἐκεῖνας τὰς τιμὰς τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν αὐτοῦ, τὰς προκυπτούσας ὡς λύσεις ἐνὸς προβλήματος ἐλαχίστου τῆς ἐξισώσεως (4). Αἱ ἐλεύθεραι μεταβληταὶ περιγράφουν δυνατὰς καταστάσεις ἐπιτυγχανόμενας μόνον παρουσίᾳ διαχωρισμάτων.*

Ἡ ἰσχὺς τῆς ὡς ἄνω προτάσεως θὰ δειχθῇ ἐκ τῆς ἰσοδυναμίας πρὸς τὴν ἀρχὴν τοῦ ἔντροπικοῦ μεγίστου.

Ἐστω κατάστασις ἰσορροπίας προκύψασα ἐκ συνθέτου ἀπομεμονωμένου συστήματος δι' ἀφαιρέσεως τῶν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων. Διὰ τὴν κατάστασιν αὐτήν ὑπὸ τὰς ἐπιβεβλημένας συνθήκας τῶν ἐξισώσεων (6.1.17) ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις (6.1.16), ἥτοι :

$$dS = 0 \quad (S = \text{μέγιστον}) \quad (6.2.5)$$

Θὰ δείξωμεν ὅτι διὰ τὴν αὐτὴν ὡς ἄνω κατάστασιν ἰσορροπίας ἰσχύει :

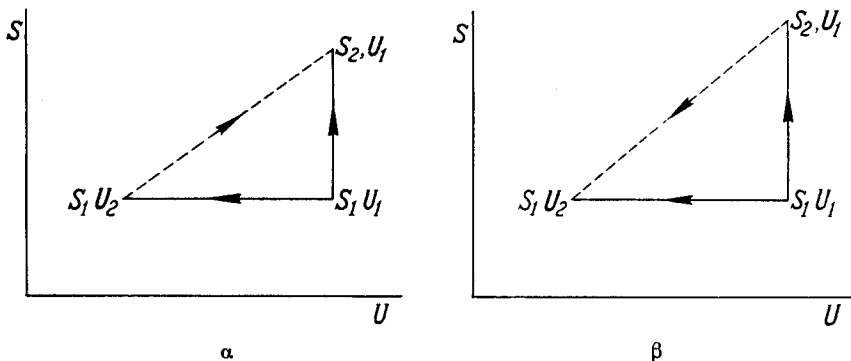
$$dU = 0 \quad (U = \text{ἐλάχιστον}) \quad (6.2.6)$$

μὲ ἐπιβεβλημένας ὁμως συνθήκας τὰς :

$$dS = \sum_a^p dS^a = 0, \quad dx_i = \sum_a^p dx_i^a = 0, \quad (i = 1, \dots, n-1) \quad (6.2.7)$$

δηλαδὴ σταθερότητος τῆς ἔντροπίας καὶ τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων τοῦ συνθέτου συστήματος.

Ἐστω εἰς διάγραμμα S, U κατάστασις περιγραφομένη ἀπὸ τιμὰς S_1, U_1 (σχ. 1 α). Αἱ παραμορφωτικαὶ συντεταγμέναι δὲν ἀναφέρονται, δεδομένου ὅτι αὐταί, εἰς ὅλας τὰς σημειουμένους διεργασίας, παραμένουν σταθεραὶ (δευτέρα ἐξίσωσις τῶν (7)).



Σχῆμα 6.2.1. Διαγράμματα πρὸς ἀπόδειξιν τῆς ἰσοδυναμίας τῶν ἀρχῶν ἐντροπικοῦ μεγίστου καὶ ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου.

Ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ κατάστασις αὕτη ἱκανοποιεῖ τὴν ἀρχὴν ἐντροπικοῦ μεγίστου, ἀντιστοιχεῖ ἐπομένως εἰς τὴν μεγίστην δυνατὴν τιμὴν ἐντροπίας μεταξὺ τῶν ἰσοενεργειακῶν, δὲν ἱκανοποιεῖ ὅμως τὴν ἀρχὴν τοῦ ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει θὰ ὑπάρχῃ ἐτέρα κατάστασις, ἔστω ἡ S_1, U_2 , μὲ μικροτέραν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν, κειμένη ἐπὶ τῆς διὰ τῆς καταστάσεως S_1, U_1 διερχομένης ἰσοεντροπικῆς. Εἶναι δυνατόν νὰ ἀχθῇ τὸ σύστημα εἰς τὴν κατάστασιν ταύτην διὰ περαιτέρω ἀφαιρέσεως ἐνεργείας ἰσοεντροπικῶς. Ἐκ ταύτης, διὰ προσθήκης ποσοῦ θερμότητος ἴσου πρὸς τὴν ἀφαιρεθεῖσαν ἐνέργειαν, τὸ σύστημα δύναται νὰ ἀχθῇ καὶ πάλιν ἐπὶ τῆς ἰσοενεργειακῆς U_1 . Ἡ προσφορὰ ὅμως θερμότητος ἠῦξῃσεν τὴν ἐντροπίαν τοῦ συστήματος καὶ ἐπομένως ἡ νέα κατάστασις εἶναι ἡ S_2, U_1 . Οὕτω διὰ τῶν ὡς ἄνω διεργασιῶν τὸ σύστημα ἤχθη εἰς κατάστασιν ἰσοενεργειακὴν πρὸς τὴν ἀρχικὴν, μεγαλυτέρας ὅμως ἐντροπίας. Ἐπομένως ἐκ τῆς παραδοχῆς ὅτι ἡ ἀρχικὴ κατάστασις S_1, U_1 δὲν ἀνταπεκρίνετο εἰς ἐνεργειακὸν ἐλάχιστον, ἤχθημεν εἰς παραβίασιν τῆς ἀρχῆς τοῦ ἐντροπικοῦ μεγίστου. Ἀντιστρόφως θεωρήσωμεν, εἰς τὸ σχῆμα (1 β), τὴν αὐτὴν κατάστασιν, ἱκανοποιουῖσαν τὴν ἀρχὴν ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου, παραβιάζουσας ὅμως τὴν ἀρχὴν ἐντροπικοῦ μεγίστου. Ἄς δεχθῶμεν δηλαδὴ ὅτι ἐπὶ τῆς ἰσοενεργειακῆς U_1 ὑπάρχει κατάστασις μεγαλυτέρας ἐντροπίας, ἡ S_2, U_1 . Δύναται ἐπομένως τὸ σύστημα, διὰ περαιτέρω ἀξήσεως τῆς ἐντροπίας ἰσοενεργειακῶς, νὰ ἀχθῇ εἰς τὴν κατάστασιν ταύτην. Ἐντεῦθεν τὸ σύστημα, δι' ἀφαιρέσεως θερμότητος καὶ ἐπομένως μειώσεως τῆς ἐντροπίας, φέρεται καὶ πάλιν ἐπὶ τῆς ἰσοεντροπικῆς S_1 . Ἡ

ἀφαιρέσεις ὅμως θερμοτόητος συνεπάγεται μείωσιν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Ἐπομένως ἡ νέα κατάσταση S_1, U_2 δὲν θὰ κείται ἐπὶ τῆς ἰσοενεργειακῆς U_1 , ἀντιστοιχούσης ἐκ παραδοχῆς εἰς ἐνεργειακὸν ἐλάχιστον, ἀλλὰ ἐπὶ τῆς ἰσοενεργειακῆς U_2 , μικροτέρας ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ὑπόθεσις ὅτι ἡ ἀρχὴ τοῦ ἐντροπικοῦ μεγίστου δὲν ἰσχύει, ὀδηγεῖ εἰς παραβίασιν τῆς ἀρχῆς τοῦ ἐνεργειακοῦ ἐλάχιστου. Οὕτως ἐδείχθη ἡ ἰσοδυναμία τῶν δύο ἀρχῶν.

§ 6.3. Ἀρχαὶ ἐλάχιστου εἰς τὰς θεμελιώδεις συναρτήσεις H, F καὶ G

Ὡς ἐδείχθη εἰς τὴν παράγραφον (5.3) αἱ συναρτήσεις H, F καὶ G ἀναφερόμεναι εἰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς $(S, P), (V, T)$ καὶ (P, T) ἀντιστοίχως, εἶναι θεμελιώδεις, ὡς προερχόμεναι ἐκ τῆς θεμελιώδους συναρτήσεως $U(S, V)$ διὰ μετασχηματισμοῦ Legendre. Εἰς τὴν παράγραφον ταύτην θὰ θεωρήσωμεν τὰς τυχὸν ὑπαρχούσας παραμορφωτικὰς συντεταγμένας, πλὴν τοῦ ὄγκου, σταθερὰς καὶ ἐπομένως δὲν θὰ σημειοῦμεν ταύτας εἰς τὰς ἀντιστοίχους ἐξισώσεις. Θὰ δείξωμεν ὅτι αἱ θεμελιώδεις αὗται συναρτήσεις, ἀναφερόμεναι εἰς σύνθετον σύστημα, χαρακτηρίζουν τὴν θέσιν ἰσορροπίας ὡς θέσιν ἐλάχιστου.

Ἀρχὴ ἐλάχιστου συναρτήσεως $H(S, P)$. Ἐστω σύνθετον σύστημα περιβαλλόμενον ἀπὸ ἀδιαβατικὰ τοιχώματα κινητὰ καὶ εὐρισκόμενον εἰς περιβάλλον R , τὸ ὁποῖον ἀσκεῖ ἐπὶ τοῦ συστήματος τούτου σταθερὰν καὶ ὁμοίμορφον πίεσιν P_R . Τὸ περιβάλλον R θεωρεῖται ὡς σύστημα ἀπείρου ὄγκου, οὕτως ὥστε τυχὸν ἀνακατανομὴ τοῦ ὄγκου μεταξὺ τούτου καὶ τοῦ συνθέτου συστήματος δὲν μεταβάλλει αἰσθητῶς τὴν πίεσιν P_R . Πρὸς τούτοις τὰ τοιχώματα τοῦ περιβάλλοντος R θεωροῦνται ἀδιαβατικὰ καὶ ἀμετακίνητα. Οὕτω τὸ σύνθετον σύστημα Σ καὶ τὸ περιβάλλον R ἀποτελοῦν σύστημα $\Sigma + R$, εὐρισκόμενον ἐν τῷ συνόλῳ του ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον. Θεωρήσωμεν ὅτι ἀφαιρεῖται ἐσωτερικὸν διαχώρισμα τοῦ συνθέτου συστήματος Σ , λαμβάνει δὲ χώραν αὐθόρμητος διεργασία, τηρουμένης τῆς ἐντροπίας καὶ τῆς πίεσεως τοῦ συστήματος Σ σταθερᾶς.

Οὕτως αἱ ἐπιβαλλόμεναι ἐπὶ τοῦ $\Sigma + R$ συνθήκαι εἶναι :

$$dS = dS_\Sigma + dS_R = dS_\Sigma = 0, \quad dV = dV_\Sigma + dV_R = 0 \quad (6.3.1)$$

($dS_R = 0$, δεδομένου ὅτι τὸ σύστημα R εἶναι καθαρῶς μηχανικόν).

Βάσει τῆς ἀρχῆς ἐνεργειακοῦ ἐλάχιστου ἡ θέσις, εἰς τὴν ὁποῖαν θὰ ὀδηγηθῇ τὸ σύστημα $\Sigma + R$, χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν :

$$dU = d(U_\Sigma + U_R) = 0 \quad (U = \text{ἐλάχιστον}) \quad (6.3.2)$$

Κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην τὸ περιβάλλον R (ἀποθήκη ὄγκου) μεταβάλλει τὴν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν αὐτοῦ μόνον λόγῳ ἔργου dW_R ἐκτελεσθέντος

ἐπὶ τούτου (τὰ κινητὰ τοιχώματα μεταξὺ συστήματος καὶ περιβάλλοντος εἶναι ἀδιαβατικά). Οὕτως ἔχομεν :

$$dU_R = -P_R dV_R \quad (6.3.3)$$

Λόγω ὅμως τῆς δευτέρας τῶν ἐξισώσεων (1) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$dU_R = P_R dV_\Sigma \quad (6.3.4)$$

Εἰσάγοντες τὴν (4) εἰς τὴν (2) λαμβάνομεν :

$$dU = dU_\Sigma + P_R dV_\Sigma = 0 \quad (6.3.5)$$

Ἐπειδὴ ὅμως $P = P_\Sigma = P_R = \text{σταθ.}$, ἡ (5) γράφεται :

$$dU = dU_\Sigma + d(P_\Sigma V_\Sigma) = d(U_\Sigma + P_\Sigma V_\Sigma) = 0 \quad (6.3.6)$$

Ἀλλὰ $U_\Sigma + P_\Sigma V_\Sigma = H_\Sigma$ καὶ ἐπομένως :

$$dU = dH_\Sigma = 0 \quad (H_\Sigma = \text{ἐλάχιστον, λόγω τῆς (2)}) \quad (6.3.7)$$

Δυνάμεθα ἐπομένως νὰ διατυπώσωμεν τὴν ἀκόλουθον ἀρχὴν :

Ἀρχὴ ἐλαχίστου ἐνθαλπίας. Σύνθετον σύστημα εὐρισκόμενον ὑπὸ σταθερῶν πίεσιν καὶ ἐντροπίαν φέρεται, μετὰ τροποποιήσιν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων, εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας, χαρακτηριζομένην ἀπὸ ἐκείνας τὰς τιμὰς τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν, αἱ ὁποῖαι ἐλαχιστοποιοῦν τὴν τιμὴν τῆς συναρτήσεως τῆς ἐνθαλπίας αὐτοῦ.

Ἀρχὴ ἐλαχίστου συναρτήσεως $F(V, T)$. Τὸ σύνθετον σύστημα Σ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, περιβαλλόμενον ὑπὸ σταθερῶν διαθερμικῶν τοιχωμάτων, εὐρίσκεται ἐντὸς ἀποθήκης θερμότητος R θερμοκρασίας T_R . Δεδομένου ὅτι ἡ ἀποθήκη θερμότητος περιβάλλεται ἐπίσης ἀπὸ ἀμετακίνητα τοιχώματα, ἔχομεν ὡς ἐπιβεβλημένας συνθήκας διὰ τὸ σύστημα $\Sigma + R$ τὰς ἐξισώσεις :

$$dS = dS_\Sigma + dS_R = 0, \quad dV = 0 \quad (dV_\Sigma = 0, dV_R = 0) \quad (6.3.8)$$

Ἐφαρμόζοντες τὴν ἀρχὴν ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν τῆς καταστάσεως ἰσορροπίας, μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων εἰς τὸ σύνθετον σύστημα $\Sigma + R$, ἔχομεν :

$$dU = dU_\Sigma + dU_R = 0 \quad (U = \text{ἐλάχιστον}) \quad (6.3.9)$$

$$\text{Ἀλλὰ} \quad dU_R = dq_R = T_R dS_R \quad (6.3.10)$$

δεδομένου ὅτι ἐξ ὀρισμοῦ ἢ ἀποθήκη θερμότητος δύναται μόνον θερμότητα νὰ ἀνταλλάξῃ καὶ μάλιστα ἀντιστρεπτῶς.

Ἐκ τῆς συνθήκης (8) ἔχομεν $dS_R = -dS_\Sigma$ καὶ οὕτως ἢ (9) γράφεται :

$$dU = dU_\Sigma - T_R dS_\Sigma = 0 \quad (6.3.11)$$

καὶ ἐπειδὴ $T_R = T_\Sigma = \text{σταθ.}$, ἢ (11) λαμβάνει τὴν μορφήν :

$$dU = dU_\Sigma - d(T_\Sigma S_\Sigma) = d(U_\Sigma - T_\Sigma S_\Sigma) \quad (6.3.12)$$

Ἄλλὰ $U_\Sigma - T_\Sigma S_\Sigma = F_\Sigma$ καὶ ἐπομένως ἔχομεν :

$$dU = dF_\Sigma = 0 \quad (F_\Sigma = \text{ἐλάχιστον, λόγω τῆς (9)}) \quad (6.3.13)$$

Οὕτω διατυπῶνται ἡ ἀκόλουθος ἀρχή :

Ἀρχὴ ἐλαχίστου ἐλευθέρου ἐνεργείας. Σύνθετον σύστημα εὐρισκόμενον ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον καὶ θερμοκρασίαν φέρεται, μετὰ τροποποιήσιν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων, εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας, χαρακτηριζομένην ἀπὸ ἐκείνας τὰς τιμὰς ἐλευθέρων μεταβλητῶν, αἱ ὁποῖαι ἐλαχιστοποιοῦν τὴν τιμὴν τῆς συναρτήσεως τῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας αὐτοῦ.

Ἀρχὴ ἐλαχίστου συναρτήσεως $G(P, T)$. Ἡ τελευταία αὕτη περίπτωση ἀποτελεῖ συνδυασμὸν τῶν δύο προηγουμένων. Τὸ σύνθετον σύστημα Σ περιβάλλεται ἀπὸ κινητὰ καὶ διαθερμικὰ τοιχώματα, εὐρίσκεται δὲ ἐν ἐπαφῇ πρὸς ἀποθήκην ὄγκου R_1 καὶ ἀποθήκην θερμότητος R_2 , αἱ ὁποῖαι ἐξασφαλίζουν εἰς αὐτὸ σταθερότητα πίεσεως P_{R_1} καὶ θερμοκρασίας T_{R_2} .

Αἱ ἐπιβεβλημέναι συνθήκαι εἰς τὸ σύστημα $\Sigma + R_1 + R_2$ εἶναι :

$$dS = dS_\Sigma + dS_{R_2} = 0 \quad (dS_{R_1} = 0, R_1 \text{ μηχανικὸν σύστημα}) \quad (6.3.14)$$

$$dV = dV_\Sigma + dV_{R_1} = 0, \quad dV_{R_2} = 0 \quad (6.3.15)$$

Ἐκ τῆς ἀρχῆς ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου διὰ τὸ σύστημα $\Sigma + R_1 + R_2$ ἔχομεν :

$$dU = dU_\Sigma + dU_{R_1} + dU_{R_2} = 0 \quad (U = \text{ἐλάχιστον}) \quad (6.3.16)$$

Ἄλλὰ ἐκ τῶν (3) καὶ (10) ἔχομεν :

$$dU_{R_1} = -P_{R_1} dV_{R_1} \quad \text{καὶ} \quad dU_{R_2} = T_{R_2} dS_{R_2}.$$

Δεδομένου δὲ ὅτι $P_{R_1} = P_\Sigma$ καὶ $T_{R_2} = T_\Sigma$, αἱ τελευταῖαι ἐξισώσεις γράφονται :

$$dU_{R_1} = -P_{\Sigma} dV_{R_1}, \quad dU_{R_2} = T_{\Sigma} dS_{R_2}, \quad (6.3.17)$$

Εἰσαγωγή τῶν (17) εἰς τὴν (16), λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν (14) καὶ (15), δίδει :

$$dU = dU_{\Sigma} + P_{\Sigma} dV_{\Sigma} - T_{\Sigma} dS_{\Sigma} = 0 \quad (6.3.18)$$

Ἡ σταθερότης τῶν P_{Σ} καὶ T_{Σ} ἐπιτρέπει νὰ γράψωμεν τὴν (18) ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$dU = dU_{\Sigma} + d(P_{\Sigma} V_{\Sigma}) - d(T_{\Sigma} S_{\Sigma}) = d(U_{\Sigma} + P_{\Sigma} V_{\Sigma} - T_{\Sigma} S_{\Sigma}) = 0 \quad (6.3.19)$$

Ἄλλὰ $U_{\Sigma} + P_{\Sigma} V_{\Sigma} - T_{\Sigma} S_{\Sigma} = G_{\Sigma}$ καὶ ἐπομένως :

$$dU = dG_{\Sigma} = 0 \quad (G_{\Sigma} = \text{ἐλάχιστον, λόγω τῆς (16)}) \quad (6.3.20)$$

Δυνάμεθα ἐπομένως νὰ διατυπώσωμεν τὴν ἀρχὴν :

Ἀρχὴ ἐλαχίστου ἐλευθέρου ἐνθαλπίας. Σύνθετον σύστημα εὐρισκόμενον ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν φέρεται, μετὰ τροποποιήσιν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων, εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας, χαρακτηριζομένην ἀπὸ ἐκείνας τὰς τιμὰς ἐλευθέρων μεταβλητῶν, αἱ ὁποῖαι ἐλαχιστοποιοῦν τὴν τιμὴν τῆς συναρτήσεως τῆς ἐλευθέρου ἐνθαλπίας αὐτοῦ.

Ὡς προκύπτει ἐκ τῶν ἐξιώσεων (7), (13) καὶ (20), ἡ ἐλαχιστοποίησις τῶν συναρτήσεων H, F καὶ G ἀποτελεῖ ἀπλῶς μίαν ἄλλην ἔκφρασιν τῆς ἐλαχιστοποίησεως τῆς συναρτήσεως U, ἀναφερομένης ὁμως εἰς τὸ σύστημα τὸ περιλαμβάνον τὸ σύνθετον σύστημα καὶ τὰς ἀντιστοίχους ἀποθήκας. Μὲ ἄλλας λέξεις, ἡ μεταβολὴ εἰς τὰς συναρτήσεις H, F καὶ G τοῦ συνθέτου συστήματος ἰσοῦται μὲ τὴν μεταβολὴν εἰς τὴν συνάρτησιν U τοῦ συνθέτου συστήματος ὁμοῦ μετὰ τῶν ἀποθηκῶν. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἡ θέσις ἰσορροπίας τοῦ ὑπερσυστήματος $\Sigma + R_1 + R_2$, ὑπὸ ἐπιβεβλημένης συνθήκας σταθερότητος τῆς ἐντροπίας καὶ τοῦ ὄγκου αὐτοῦ, δύναται νὰ ἐκφρασθῇ ὡς θέσις ἐλαχίστου τῶν συναρτήσεων H, F καὶ G, ἀναφερομένων ὁμως εἰς τὸ σύνθετον μόνον σύστημα καὶ ὑπὸ ἐπιβεβλημένης συνθήκας σταθερότητος τῶν (P, S), (V, T) καὶ (P, T) ἀντιστοίχως. Ἰδιαιτέρως πρακτικῆς σημασίας εἶναι αἱ δύο τελευταῖαι ἀρχαί, ὡς ἀναφερόμεναι εἰς τὰς μᾶλλον εὐχρηστους ἐπιβεβλημένας συνθήκας, δηλ. σταθερότητος τῶν (V, T) καὶ (P, T) ἀντιστοίχως.

Τὰς ἀκολουθούσας παρατηρήσεις δὲν θεωροῦμεν ὡς πλεοναζούσας :

α) Ἡ κατάσταση ἰσορροπίας ἑνὸς συστήματος χαρακτηρίζεται πλήρως ἀπὸ τὰς τιμὰς τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν αὐτοῦ. Εἶναι ἐπομένως πλεονασμὸς ἢ προσθήκη στοιχείων ἀναφερομένων εἰς τὴν φύσιν τῶν τοιχωμά-

των. Οὕτω σύστημα ἀπομεμονωμένον εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας, εἰσαγόμενον εἰς θερμοστάτην θερμοκρασίας ἴσης πρὸς τὴν τιμὴν τῆς θερμοκρασίας τοῦ συστήματος, δύναται νὰ ὑποστῇ τροποποιήσιν τῶν τοιχωμάτων του εἰς διαθερμικά, χωρὶς μεταβολὴν εἰς τὴν κατάστασίν του, καὶ ἀντιστρόφως. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὴν μετατροπὴν τῶν τοιχωμάτων του εἰς κινητά, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι θὰ εὐρεθῇ εἰς περιβάλλον ἀσκούν πίεσιν ἴσην πρὸς τὴν πίεσιν τὴν χαρακτηρίζουσαν τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας αὐτοῦ κ.ο.κ.

β) Ἡ φύσις τῶν τοιχωμάτων ἔχει βεβαίως σημασίαν καὶ πρέπει νὰ ἀναφέρεται εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ σύστημα ὑφίσταται διεργασίαν.

γ) Εἰς σύστημα εὐρισκόμενον ἐν ἰσορροπία ἰσχύουν διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν ταύτης ὅλαι αἱ διατυπωθεῖσαι ἀρχαί. Οὕτω δύναται ἡ κατάστασις ἰσορροπίας νὰ χαρακτηρισθῇ ὡς μέγιστον ἐντροπίας, θεωρουμένη ὡς ἐπιτευχθεῖσα ἰσοενεργειακῶς καὶ ἰσομετρικῶς, δηλαδὴ ὑπὸ σταθερότητα τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων, ἐκ καταστάσεως μικροτέρας ἐντροπίας. Ἐπίσης ὡς ἐπιτευχθεῖσα ἰσοεντροπικῶς (μὲ τιμὴν ἐντροπίας τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας) καὶ ἰσομετρικῶς ἀπὸ προηγουμένην κατάστασιν μεγαλυτέρας ἐνεργείας. Εἴτε ἀκόμη ἰσοχώρας καὶ ἰσοθέρμους, ἀπὸ κατάστασιν μεγαλυτέρας ἐλευθέρως ἐνεργείας, ἢ τέλος ἰσοβαρῶς καὶ ἰσοθέρμους ἀπὸ κατάστασιν μεγαλυτέρας ἐλευθέρως ἐνθαλπίας. Αἱ διάφοροι διεργασίαι, διὰ τῶν ὁποίων ἤχθη τὸ σύστημα εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας, ἀφοροῦν ἀπλῶς διαφόρους μεθόδους διὰ τῶν ὁποίων δυνατὸν νὰ ἐπιτεύχθη δεδομένη κατάστασις ἰσορροπίας. Ἐκ μόνου τοῦ γεγονότος, ὅτι τὸ σύστημα εὐρίσκεται εἰς δεδομένην κατάστασιν ἰσορροπίας, δὲν ὑφίσταται τρόπος διαγνώσεως τῆς διεργασίας διὰ τῆς ὁποίας προέκυψεν αὕτη. Βεβαίως καταστάσεις ἰσορροπίας ἐπιτευχθεῖσαι ἐκ συνθέτου συστήματος κατὰ τὰς προαναφερθείσας μεθόδους γενικῶς διαφέρουν μεταξύ των.

Ἴσως αἱ ὡς ἄνω παρατηρήσεις καθίστανται σαφέστεραι ἀπὸ τὸ ἀκόλουθον γεωμετρικὸν ἀνάλογον: ὁ κύκλος δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς τὸ ἐπίπεδον γεωμετρικὸν σχῆμα μὲ τὴν μεγαλυτέραν ἐπιφάνειαν μεταξύ ἐπιπέδων σχημάτων τῆς αὐτῆς περιμέτρου. Ἐπίσης δύναται νὰ χαρακτηρισθῇ ὡς τὸ σχῆμα μὲ τὴν μικροτέραν περίμετρον μεταξύ ἐπιπέδων σχημάτων τῆς αὐτῆς ἐπιφανείας. Οἱ δύο ὡς ἄνω χαρακτηρισμοὶ ἀφοροῦν εἰς δύο μεθόδους κατασκευῆς τοῦ κύκλου. Ἐκάστη τῶν μεθόδων ὀδηγεῖ βεβαίως εἰς τὴν κατασκευὴν διαφόρου κύκλου. Ἐφ' ὅσον ὅμως εὐρισκόμεθα πρὸ δεδομένου κύκλου, οὐδὲν στοιχεῖον ἔχομεν πρὸς διάγνωσιν τῆς διὰ τὴν κατασκευὴν του χρησιμοποιηθείσης μεθόδου. Δυνάμεθα ἐπομένως νὰ θεωρήσωμεν τὸν κύκλον εἴτε ὡς προκύψαντα ἐκ σχημάτων τῆς αὐτῆς περιμέτρου μὲ τὸν δεδομένον κύκλον, ἀλλὰ μικροτέρου ἐμβαδοῦ, δι' αὐξήσεως τοῦ ἐμβαδοῦ, μέχρις οὗ καταστῇ τοῦτο μέγιστον, εἴτε ὡς προκύψαντα ἐκ σχημάτων τοῦ αὐτοῦ πρὸς τὸν δοθέντα κύκλον ἐμβαδοῦ διὰ μειώσεως τῆς περιμέτρου μέχρι τῆς εἰς αὐτὸν ἀντιστοι-