χούσης τιμῆς. Κατόπιν τούτου διὰ τὸν δεδομένον κύκλον ἰσχύουν ἀμφότεροι οἱ ὡς ἄνω χαρακτηρισμοὶ (ἐλάχιστον καὶ μέγιστον).

§ 6.4. Συνθήκη θερμικῆς ἰσορροπίας

Ὡς ἀποτέλεσμα τῶν γενικῶν συνθηκῶν ἰσορροπίας (μέγιστον ἢ ἐλάχιστον τῶν ἀντιστοίχων θεμελιωδῶν συναρτήσεων εἰς σύστημα ἐν ἰσορροπίᾳ) αἱ ἐντατικαὶ μεταβληταί, αἱ προκύπτουσαι ὡς μερικαὶ παράγωγοι τῆς θεμελιώδους συναρτήσεως U ὡς πρὸς τὰς ἀντιστοίχους ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς, πρέπει νὰ ἔχουν τὴν αὐτὴν τιμὴν καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τοῦ συστήματος. Εἰς τὴν παράγραφον ταύτην θὰ δειχθῇ τοῦτο ὡς πρὸς τὴν ἐντατικὴν μεταβλητὴν $T = \dfrac{\partial U}{\partial S}$.

Ἔστω πρὸς τοῦτο σύνθετον ἀπομεμονωμένον σύστημα διαχωριζόμενον εἰς δύο ὁμοιογενῆ τμήματα α καὶ β διὰ σταθεροῦ, ἀδιαπεράτου καὶ ἀδιαβατικοῦ τοιχώματος. Τὸ τελευταῖον τροποποιεῖται εἰς διαθερμικὸν καὶ τὸ σύστημα ἀφίεται νὰ ἀχθῇ εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας. Ἐπιβεβλημέναι συνθῆκαι, ἐκ τῶν ἐξισώσεων (6.1.17), εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην εἶναι αἱ:

$$dU^\alpha + dU^\beta = 0, \quad dV = dV^\alpha = dV^\beta = 0 \tag{6.4.1}$$

Ἡ συνθήκη ἰσορροπίας (ἐξίσωσις 6.1.16) εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην γράφεται:

$$dS = dS^\alpha + dS^\beta = 0 \tag{6.4.2}$$

Ἡ S^α εἶναι μόνον συνάρτησις τῆς U^α καὶ ἡ S^β μόνον τῆς U^β (οἱ V^α καὶ V^β τηροῦνται σταθεροί). Ἑπομένως ἡ (6.4.2) γράφεται:

$$\frac{\partial S^\alpha}{\partial U^\alpha} dU^\alpha + \frac{\partial S^\beta}{\partial U^\beta} dU^\beta = 0 \tag{6.4.3}$$

Ἀλλὰ $\dfrac{\partial S^\alpha}{\partial U^\alpha} = \dfrac{1}{T^\alpha}$, $\dfrac{\partial S^\beta}{\partial U^\beta} = \dfrac{1}{T^\beta}$ καὶ $dU^\beta = -dU^\alpha$ (ἐκ τῆς 1). Ἑπομένως:

$$\left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta}\right) dU^\alpha = 0 \tag{6.4.4}$$

Διὰ νὰ ἰσχύῃ ἡ (4) γενικῶς, δηλαδὴ δι' οἱασδήποτε τιμὰς τῆς ἀνεξαρτήτου μεταβλητῆς dU^α, πρέπει:

$$\frac{1}{T^\alpha} = \frac{1}{T^\beta} \quad \text{ἢ} \quad T^\alpha = T^\beta \tag{6.4.5}$$

Ἡ (5) ἀποτελεῖ τὴν ***συνθήκην θερμικῆς ἰσορροπίας.***

Ἐὰν τὸ σύστημα δὲν εὑρίσκεται ἀκριβῶς εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας, ἐγγύτατα ὅμως ταύτης, θὰ ἰσχύῃ ἀντὶ τῆς (2) ἡ :

$$\Delta S > 0 \tag{6.4.6}$$

Ἀναπτύσσοντες τὴν ΔS εἰς σειρὰν κατὰ Taylor καὶ ἀπορρίπτοντες τοὺς ὑπολοίπους πέραν τοῦ πρώτου ὅρους ἔχομεν, ἀντὶ τῆς (4), ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν (6):

$$\Delta S \simeq \left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}}\right)\delta U^{\alpha} > 0 \tag{6.4.7}$$

Ἑπομένως ἰσχύει ὅτι :

$$\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} > 0, \quad \delta U^{\alpha} > 0 \quad \text{ἢ} \quad \frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} < 0, \quad \delta U^{\alpha} < 0.$$

Ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι $\delta U^{\alpha} > 0$, δηλαδὴ ὅτι ἐνέργεια μεταφέρεται ἐκ τοῦ β εἰς τὸ α, ἔχομεν $\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} > 0$ καὶ ἑπομένως $T^{\beta} > T^{\alpha}$. Οὕτως ἐνέργεια (θερμότης) μεταφέρεται ἐκ τῆς περιοχῆς μεγαλυτέρας θερμοκρασίας εἰς περιοχὴν μικροτέρας θερμοκρασίας.

Ἡ γενίκευσις τῆς συνθήκης θερμικῆς ἰσορροπίας (5) εἰς σύνθετον σύστημα, διαχωριζόμενον εἰς p τμήματα, δίδεται ὡς ἀκολούθως. Αἱ ἐξισώσεις (1) καὶ (2) γράφονται :

$$\sum_{\alpha}^{p} dU^{\gamma} = 0, \quad \sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} = 0 \tag{6.4.8}$$

Χρησιμοποιοῦντες τὴν μέθοδον τῶν ἀπροσδιορίστων πολλαπλασιαστῶν τοῦ Lagrange, δηλαδὴ πολλαπλασιάζοντες τὴν πρώτην τῶν ἐξισώσεων ἐπὶ τὸν παράγοντα λ καὶ ἀφαιροῦντες τὴν προκύπτουσαν ἐκ τῆς δευτέρας, ἔχομεν :

$$\sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} - \lambda \sum_{\alpha}^{p} dU^{\gamma} = 0 \tag{6.4.9}$$

Δεδομένου δὲ ὅτι $\sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} = \sum_{\alpha}^{p} \frac{\partial S^{\gamma}}{\partial U^{\gamma}} dU^{\gamma}$ ἡ (9) γράφεται :

$$\sum_{\alpha}^{p} \left(\frac{\partial S^{\gamma}}{\partial U^{\gamma}} - \lambda\right) dU^{\gamma} = 0 \tag{6.4.10}$$

Ἂν ἡ τιμὴ τοῦ λ ἐπιλεγῇ τοιαύτη, ὥστε εἷς τῶν συντελεστῶν εἰς τὴν (10) νὰ μηδενίζεται, καὶ δεδομένου ὅτι αἱ ὑπόλοιποι μεταβληταὶ εἶναι ἀνεξάρτητοι, διὰ νὰ ἰσχύῃ γενικῶς ἡ ἐξίσωσις (10) πρέπει :

$$\frac{\partial S^\gamma}{\partial U^\gamma} = \lambda \quad (\gamma = \alpha, \ldots, p) \tag{6.4.11}$$

ἢ ἄλλως:
$$\lambda = \frac{1}{T^\alpha} = \frac{1}{T^\beta} = \ldots = \frac{1}{T^p} = \frac{1}{T}$$

$$\text{ἢ} \qquad T^\alpha = T^\beta = \ldots = T^p = T \tag{6.4.12}$$

Ἡ (12) ἐκφράζει τὴν συνθήκην θερμικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν p ὁμοιογενῶν περιοχῶν συνθέτου συστήματος.

§ 6.5. Συνθήκη μηχανικῆς ἰσορροπίας

Εἰς τὸ προηγούμενον σύστημα ἐκ p ὁμοιογενῶν περιοχῶν θὰ τροποποιήσωμεν τὰ διαχωρίσματα εἰς διαθερμικὰ καὶ κινητά. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἐπιβεβλημέναι συνθῆκαι εἶναι αἱ:

$$\sum_\alpha^p dU^\gamma = 0, \quad \sum_\alpha^p dV^\gamma = 0 \tag{6.5.1}$$

συνθήκη δὲ ἰσορροπίας ἡ:

$$\sum_\alpha^p dS^\gamma = 0 \tag{6.5.2}$$

Πολλαπλασιάζοντες τὴν πρώτην τῶν (1) ἐπὶ τὸν πολλαπλασιαστὴν λ_1, τὴν δὲ δευτέραν ἐπὶ τὸν λ_2 καὶ ἀφαιροῦντες τὰς προκυπτούσας ἐξισώσεις ἐκ τῆς (2) ἔχομεν:

$$\sum_\alpha^p dS^\gamma - \lambda_1 \sum_\alpha^p dU^\gamma - \lambda_2 \sum_\alpha^p dV^\gamma = 0 \tag{6.5.3}$$

Ἀλλὰ δοθέντος ὅτι ἡ S^γ εἶναι εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν συνάρτησις δύο μεταβλητῶν, τῶν U^γ καὶ V^γ, ἡ (2) γράφεται:

$$\sum_\alpha^p \frac{\partial S^\gamma}{\partial U^\gamma} dU^\gamma + \sum_\alpha^p \frac{\partial S^\gamma}{\partial V^\gamma} dV^\gamma = 0 \tag{6.5.4}$$

καὶ ἑπομένως ἡ (3) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\sum_\alpha^p \left(\frac{\partial S^\gamma}{\partial U^\gamma} - \lambda_1\right) dU^\gamma + \sum_\alpha^p \left(\frac{\partial S^\gamma}{\partial V^\gamma} - \lambda_2\right) dV^\gamma = 0 \tag{6.5.5}$$

Ἂν τὰς τιμὰς τῶν λ_1 καὶ λ_2 ἐκλέξωμεν τοιαύτας, ὥστε εἰς ἕκαστον ἄθροισμα νὰ μηδενισθῇ εἷς ἐκ τῶν συντελεστῶν τῶν προσθετέων τοῦ ἀθροίσματος, καὶ λάβωμεν ὑπ᾽ ὄψιν ὅτι αἱ παραμένουσαι μεταβληταὶ dU^γ καὶ dV^γ εἰς ἕκαστον ἄθροισμα εἶναι ἀνεξάρτητοι, διὰ νὰ ἰσχύῃ γενικῶς ἡ (5) πρέπει :

$$\frac{\partial S^\gamma}{\partial U^\gamma} = \lambda_1 \; (\gamma = \alpha, \ldots, p) \tag{6.5.6}$$

$$\frac{\partial S^\gamma}{\partial V^\gamma} = \lambda_2 \; (\gamma = \alpha, \ldots, p) \tag{6.5.7}$$

Ἀλλὰ $\dfrac{\partial S^\gamma}{\partial U^\gamma} = \dfrac{1}{T^\gamma}, \quad \dfrac{\partial S^\gamma}{\partial V^\gamma} = \dfrac{P^\gamma}{T^\gamma}$ (ἐξισώσεις 5.2.4 - 5)

Οὕτω

$$\lambda_1 = \frac{1}{T^\alpha} = \frac{1}{T^\beta} = \ldots = \frac{1}{T^p} = \frac{1}{T} \tag{6.5.8}$$

καὶ

$$\lambda_2 = \frac{P^\alpha}{T^\alpha} = \frac{P^\beta}{T^\beta} = \ldots = \frac{P^p}{T^p} = \frac{P}{T} \tag{6.5.9}$$

ἄρα

$$P^\alpha = P^\beta = \ldots = P^p = P \tag{6.5.10}$$

Ἐκ τῆς (8) προκύπτει καὶ πάλιν ἡ συνθήκη θερμικῆς ἰσορροπίας ἐκ δὲ τῆς (9) ἡ *συνθήκη μηχανικῆς ἰσορροπίας*, δηλαδὴ τῆς ἰσότητος τῶν πιέσεων καθ᾽ ὅλην τὴν ἔκτασιν τοῦ συνθέτου συστήματος.

Ἴσως γεννηθῇ τὸ ἐρώτημα, διατί πρὸς ἀπόδειξιν τῆς συνθήκης μηχανικῆς ἰσορροπίας δὲν ἐχρησιμοποιήθη ἡ ἁπλουστέρα μέθοδος, ἡ ἀκολουθηθεῖσα εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς θερμικῆς ἰσορροπίας, δηλαδὴ τὰ ἐσωτερικὰ διαχωρίσματα νὰ καταστοῦν κινητά, ἀλλὰ νὰ διατηρηθοῦν ἀδιαβατικά. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην τὸ πρόβλημα μηχανικῆς ἰσορροπίας δὲν θὰ εἶχε μοναδικὴν λύσιν. Πρὸς πληρεστέραν κατανόησιν τῶν δυσκολιῶν, ἔστω κύλινδρος ἐξ ἀδιαβατικῶν τοιχωμάτων διαχωριζόμενος διὰ κινητοῦ καὶ ἀδιαβατικοῦ ἐμβόλου εἰς δύο τμήματα, εἰς ἕκαστον τῶν ὁποίων ὑπάρχουν δύο ρευστὰ (π. χ. ἀέρια). Ἀρχικῶς τὸ ἔμβολον εἶναι σταθεροποιημένον εἰς τυχοῦσαν θέσιν, αἱ δὲ πιέσεις τῶν ἑκατέρωθεν ἀερίων διάφοροι. Ὅταν τὸ ἔμβολον ἐλευθερωθῇ, θὰ κινηθῇ πρὸς τὴν πλευρὰν τοῦ ἀερίου μὲ τὴν μικροτέραν πίεσιν. Ἐὰν τὸ σύστημα ἦτο καθαρῶς μηχανικόν, ἔπρεπε νὰ ἐκτελῇ μὴ ἀποσβεννυμένην ταλάντωσιν. Δεδομένου ὅμως ὅτι δὲν πρόκειται περὶ μηχανικοῦ συστήματος, θὰ ἔχωμεν συνεχῆ ἀπόσβεσιν τῶν ταλαντώσεων, δηλαδὴ μετατροπὴν τῆς κινητικῆς ἐνεργείας τοῦ ἐμβόλου εἰς ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν κατανεμομένην μεταξὺ τῶν δύο συστημάτων. Τὸ εἶδος ὅμως τῆς ἀποσβέσεως ὡς καὶ ἡ κατανομὴ τῆς ἐνεργείας μεταξὺ τῶν δύο τμημάτων θὰ ἐξαρτηθῇ ἀπὸ τὴν σχέσιν τῶν συντελεστῶν ἰξώδους τῶν δύο συστημάτων, ὡς καὶ ἀπὸ πολλοὺς ἄλλους παράγοντας ὑδροδυναμικοῦ χαρακτῆρος. Ἑπομένως μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας ἀσφαλῶς αἱ πιέσεις ἑκατέρωθεν τοῦ ἐμβόλου θὰ ἐξισωθοῦν, ἡ θέσις ὅμως ἰσορροπίας, δηλαδὴ ἡ ἀνακατανομὴ τοῦ ὄγκου μεταξὺ τῶν συστημάτων, θὰ ἐξαρτηθῇ ἀπὸ τὴν κατανομὴν τῆς κινητικῆς ἐνεργείας μεταξὺ τῶν δύο τμημάτων, ἡ ὁποία, ὡς ἐλέχθη, δὲν καθορίζεται. Οὕτως ἡ θερμοκρασία τῶν τμημάτων θὰ αὐξηθῇ, ἀλλὰ εἰς σχέσιν μὴ καθοριζομένην. Ἐὰν ὅμως τὸ ἔμβολον εἶναι συγχρόνως καὶ διαθερμικόν, λόγῳ τῆς δυνατότητος ἀποκαταστάσεως θερμικῆς ἰσορροπίας, δηλαδὴ ἀνακατανομῆς τῆς ἐνεργείας διὰ τοῦ διαθερμικοῦ ἐμβόλου, ἡ θέσις τούτου καθορίζεται μονοσημάντως. Πάντως τὸ πρόβλημα τοῦτο ἐκφεύγει τῶν ὁρίων τῆς θερμοδυναμικῆς, ἀνῆκον εἰς τὴν περιοχὴν τῆς ὑδροδυναμικῆς.

§ 6.6. Γενικαὶ συνθῆκαι εὐσταθείας

Συνοψίζοντες τὰς γενικὰς συνθήκας ἰσορροπίας κλειστῶν συστημάτων ἔχομεν:

Ὑπὸ ἐπιβεβλημένας συνθήκας

$$dU = \sum_{\alpha}^{p} dU^{\gamma} = 0, \quad dx_i = \sum_{\alpha}^{p} dx_i^{\gamma} = 0 \quad (i = 1, \ldots, n-1):$$

$$dS = 0 \quad (S = \text{μέγιστον}) \tag{6.6.1}$$

Ὑπὸ ἐπιβεβλημένας συνθήκας

$$dS = \sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} = 0, \quad dx_i = \sum_{\alpha}^{p} dx_i^{\gamma} = 0 \quad (i = 1, \ldots, n-1):$$

$$dU = 0 \quad (U = \text{ἐλάχιστον}) \tag{6.6.2}$$

Ὑπὸ ἐπιβεβλημένας συνθήκας $dS = 0$, $dP = 0$:

$$dH = 0 \quad (H = \text{ἐλάχιστον}) \tag{6.6.3}$$

Ὑπὸ ἐπιβεβλημένας συνθήκας $dV = 0$, $dT = 0$:

$$dF = 0 \quad (F = \text{ἐλάχιστον}) \tag{6.6.4}$$

Τέλος ὑπὸ ἐπιβεβλημένας συνθήκας $dT = 0$, $dP = 0$:

$$dG = 0 \quad (G = \text{ἐλάχιστον}) \tag{6.6.5}$$

Ὑποθέσωμεν ὅτι ὁμοιογενὲς σύστημα εὑρισκόμενον ἐν ἰσορροπίᾳ ὑφίσταται δυνατὴν μετακίνησιν, ἔστω ὑπὸ τὰς ἐπιβεβλημένας συνθήκας τῆς ἐξισώσεως (1), καθοριζομένην ἀπὸ τυχούσας τιμὰς τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν τοῦ συστήματος. Οὕτω τὸ σύστημα φέρεται εἰς μίαν δυνατήν, ἀλλὰ μὴ φυσικήν, κατάστασιν, πραγματοποιουμένην μόνον παρουσίᾳ τῶν ἀντιστοίχων διαχωρισμάτων. Ἡ ἀντιστοιχοῦσα μεταβολὴ εἰς τὴν ἐντροπίαν εἶναι (βλέπε II.2.5):

$$\Delta S = dS + (1/2)\, d^2S + \dots \qquad (6.6.6)$$

Ἡ ὕπαρξις ἰσορροπίας ὑπὸ τὴν εὐρυτέραν ἔννοιαν χαρακτηρίζεται ὑπὸ τῆς συνθήκης:

$$dS = 0 \qquad (6.6.7)$$

ἰσχυούσης δι' ὅλας τὰς ἀπειροστὰς δυνατὰς μετακινήσεις.

Αἱ καταστάσεις ἰσορροπίας διαφοροποιοῦνται περαιτέρω διὰ τῶν ἀκολούθων συνθηκῶν:

$$\Delta S \leqslant 0 \qquad (6.6.8)$$

$$d^2S < 0 \qquad (6.6.9)$$

$$d^2S = 0 \qquad (6.6.10)$$

$$d^2S > 0 \qquad (6.6.11)$$

Οὕτως ἔχομεν:

1. *Ἰσορροπία γενικῶς*. Ἡ ἐξίσωσις (7) ἰσχύει δι' ὅλας τὰς δυνατὰς ἀπειροστὰς μετακινήσεις.

2. *Εὐσταθὴς ἰσορροπία*. Αἱ ἐξισώσεις (7) καὶ (8) ἰσχύουν δι' ὅλας τὰς δυνατὰς μετακινήσεις. Ἐὰν συγχρόνως ἰσχύῃ καὶ ἡ (9) δι' ὅλας τὰς δυνατὰς μετακινήσεις, ἡ εὐσταθὴς ἰσορροπία ὀνομάζεται *κανονική*. Ἐὰν ἰσχύῃ ἡ (10) διά τινας μετακινήσεις, ἡ εὐσταθὴς ἰσορροπία ὀνομάζεται *κρίσιμος*.

3. *Μετασταθὴς ἰσορροπία*. Αἱ ἐξισώσεις (7) καὶ (9) ἰσχύουν δι' ὅλας τὰς δυνατὰς μετακινήσεις, ἡ (8) ὅμως δὲν ἰσχύει δι' ὡρισμένας, ἔστω, ἐξ αὐτῶν.

4. *Ἀσταθὴς ἰσορροπία*. Ἡ ἐξίσωσις (7) ἰσχύει δι' ὅλας τὰς μετακινήσεις, ἡ δὲ ἐξίσωσις (11) ἰσχύει διά τινας ἐξ αὐτῶν.

Μὲ ἀφετηρίαν τὴν συνθήκην (2) ἡ ἰσορροπία διαφοροποιεῖται ὡς ἀκολούθως, μὲ τὰς αὐτὰς ἐπὶ μέρους παρατηρήσεις:

1. Ἰσορροπία γενικῶς $\quad dU = 0 \qquad (6.6.12)$

2. Εὐσταθὴς ἰσορροπία $\quad dU = 0,\ \Delta U \geqslant 0 \qquad (6.6.13)$

   Διὰ $d^2U > 0$ κανονική, διὰ $d^2U = 0$ κρίσιμος

3. Μετασταθὴς ἰσορροπία $\quad dU = 0,\ d^2U > 0$ γενικῶς

   $\Delta U < 0$ διά τινας μετακινήσεις $\qquad (6.6.14)$

4. Ἀσταθὴς ἰσορροπία $\quad dU = 0$

   $d^2U < 0$ διά τινας μετακινήσεις $\qquad (6.6.15)$

Ἐκ τῶν συνθηκῶν τῶν ἐξισώσεων (3), (4) καὶ (5) ἔχομεν:

Ἰσορροπία γενικῶς: $dH = 0,\ dF = 0,\ dG = 0$ (6.6.16)

Εὐσταθὴς ἰσορροπία: $dH = 0,\ \Delta H \geqslant 0,$

Διὰ $d^2H > 0$ (κανονική), διὰ $d^2H = 0$ (κρίσιμος) (6.6.17)

$dF = 0,\ \Delta F \geqslant 0,$

Διὰ $d^2F > 0$ (κανονική), διὰ $d^2F = 0$ (κρίσιμος) (6.6.18)

$dG = 0,\ \Delta G \geqslant 0,$

Διὰ $d^2G > 0$ (κανονική), διὰ $d^2G = 0$ (κρίσιμος) (6.6.19)

Μετασταθὴς ἰσορροπία: $dH = 0,\ d^2H > 0,\ \Delta H < 0$ (6.6.20)

$dF = 0,\ d^2F > 0,\ \Delta F < 0$ (6.6.21)

$dG = 0,\ d^2G > 0,\ \Delta G < 0$ (6.6.22)

Ἀσταθὴς ἰσορροπία: $dH = 0,\ d^2H < 0$ (6.6.23)

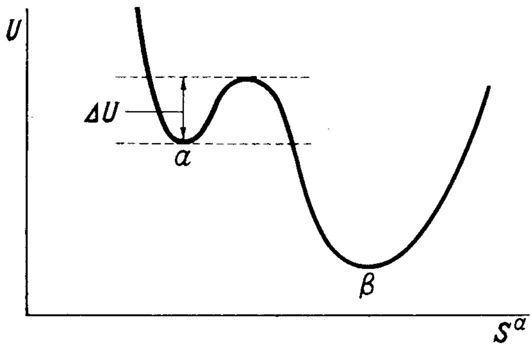
$dF = 0,\ d^2F < 0$ (6.6.24)

$dG = 0,\ d^2G < 0$ (6.6.25)

Δι' αὐθορμήτους ἢ φυσικὰς ἀπειροστὰς διεργασίας ἰσχύουν κατ' ἀναλογίαν αἱ ἀνισότητες:

$$\left.\begin{array}{l} dS > 0 \\ dU < 0 \\ dH < 0 \\ dF < 0 \\ dG < 0 \end{array}\right\} \qquad (6.6.26)$$

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι αἱ συνθῆκαι μεταξὺ εὐσταθοῦς καὶ μετασταθοῦς ἰσορροπίας δὲν διαφοροποιοῦνται σαφῶς. Οὕτω δι' ἀμφοτέρας ἰσχύουν αἱ ἐξισώσεις $dU = 0$, $d^2U > 0$. Διὰ τὴν εὐσταθῆ ἰσορροπίαν ἰσχύει περαιτέρω $\Delta U > 0$, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ὑποδηλοῖ ὅτι ὁσονδήποτε μεγάλη καὶ ἂν εἶναι ἡ μετακίνησις ἐκ τῆς θέσεως ἰσορροπίας, ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια αὐξάνεται. Εἰς τὴν μετασταθῆ ἰσορροπίαν τὸ τελευταῖον δὲν ἰσχύει γενικῶς. Θὰ ὑπάρξουν ἄρα δυναταὶ μετακινήσεις, μεγέθους μὴ καθοριζομένου, διὰ τὰς ὁποίας ἰσχύει $\Delta U < 0$, καὶ ἑπομένως τὸ σύστημα θὰ ἐγκαταλείψη τὴν προηγουμένην θέσιν ἰσορροπίας, διὰ νὰ ἀχθῇ εἰς νέαν θέσιν μικροτέρας ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Τὸ ἀπαιτούμενον πρὸς τοῦτο μέγεθος τῆς μεταβολῆς πρὸς ἔξοδον ἐκ τῆς ἀρχικῆς ἰσορροπίας, ἀποτελοῦν τὸ ὅριον μετασταθείας, δὲν ὁρίζεται. Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίστανται τὰ ἀνωτέρω διὰ τῆς γραφικῆς ἀποδόσεως τῆς συναρτήσεως $U = f(S^\alpha)$, ὅπου U παριστᾶ τὴν τιμὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας συνθέτου συστήματος διὰ διαφόρους τιμὰς τῆς ἐλευθέρας μεταβλητῆς S^α. Σύστημα εἰς τὴν κατάστασιν α θεωρεῖται ὡς εὑρισκόμενον εἰς μετασταθῆ ἰσορροπίαν. Πράγματι, ἰσχύουν αἱ συνθῆκαι $dU = 0$ καὶ $d^2U > 0$. Ἐὰν ὅμως ἡ μετακίνησις εἶναι μεγέθους τοιούτου, ὥστε ἡ αὔξησις τῆς U νὰ ὑπερβῆ τὴν σημειουμένην ἐπὶ τοῦ σχήματος ὁριακὴν τιμὴν ΔU, τὸ σύστημα ὁδηγεῖται πρὸς τὴν εὐσταθεστέραν κατάστασιν β.



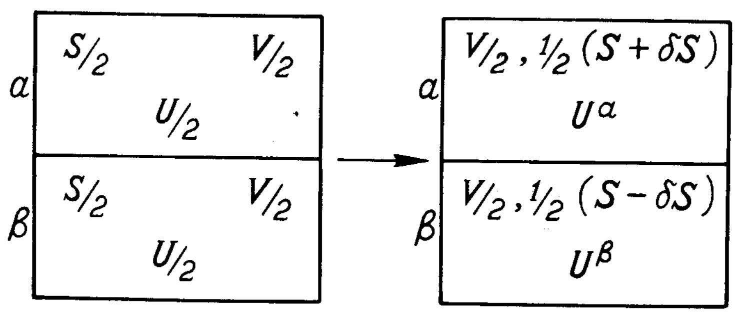
Σχῆμα 6.6.1. Σχηματικὴ παράστασις εὐσταθοῦς καὶ μετασταθοῦς καταστάσεως ἰσορροπίας.

§ 6.7. Θερμικὴ καὶ ὑδροστατικὴ εὐστάθεια

Θεωρήσωμεν κλειστὴν ὁμοιογενῆ φάσιν ρευστοῦ, εὑρισκομένην εἰς κατάστασιν εὐσταθοῦς ἢ μετασταθοῦς ἰσορροπίας καὶ χαρακτηριζομένην ἀπὸ ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς, τὴν ἐντροπίαν καὶ τὸν ὄγκον. Τοιοῦτον σύστημα ὀνομάζεται συνήθως *ὑδροστατικόν*. Δι' εὐσταθῆ (κανονικὴν) ἢ μετασταθῆ ἰσορροπίαν, συμφώνως πρὸς τὰς ἐξισώσεις (6.6.13) καὶ (6.6.14) ἰσχύουν αἱ συνθῆκαι :

$$dU = 0, \quad d^2U > 0 \tag{6.7.1}$$

Ὑποθέσωμεν τὴν φάσιν διχοτομημένην διὰ σταθεροῦ διαθερμικοῦ διαχωρί-



Σχῆμα 6.7.1. Κατάστασις ἰσορροπίας μετακινηθεῖσα πρὸς δυνατὴν κατάστασιν μὲ ἐλευθέραν μεταβλητὴν τὴν ἐντροπίαν.

σματος εἰς δύο ἴσα τμήματα α καὶ β. Ἑκάστου τμήματος ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια, ἡ ἐντροπία καὶ ὁ ὄγκος εἶναι $\frac{U}{2}$, $\frac{S}{2}$, $\frac{V}{2}$. Θεωρήσωμεν δυνατὴν μετακίνησιν ἐκ τῆς θέσεως ἰσορροπίας πρὸς κατάστασιν περιγραφομένην ἀπὸ τιμὰς μεταβλητῶν:

$$V^{\alpha} = V^{\beta} = \frac{V}{2} \quad \text{καὶ} \quad S^{\alpha} = \frac{1}{2}(S + \delta S), \quad S^{\beta} = \frac{1}{2}(S - \delta S) \quad (\text{σχ. } 1).$$

Ἡ ὁλικὴ αὔξησις τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας δίδεται διὰ τῆς ἀναλόγου πρὸς τὴν (6.6.6) ἐξισώσεως, ἤτοι:

$$\Delta U = dU + (1/2)\, d^2U + \ldots \tag{6.7.2}$$

Αἱ αὐξήσεις ΔU^{α} καὶ ΔU^{β} εἰς τὰς φάσεις α καὶ β δίδονται, δι' ἀναπτύξεως κατὰ Taylor, ὑπὸ τῶν ἐξισώσεων:

$$\Delta U^{\alpha} = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + \ldots\right] \tag{6.7.3}$$

$$\Delta U^{\beta} = \frac{1}{2}\left[-\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 - \ldots\right] \tag{6.7.4}$$

Προσθέτοντες κατὰ μέλη τὰς (3) καὶ (4) λαμβάνομεν:

$$\Delta U = \Delta U^{\alpha} + \Delta U^{\beta} = 0 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + \ldots \tag{6.7.5}$$

Συγκρίνοντες τὴν (5) μὲ τὴν (2) ἔχομεν:

$$dU = 0, \quad d^2U = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 \tag{6.7.6}$$

Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (1) ἡ (6) γράφεται:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V > 0 \tag{6.7.7}$$

Ἀλλὰ $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ (ἐξίσωσις 5.1.7) καὶ ἑπομένως:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > 0 \quad \text{ἢ} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V > 0 \quad (T > 0) \tag{6.7.8}$$

Δεδομένου ὅτι $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$ (ἐξίσωσις 5.6.22), ἔχομεν:

$$C_V > 0 \tag{6.7.9}$$

Ἡ φυσικὴ σημασία τῆς (9) εἶναι ὅτι, ὅταν ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον ἀπορροφᾶται θερμότης ὑπὸ εὐσταθοῦς ἢ μετασταθοῦς φάσεως, ἡ θερμοκρασία ταύτης αὐξάνεται. Ἡ ἐξίσωσις (9) ἀποτελεῖ τὴν μερικὴν *συνθήκην θερμικῆς εὐσταθείας ἢ μετασταθείας* μιᾶς φάσεως.

Ἡ δευτέρα ἐπὶ μέρους συνθήκη θὰ προέκυπτεν ἐὰν κατὰ τὴν ὡς ἄνω μετακίνησιν ἐκ τῆς θέσεως ἰσορροπίας μετεβάλλετο συγχρόνως καὶ ὁ ὄγκος, ἐφ᾽ ὅσον τὸ διαχώρισμα καθίστατο συγχρόνως καὶ κινητόν. Ἡ μαθηματικὴ ὅμως ἀνάλυσις τοῦ προβλήματος θὰ ἦτο δυσχερεστέρα. Πρὸς τούτοις, ἡ μερικὴ περίπτωσις διαχωρίσματος κινητοῦ, ἀλλὰ ἀδιαβατικοῦ, συμφώνως πρὸς τὰ λεχθέντα εἰς τὸ τέλος τῆς παραγράφου (6.5), δὲν ὁδηγεῖ εἰς μονοσημάντως καθοριζομένην κατάστασιν. Διὰ τοῦτο θὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς θεμελιώδης ἐξίσωσις τοῦ συστήματος ἡ ἐξίσωσις ἐλευθέρας ἐνεργείας καὶ ἑπομένως διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν τῆς εὐσταθοῦς ἢ μετασταθοῦς ἰσορροπίας, ἐκ τῶν συνθηκῶν (6.6.18) καὶ (6.6.21), ἰσχύουν αἱ:

$$dF = 0, \quad d^2F > 0 \tag{6.7.10}$$

Ἕκαστον τμῆμα τῆς διὰ διαθερμικοῦ καὶ κινητοῦ διαχωρίσματος διχοτομηθείσης φάσεως θὰ ἔχῃ εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας τιμὰς ἐλευθέρας ἐνεργείας, ὄγκου καὶ θερμοκρασίας $\frac{F}{2}$, $\frac{V}{2}$, T, μετὰ δὲ τὴν μετακίνησιν τιμὰς F^α, $\frac{1}{2}(V+\delta V)$, T καὶ F^β, $\frac{1}{2}(V-\delta V)$, T, εἰς τὰ τμήματα α καὶ β ἀντιστοίχως. Γράφοντες ἀντὶ τῆς ἐξισώσεως (2) τήν:

$$\Delta F = dF + (1/2)\, d^2F + \dots \tag{6.7.11}$$

καὶ ἀναπτύσσοντες τὰς αὐξήσεις ΔF^α καὶ ΔF^β κατὰ Taylor, ἔχομεν διὰ τὴν ὁλικὴν αὔξησιν τῆς ΔF:

$$\Delta F = \Delta F^\alpha + \Delta F^\beta = 0 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta V)^2 + \dots \tag{6.7.12}$$

καὶ ἐκ τῆς (11):

$$d^2F = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta V)^2 \tag{6.7.13}$$

Ἡ τελευταία, λαμβανομένης ὑπ᾽ ὄψιν τῆς (10), δίδει:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T > 0 \tag{6.7.14}$$

Ἀλλὰ ἐκ τῆς (5.6.17) ἔχομεν $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$ καὶ ἑπομένως ἡ (14) γράφεται:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0 \quad \text{ἢ} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0 \qquad (6.7.15)$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις ἀποτελεῖ τὴν *συνθήκην ὑδροστατικῆς ἢ μηχανικῆς εὐσταθείας* μιᾶς φάσεως, ἡ φυσικὴ δὲ σημασία ταύτης εἶναι ὅτι, ὅταν ἡ πίεσις ἐπὶ μιᾶς εὐσταθοῦς ἢ μετασταθοῦς φάσεως αὐξηθῇ, ὁ ὄγκος αὐτῆς ἐλαττοῦται. Ἑπομένως ὁ ἰσόθερμος συντελεστὴς συμπιεστότητος k_T εἶναι πάντοτε θετικὸς εἰς εὐσταθεῖς ἢ μετασταθεῖς φάσεις.

Οὕτως ἔχομεν:

$$k_T > 0 \quad \text{δι' εὐσταθεῖς ἢ μετασταθεῖς φάσεις} \qquad (6.7.16)$$

Συνδυασμὸς τῶν ἐξισώσεων (5.7.3), (5.7.6) μετὰ τῶν (9) καὶ (16) δίδει:

$$C_P > 0 \qquad (6.7.17)$$

$$k_S > 0 \qquad (6.7.18)$$

$$C_P - C_V \geqslant 0 \qquad (6.7.19)$$

Αἱ συνθῆκαι (17) καὶ (18) δὲν εἶναι ἀνεξάρτητοι, ἀλλὰ προκύπτουν συνεπείᾳ τῶν συνθηκῶν (9) καὶ (16).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ VII

ΑΝΟΙΚΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

§ 7.1. Γενίκευσις τοῦ δευτέρου νόμου. Χημικὸν δυναμικὸν

Οἱ νόμοι τῆς θερμοδυναμικῆς προέκυψαν ὡς γενικεύσεις ἐκ περιωρισμένου ἀριθμοῦ παρατηρήσεων ἀναφερομένων ἐπὶ διεργασιῶν εἰς κλειστὰ συστήματα. Τὸ χημικὸν περιεχόμενον τῶν συστημάτων ἐθεωρήθη δεδομένον καὶ παρέμεινεν ἀμετάβλητον κατὰ τὰς διεργασίας εἰς τὰς ὁποίας ὑπεβάλλετο τὸ σύστημα. Οὕτω μεταβληταὶ διαφοροποιοῦσαι τὸ σύστημα, ὡς πρὸς τὸ χημικὸν περιεχόμενον τούτου, δὲν ὑπεισέρχονται εἰς τὰς μέχρι τοῦδε συναρτήσεις καὶ ἐξισώσεις.

Περίπτωσις χημικῆς ἀντιδράσεως μεταξὺ μερικῶν ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ συστήματος δὲν ἀποκλείεται, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ ταχύτης αὐτῆς εἶναι μεγάλη, ὥστε νὰ ἀποκαθίσταται ἰσορροπία ἐντὸς τῶν χρονικῶν ὁρίων τοῦ πειράματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, ἂν καὶ ἡ ὁλικὴ μᾶζα τοῦ συστήματος παραμένει σταθερά, τὸ σύστημα διαφοροποιεῖται ὡς πρὸς τὴν σύνθεσιν. Αἱ μεταβληταὶ ὅμως συνθέσεως, ἐφ' ὅσον τὸ σύστημα εὑρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ, δὲν εἶναι ἀνεξάρτητοι. Ἐξαρτῶνται ἐκ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ κλειστοῦ συστήματος, τῶν ἀπαραιτήτων καὶ ἂν ἀκόμη τὰ συστατικὰ τούτου ἐθεωροῦντο χημικῶς ἀδρανῆ. Οὕτω καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν χημικῆς ἀντιδράσεως, ὑπὸ τὰς ὡς ἄνω προϋποθέσεις δὲν ὑπεισέρχονται ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ αἱ μεταβληταὶ συνθέσεως τοῦ χημικοῦ περιεχομένου τοῦ συστήματος. Βεβαίως τὸ πρόβλημα τοῦ χαρακτηρισμοῦ τῆς καταστάσεως τῆς χημικῆς ἰσορροπίας, δηλαδὴ τῆς ἀνευρέσεως τῶν καθοριζουσῶν ταύτην συνθηκῶν, παραμένει εἰσέτι ἀνοικτόν, εἶναι δὲ συνυφασμένον μὲ τὴν θερμοδυναμικὴν τῶν ἀνοικτῶν συστημάτων.

Ὡς ἀνοικτὴ φάσις ἤ, γενικώτερον, ἀνοικτὸν σύστημα ὡρίσθη τὸ σύστημα τὸ δυνάμενον νὰ ἀνταλλάξῃ καὶ ὕλην μὲ ἄλλας φάσεις ἢ συστήματα. Εἶναι προφανὲς ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ των, ὅτι αἱ μέχρι τοῦδε χρησιμοποιηθεῖσαι διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς καταστάσεως ἑνὸς συστήματος ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ δὲν ἐπαρκοῦν. Πρέπει εἰς τὰς τελευταίας νὰ προστεθοῦν αἱ ἀναγκαῖαι καὶ ἐπαρκεῖς μεταβληταὶ διὰ τὸν καθορισμὸν τοῦ χημικοῦ περιεχομένου τοῦ συστήματος, δηλαδὴ τῆς ἐσωτερικῆς μακροσκοπικῆς δομῆς τούτου. Ἐκ τοῦ πειράματος ἀποδεικνύεται ὅτι ἑκάστη φάσις, καὶ κατ' ἐπέκτασιν ἕκαστον σύστημα, συνίσταται ἐκ πεπερασμένου ἀριθμοῦ χημικῶν εἰδῶν, ἕκαστον τῶν ὁποίων ἀνταποκρίνεται εἰς συγκεκριμένον δομικὸν τύπον. Ἕκαστον τῶν χημικῶν εἰδῶν θεωρεῖται, κατ' ἀρχήν, ὡς δυνάμενον νὰ ἀπομονωθῇ εἰς καθαρὰν κατάστασιν καὶ ἑπομένως εἶναι μακροσκοπικῶς μετρήσιμος φυσικὴ ποσότης. Ἓν θερμοδυναμικὸν σύστημα δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς προκύπτον δι' ἀναμίξεως δεδομένων μαζῶν ὡρισμένων χημικῶν εἰδῶν. Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ εἴδη τὰ ἀποτελοῦντα τὸ σύστημα εἶναι χημικῶς ἀδρανῆ, ἢ ἡ τυχὸν μεταξὺ τούτων ἀντίδρασις εἶναι βραδυτάτη, ὥστε ἡ ἐπίδρασίς της ἐντὸς τῶν χρονικῶν ὁρίων πειράματος νὰ εἶναι ἀμελητέα (συνθήκη τὴν ὁποίαν πρὸς τὸ παρὸν θὰ θεωρήσωμεν ἰσχύουσαν), ἅπαντα τὰ χημικὰ εἴδη τοῦ συστήματος εἶναι ἀνεξάρτητα συστατικὰ τούτου. Πρὸς καθορισμὸν ἑπομένως τοῦ χημικοῦ περιεχομένου μιᾶς ἀνοικτῆς φάσεως ἐκ c ἀνεξαρτήτων συστατικῶν ἀπαιτοῦνται c ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ m_i , ὅπου m_i ἡ μᾶζα τοῦ συστατικοῦ i. Εἶναι ὅμως προτιμότερον, ἀντὶ τῆς μάζης, νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὸν καθορισμὸν τοῦ χημικοῦ περιεχομένου τὸ ποσὸν οὐσίας, ἡ ἀριθμητικὴ τιμὴ τοῦ ὁποίου εἶναι ὁ ἀριθμὸς γραμμομορίων n_i συνδεόμενος μετὰ τῆς μάζης m_i διὰ τῆς σχέσεως:

$$m_i = M_i n_i \tag{7.1.1}$$

ὅπου M_i ἡ γραμμομορικὴ μᾶζα τοῦ συστατικοῦ i. Οὕτω διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς καταστάσεως μιᾶς ἀνοικτῆς φάσεως ἀπαιτοῦνται, πέραν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῶν ἀπαραιτήτων διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς καταστάσεως ταύτης, θεωρουμένης τῆς φάσεως ὡς κλειστῆς, c μεταβληταὶ n_i διὰ τὸν καθορισμὸν τοῦ χημικοῦ περιεχομένου αὐτῆς, θεωρουμένης ὡς ἀνοικτῆς. Κατὰ ταῦτα διὰ μίαν ἐξηρτημένην θερμοδυναμικὴν μεταβλητὴν Z κλειστῆς φάσεως α, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$Z = Z(x_1, \ldots, x_n) \tag{7.1.2}$$

Διὰ τὴν αὐτὴν ἐξηρτημένην μεταβλητὴν τῆς αὐτῆς φάσεως, θεωρουμένης ὅμως ἀνοικτῆς, πρέπει νὰ γράψωμεν:

$$Z = Z(x_1, \ldots, x_n, n_1, \ldots, n_c) \tag{7.1.3}$$

Αἱ μεταβληταὶ $n_1, \ldots, n_c$ εἶναι ἐκτατικαί, ὡς ἐκ τῆς προσθετικότητος τῆς μάζης. Ἐπειδὴ εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ἀνοικτῶν συστημάτων ἐνδιαφέρον κυρίως παρουσιάζουν τὰ ὑδροστατικοῦ χαρακτῆρος τοιαῦτα (δηλαδὴ συστήματα τῶν ὁποίων αἱ ἀνοικταὶ φάσεις εἶναι ρευστὰ ἢ στερεὰ ἰσότροπα εὑρισκόμενα ὑπὸ ὁμοιόμορφον σταθερὰν πίεσιν), ἐκ τῶν n ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν ἑνὸς γενικευμένου συστήματος δύο μόνον εἶναι ἀπαραίτητοι, π.χ. ὁ ὄγκος καὶ ἡ θερμοκρασία εἴτε ἡ πίεσις καὶ ἡ θερμοκρασία κλπ., καὶ ἡ ἐξίσωσις (7.1.3) γράφεται:

$$Z = Z(T, V, n_1, \ldots, n_c) \tag{7.1.4}$$

ἐὰν ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ ἐπιλεγοῦν, πέραν τῶν n_i, ἡ θερμοκρασία καὶ ὁ ὄγκος τῆς φάσεως.

Ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ πρώτου καὶ ἰδιαιτέρως τοῦ δευτέρου νόμου εἰς ἀνοικτὰ συστήματα παρουσιάζει δυσχερείας. Ὡς πρὸς τὸν πρῶτον νόμον αἱ δυσχέρειαι περιορίζονται εἰς τὴν ἀδυναμίαν μονοσημάντου ὁρισμοῦ τῶν ποσοτήτων θερμότητος καὶ ἔργου. Ὡς ἀπορροφούμενον ποσὸν θερμότητος ὑπὸ κλειστῆς φάσεως ἢ συστήματος, κατὰ μίαν συγκεκριμένην διεργασίαν τούτου μεταξὺ δεδομένων καταστάσεων, ὡρίσθη ἡ διαφορὰ τοῦ ἐπὶ τοῦ συστήματος ἐκτελουμένου ἔργου κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην, ἀπὸ τὸ ἔργον τὸ ἐκτελούμενον κατὰ τὴν ἀδιαβατικὴν σύνδεσιν τῶν καταστάσεων τούτων. Εἰς περίπτωσιν ὅμως ἀνοικτῆς φάσεως τοιοῦτος ὁρισμὸς εἶναι προφανῶς ἀδύνατος. Ἀδιαβατικὴ διεργασία εἰς ἀνοικτὴν φάσιν εἶναι ἀδύνατος Οὕτως ὁ πρῶτος νόμος δὲν δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν συνήθη μορφὴν τῆς ἐξισώσεως (3.4.2), δηλαδὴ ὑπὸ τὴν μορφὴν $\Delta U = q - w$. Ἡ μορφὴ αὕτη τῆς ἐξισώσεως δύναται νὰ διατηρηθῆ, ἐὰν ὁρισθῆ ἐκ νέου τὸ ἀπορροφούμενον ποσὸν θερμότητος κατὰ συγκεκριμένον, ἀλλ' αὐθαίρετον τρόπον. Ἐν τούτοις ἡ δυσχέρεια αὕτη, ἀφορῶσα μόνον εἰς διεργασίας, δὲν ὑφίσταται, ἐφ' ὅσον συγκρίνομεν καταστάσεις ἀνοικτῶν συστημάτων. Περισσότερον ἑπομένως ἐνδιαφέρον παρουσιάζει, ὡς πρὸς τὴν ἐφαρμογὴν τοῦ πρώτου νόμου, ἡ ὕπαρξις τῆς συναρτήσεως τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας εἰς ἀνοικτὰ συστήματα. Τοῦτο θὰ δειχθῆ ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ αὔξησις τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ΔU φάσεως α, ἡ συνοδεύουσα τὴν αὔξησιν τοῦ χημικοῦ περιεχομένου αὐτῆς, δύναται κατ' ἀρχὴν νὰ μετρηθῆ. Πρὸς τοῦτο ἔστω φάσις α, δεδομένου χημικοῦ περιεχομένου, περιβαλλομένη ὑπὸ ἀδιαβατικῶν τοιχωμάτων καὶ εὑρισκομένη εἰς συγκεκριμένην κατάστασιν ἰσορροπίας. Ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια αὐτῆς U^α, ἐν συγκρίσει πρὸς αὐθαίρετον κατάστασιν ἀναφορᾶς, δύναται νὰ μετρηθῆ ἐκ τοῦ ἀδιαβατικοῦ ἔργου τοῦ ἐκτελουμένου κατὰ τὴν σύνδεσίν της πρὸς τὴν κατάστασιν ἀναφορᾶς. Τὸ χημικὸν περιεχόμενον, κατὰ τὸ ὁποῖον πρόκειται νὰ αὐξηθῆ ἡ φάσις α, ἔστω ὅτι ἀποτελεῖ φάσιν β, περιβαλλομένην ἐπίσης ἀπὸ ἀδιαβατικὰ τοιχώματα τῆς ὁποίας ἑπομένως ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια U^β δύναται νὰ μετρηθῆ ἔναντι μιᾶς καταστάσεως ἀναφορᾶς. Φέρομεν εἰς ἐπαφὴν τὰς φάσεις α καὶ β, σχηματιζομένου οὕτω συστήματος μὲ ἐσωτερικὸν διαχώρισμα τὸ κοινὸν τοίχωμα. Ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια τοῦ συστήματος, λόγῳ τῆς προσθετικότητος αὐτῆς, εἶναι $U = U^{\alpha} + U^{\beta}$. Ἀφαιροῦμεν τὸ ἐσωτερικὸν διαχώρισμα, τηροῦντες τὰ τοιχώματα τοῦ συστήματος σταθερά, εἰς τρόπον ὥστε τὸ σύστημα νὰ καταστῆ ἀπομεμονωμένον. Μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν τοῦ διαχωρίσματος ἐπέρχεται ἀνάμιξις τῶν δύο φάσεων (μὲ πιθανὴν αὔξησιν τῆς πιέσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας), τελικῶς δὲ τὸ σύστημα ἰσορροπεῖ. Δεδομένου ὅτι ἡ διεργασία αὕτη ἐγένετο ὑπὸ συνθήκας ἀπομονώσεως, ἡ τελικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος εἶναι ἰσοενεργειακὴ πρὸς τὴν πρὸ τῆς ἀναμίξεως τοιαύτην. Ἑπομένως ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια εἰς τὴν κατάστασιν ταύτην εἶναι πάλιν ἴση πρὸς $U^{\alpha} + U^{\beta}$. Προφανῶς κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην τὸ χημικὸν περιεχόμενον τῆς φάσεως α ηὐξήθη κατὰ τὸ χημικὸν περιεχόμενον τῆς φάσεως β καὶ οὕτως ἡ αὔξησις ΔU^{α} δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$\Delta U^{\alpha} = U - U^{\alpha} \tag{7.1.5}$$

Τὰ ποσὰ εἰς τὴν δευτέραν πλευρὰν τῆς ἐξισώσεως ταύτης εἶναι γνωστὰ καὶ ἑπομένως ἡ αὔξησις τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ΔU^{α} τῆς φάσεως α, κατὰ τὴν δεδομένην αὔξησιν τοῦ χημικοῦ περιεχομένου της, μετρεῖται. Οὕτως ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια ἀνοικτῆς φάσεως ὁρίζεται.

Ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ δευτέρου νόμου εἰς ἀνοικτὰ συστήματα παρουσιάζει δυσχερείας θεμελιώδους χαρακτῆρος. Αἱ δυσχέρειαι ὀφείλονται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι αἱ συναρτήσεις ἐντροπίας καὶ θερμοκρασίας δὲν εἶναι ἐκ τῶν προτέρων δεδομένον ἐὰν ὁρίζωνται καὶ ἑπομένως ἐὰν ὑφίστανται εἰς ἀνοικτὰ συστήματα, δὲν εἶναι δὲ δυνατὸν νὰ δειχθῆ ἡ ὕπαρξις τούτων διὰ μεθόδου, ἀναλόγου μὲ τὴν χρησιμοποιηθεῖσαν ἀνωτέρω εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Ὡς ἐδείχθη, ἰδιαιτέρως εἰς τὴν κατὰ Καραθεοδωρῆ θεμελίωσιν τοῦ δευτέρου νόμου, ἡ ὕπαρξις τῆς συναρτήσεως τῆς ἐμπειρικῆς ἐντροπίας εἶναι συνυφασμένη μὲ τὴν ὕπαρξιν ἀδιαβατικῶν ἐπιφανειῶν. Εἶναι ὅμως προφανές, ὡς ἐλέχθη εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὁρισμοῦ τοῦ ποσοῦ θερμότητος, ὅτι ἀδιαβατικαὶ διεργασίαι εἰς ἀνοικτὰ συστήματα εἶναι ἀδύνατοι.

Ἡ ἄρσις τῶν ἀναφυομένων δυσχερειῶν εἶναι δυνατὸν νὰ δοθῆ: α) διὰ πλήρους ἀναθεωρήσεως τοῦ δευτέρου νόμου, εἰς τρόπον ὥστε νὰ συμπεριληφθοῦν εἰς αὐτὸν καὶ ἀνοικτὰ συστήματα (προσπάθεια ἤδη ἀναληφθεῖσα), β) διὰ μιᾶς γενικεύσεως καὶ διευρύνσεως τοῦ δευτέρου νόμου ἐπὶ φαινομενολογικῆς βάσεως, εἰς τρόπον ὥστε νὰ συμπεριληφθοῦν καὶ ἀνοικτὰ συστήματα. Ἡ ὀρθότης τῆς γενικεύσεως θὰ κριθῆ ἐκ τῶν ὑστέρων, διὰ τῶν ἐφαρμογῶν της. Ἐπὶ τοῦ παρόντος ἡ μέθοδος τῆς γενικεύσεως ἀποτελεῖ μοναδικὸν τρόπον ἄρσεως τῶν δυσχερειῶν, ἔχει δὲ ἀποδειχθῆ ὡς ἀπολύτως ὀρθή. Αὕτη ὀφείλεται εἰς μίαν ἐκ τῶν πλέον ἐξεχουσῶν διανοιῶν εἰς τὴν περιοχὴν τῶν Φυσικῶν Ἐπιστημῶν, τὸν J. Willard Gibbs (1839-1903), ἀποτελεῖ δὲ τὴν οὕτως ὀνομαζομένην *Θερμοδυναμικὴν τοῦ Gibbs*. (The Collected works of J. W. Gibbs, Vol. I, Thermodynamics, Yale

University Press, ἀνατύπωσις 1957). Διὰ τοῦ ἔργου του, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ τὴν βάσιν τῆς συγχρόνου χημικῆς θερμοδυναμικῆς, ὁ Gibbs ἐπέτυχε τὸ ἀπίστευτον ἐπίτευγμα τῆς ἀμέσου ἢ ἐμμέσου ἀντιμετωπίσεως ὅλων σχεδὸν τῶν βασικῶν προβλημάτων, τῶν συνδεομένων ἢ ἐξηρτημένων ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς τῶν ἀνοικτῶν συστημάτων. Τῆς μεθοδολογίας τοῦ Gibbs ἐγένετο ἤδη χρῆσις εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν κλειστῶν συστημάτων καὶ συγκεκριμένως εἰς τὸν χαρακτηρισμὸν τῆς ἰσορροπίας.

Ἡ γενίκευσις καὶ διεύρυνσις τῆς θερμοδυναμικῆς ἐπὶ ἀνοικτῶν συστημάτων περιέχεται εἰς τὰς ἀκολούθους προτάσεις:

α) Μὲ ἑκάστην ἐν ἰσορροπίᾳ ἀνοικτὴν φάσιν εἶναι συνυφασμένη μία συνάρτησις τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν αὐτῆς:

$$S^{\gamma} = S^{\gamma}(U^{\gamma}, x_1^{\gamma}, \ldots, x_{n-1}^{\gamma}, n_1^{\gamma}, \ldots, n_c^{\gamma}) \qquad (7.1.6)$$

ὀνομαζομένη ἐντροπία τῆς φάσεως γ.

β) Διὰ τὴν ἐντροπίαν συστήματος ἰσχύει:

$$S = \sum_{\alpha}^{p} S^{\gamma} \qquad (7.1.7)$$

Ἡ ἐξίσωσις (7) ἐκφράζει τὴν προσθετικὴν ἰδιότητα τῆς ἐντροπίας, ἐπεκτεινομένην ἐπὶ συστημάτων τῶν ὁποίων αἱ φάσεις εἶναι ἀνοικταί. Ἡ ἔννοια δηλαδὴ τοῦ συνθέτου συστήματος ἐπεκτείνεται καὶ εἰς ἑτερογενῆ συστήματα, εἰς τὰ ὁποῖα αἱ ὁμοιογενεῖς περιοχαὶ δὲν διαχωρίζονται διὰ τεχνητῶν διαχωρισμάτων. Ἡ ἐξίσωσις (7) ἐφαρμοζομένη ἐπὶ μιᾶς φάσεως χωριζομένης γεωμετρικῶς μᾶλλον παρὰ φυσικῶς εἰς τμήματα, ὁδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ ἐντροπία μιᾶς φάσεως εἶναι ὁμοιογενὴς συνάρτησις πρώτου βαθμοῦ ὡς πρὸς τὰς ἐκτατικὰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς.

γ) Εἰς ἀδιαβατικὰς διεργασίας συνθέτου συστήματος ἰσχύει:

$$dS \geqslant 0 \qquad (7.1.8)$$

Ἡ ἰσότης ἀναφέρεται εἰς ἀπειροστὰς ἀντιστρεπτὰς διεργασίας, ἡ δὲ ἀνισότης εἰς μὴ ἀντιστρεπτάς. Ἡ σχέσις (8) ἀποτελεῖ ἐπέκτασιν τῆς σχέσεως (4.3.55) καὶ εἰς τὰ συστήματα ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦνται ἀπὸ περισσοτέρας τῆς μιᾶς ἀνοικτὰς φάσεις, π. χ. εἰς σύστημα ἀποτελούμενον ἀπὸ ὑγρὰν καὶ ἀέριον φάσιν καὶ ἑπομένως, κατὰ μίαν ἀδιαβατικὴν διεργασίαν τοῦ συστήματος, δυνατὸν νὰ μεταφέρεται ὕλη ἐκ τῆς μιᾶς φάσεως εἰς τὴν ἄλλην.

δ) Ἡ μερικὴ παράγωγος τῆς συναρτήσεως (6) ὡς πρὸς U ἔχει τὴν αὐτὴν φυσικὴν σημασίαν πρὸς τὴν ἀντίστοιχον (5.2.3) ὁριζομένης οὕτω τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας καὶ δι' ἀνοικτὰς φάσεις, ἤτοι: