§ 14.4. Ἐμπειρικαὶ ἐξισώσεις ἐξαρτήσεως τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν

Ἔχουν διατυπωθῆ πλεῖσται ἐμπειρικαὶ ἐξισώσεις ἀφορῶσαι εἰς τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως καθαρῶν συστατικῶν ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

Δεδομένου ὅτι ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις ἐλαττοῦται αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, μηδενίζεται δὲ εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον, ἡ ἁπλουστέρα δυνατὴ μορφὴ ἐμπειρικῆς σχέσεως μεταξὺ γ καὶ T εἶναι ἡ:

$$\gamma = \gamma^0(1 - T_r)^{1+\tau} \tag{14.4.1}$$

ὅπου T_r ἡ ἀνηγμένη θερμοκρασία καὶ γ^0, τ σταθεραί. Δι' οὐσίας ἐκ τῶν ἁπλουστέρων καὶ μᾶλλον συμμετρικῶν μορίων, ὡς αἱ Ne, Ar, Xe, N_2, O_2, ὑφίσταται ἐξαιρετικῶς ἱκανοποιητικὴ συμφωνία μεταξὺ πειραματικῶν δεδομένων καὶ τῆς ἐξισώσεως (1), διὰ τιμὰς $\tau = \frac{2}{9}$. Ἡ ἐκλογὴ τῆς τιμῆς $\frac{2}{9}$ θὰ δικαιολογηθῆ κατωτέρω.

Ἡ ὑπὸ τοῦ Eötvös προταθεῖσα ἐξίσωσις ἔχει τὴν μορφήν:

$$\gamma(v^L)^{2/3} = b(T_c - T) \tag{14.4.2}$$

ὅπου v^L ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ ὑγροῦ, T_c ἡ κρίσιμος θερμοκρασία καὶ b σταθερά. Διὰ τὰς οὐσίας Ar, Kr καὶ Xe, $b = 1.86 \text{ erg K}^{-1}$, διὰ δὲ οὐσίας μὴ συζευγνυομένας, ὡς αἱ CCl_4, C_6H_6, C_5H_{10} κλπ., $b = 2.05 \text{ erg K}^{-1}$.

Ἡ ἐξίσωσις Eötvös δὲν ἰσχύει διὰ τὴν περιοχὴν ἐγγὺς τοῦ κρισίμου σημείου.

Ἡ ἐξίσωσις Katayama, ἀποτελοῦσα βελτίωσιν τῆς ἐξισώσεως Eötvös, ἔχει τὴν μορφήν:

$$\gamma y^{-2/3} = a(1 - T_r) \tag{14.4.3}$$

ὅπου:

$$y v_c = (\varrho^L - \varrho^G)/\varrho_c \tag{14.4.4}$$

Ἡ ἐξίσωσις (9.15.2), ἰσχύουσα μὲ ἀκρίβειαν δι' ἁπλᾶ μόρια, δηλαδὴ ἡ ἐξίσωσις:

$$\frac{\varrho^L - \varrho^G}{\varrho_c} = \frac{7}{2}(1 - T_r)^{1/3} \tag{14.4.5}$$

συνδυαζομένη πρὸς τὴν (4) δίδει τὴν ἐξίσωσιν:

$$y = a'(1 - T_r)^{1/3} \tag{14.4.6}$$

Ἀπαλείφοντες τὴν y μεταξὺ τῶν ἐξισώσεων (3) καὶ (6), λαμβάνομεν τὴν σχέσιν:

$$\gamma = a''(1 - T_r)^{11/9} \tag{14.4.7}$$

ἡ ὁποία εἶναι ὁμοία πρὸς τὴν (1), ἐὰν εἰς τὴν τελευταίαν γραφῇ $\tau = \frac{2}{9}$.
Ἀντιστρόφως ἀπαλείφοντες τὴν T_r μεταξὺ τῶν (3) καὶ (6), ἔχομεν τὴν ἐξίσωσιν:

$$\gamma = ay^{11/3} \tag{14.4.8}$$

Ἡ περισσότερον γνωστὴ ἐξίσωσις τοῦ Macleod:

$$\gamma = ay^4 \tag{14.4.9}$$

εἶναι ὀλιγώτερον ἀκριβὴς τῆς ἐξισώσεως (8).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XV

ΠΕΔΙΟΝ ΒΑΡΥΤΗΤΟΣ ΚΑΙ ΦΥΓΟΚΕΝΤΡΙΚΟΝ ΠΕΔΙΟΝ

§ 15.1. Συστήματα εἰς τὸ πεδίον βαρύτητος

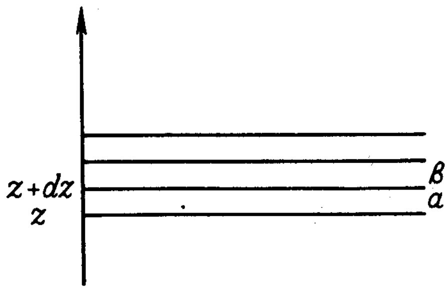
Εἰς τὴν διατύπωσιν τῆς θερμοδυναμικῆς θεωρίας δὲν ἐλήφθη μέχρι τοῦδε ὑπ᾽ ὄψιν ὅτι αἱ μετρήσεις τῶν θερμοδυναμικῶν ποσοτήτων διεξάγονται εἰς τὸ πεδίον βαρύτητος. Πρέπει ἑπομένως νὰ ἐξετασθῇ κατὰ πόσον αἱ συνθῆκαι ἰσορροπίας τροποποιοῦνται ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ πεδίου βαρύτητος.

Αἱ ἀκόλουθοι ἰδιότητες τοῦ πεδίου βαρύτητος εἶναι οὐσιώδεις: α) Τὸ πεδίον βαρύτητος εἶναι ὡς πρὸς τὴν ἔντασιν καὶ διεύθυνσιν χρονικῶς καὶ τοπικῶς σταθερόν. β) Δὲν τροποποιεῖται τοῦτο ἐκ τῆς παρουσίας συστημάτων. Πεδία μὴ τροποποιούμενα ἐκ τῆς παρουσίας ὕλης, ἐπὶ τῆς ὁποίας ταῦτα δροῦν, ὀνομάζονται *ἐξωτερικὰ πεδία*. Ὑπὸ τὴν ἔννοιαν αὐτὴν τὸ πεδίον βαρύτητος ἀποτελεῖ κατ᾽ ἐξοχὴν παράδειγμα ἐξωτερικοῦ πεδίου. Λόγῳ ἀκριβῶς τοῦ γεγονότος τούτου, αἱ ἐπὶ τοῦ πεδίου βαρύτητος καὶ ἠλεκτρικοῦ πεδίου θεωρίαι, ἂν καὶ ἀναπτύσσονται μέχρι βαθμοῦ τινος παραλλήλως, ἐν τούτοις δὲν ἔχουν τὴν αὐτὴν σημασίαν εἰς τὰ θερμοδυναμικὰ συστήματα. γ) Τὸ πεδίον βαρύτητος δρᾷ μόνον ἐπὶ τῆς μάζης τῶν συστημάτων, ἀνεξαρτήτως τῆς χημικῆς των συνθέσεως ἢ τῆς θερμοδυναμικῆς των καταστάσεως.

Ὁ ὁρισμὸς τῆς φάσεως ὡς περιοχῆς ὁμοιογενοῦς ὡς πρὸς τὰς φυσικὰς (ἐντατικὰς) ἰδιότητας δὲν δύναται νὰ ἰσχύσῃ εἰς τὸ πεδίον βαρύτητος, τουλάχιστον ἐφ᾽ ὅσον ἡ κατὰ τὴν διεύθυνσιν τῆς ἐντάσεως τοῦ πεδίου διάστασις τῆς φάσεως εἶναι μεγάλη.

Εἶναι δυνατὸν νὰ τροποποιηθῇ ὁ ὁρισμὸς τῆς φάσεως, εἰς τρόπον ὥστε οὗτος νὰ περιλαμβάνῃ καὶ τὰς ἐπιδράσεις τοῦ πεδίου βαρύτητος. Οὕτω μία περιοχὴ θὰ ἠδύνατο νὰ θεωρηθῇ ὡς ὁμοιογενὴς καὶ ἑπομένως ὡς ἀποτελοῦσα μίαν φάσιν, ἐφ᾽ ὅσον ἡ ἀνομοιογένειά της ὀφείλεται ἀποκλειστικῶς εἰς τὴν παρουσίαν τοῦ πεδίου βαρύτητος καὶ ἑπομένως ἡ ἀνομοιογένεια εἶναι μία συνεχὴς συνάρτησις τῶν συντεταγμένων τοῦ χώρου.

Ἐν τούτοις εἰς τὴν περαιτέρω ἐπεξεργασίαν θὰ θεωρήσωμεν τὴν φάσιν ὡς πλήρως ὁμοιογενῆ περιοχήν. Ὑπὸ τὴν ἔννοιαν αὐτὴν δύο τμήματα ὕλης τῆς αὐτῆς θερμοκρασίας καὶ συνθέσεως, διαφόρως ὅμως τοποθετημένα ὡς πρὸς τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου, θὰ θεωροῦνται ὡς διάφοροι φάσεις. Κατὰ συνέπειαν ἡ παρουσία τοῦ πεδίου βαρύτητος ἀποκλείει τὴν δυνατότητα ὁμοιογενοῦς φάσεως πεπερασμένου πάχους κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου. Ὡς ἐκ τούτου καὶ τὸ ἁπλούστερον δυνατὸν σύστημα πρέπει νὰ θεωρῆται ὡς ἀποτελούμενον ἀπὸ μίαν συνεχῆ ἀκολουθίαν φάσεων ἑκάστη τῶν ὁποίων διαφέρει ἀπειροστῶς τῶν γειτονικῶν της (σχ. 1).



Σχῆμα 15.1.1. Ὁμοιογενεῖς φάσεις α, β, κλπ. διαφέρουσαι κατὰ πάχος dz κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου.

Ὑπὸ τὰς ἀναφερθείσας προϋποθέσεις τὸ πεδίον βαρύτητος χαρακτηρίζεται ὑπὸ τοῦ δυναμικοῦ:

$$\Phi(z) = gz \tag{15.1.1}$$

ὅπου g ἡ ἐπιτάχυνσις ἡ ὀφειλόμενη εἰς τὴν βαρύτητα καὶ z τὸ ὕψος τοῦ συστήματος ἀπὸ τυχούσης στάθμης ἀναφορᾶς.

Τὸ ὁλικὸν διαφορικὸν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ὁμοιογενοῦς φάσεως ἐκ c συστατικῶν, παρουσίᾳ πεδίου χαρακτηριζομένου ὑπὸ δυναμικοῦ Φ, δίδεται ὑπὸ τῆς ἀναλόγου πρὸς τὴν (13.2.1) ἐξισώσεως:

$$dU' = dU + \Phi dm \tag{15.1.2}$$

ὅπου:

$$dU = TdS - PdV + \sum_1^c \mu_i \, dn_i \tag{15.1.3}$$

δηλαδὴ τὸ διαφορικὸν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἀπουσίᾳ πεδίου, ὡς εἰς τὴν ἐξίσωσιν (7.1.21). (Εἰς τὸ παρὸν Κεφάλαιον τὸ γράμμα m θὰ συμβολίζῃ τὴν μᾶζαν καὶ ὄχι τὴν συγκέντρωσιν).

Ὁ ὅρος Φdm εἰς τὴν ἐξίσωσιν (2) παριστᾶ τὸ ἔργον τὸ καταναλισκόμενον ἔναντι τοῦ πεδίου κατὰ ἀπειροστὴν αὔξησιν τῆς μάζης τοῦ συστήματος.

Ἡ ὁλικὴ μᾶζα τοῦ συστήματος, ὡς συνάρτησις τοῦ ἀριθμοῦ γραμμομορίων τῶν συστατικῶν του, δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$m = \sum_1^c M_i \, n_i \tag{15.1.4}$$

ὅπου M_i ἡ γραμμομοριακὴ μᾶζα τοῦ συστατικοῦ i. Διαφόρισις τῆς ἐξισώσεως (4) δίδει:

$$dm = \sum_1^c M_i \, dn_i \qquad (15.1.5)$$

Δι' εἰσαγωγῆς τῶν ἐξισώσεων (3) καὶ (5) εἰς τὴν (2) λαμβάνομεν:

$$dU' = TdS - PdV + \sum_1^c (\mu_i + M_i \, \Phi) dn_i \qquad (15.1.6)$$

Τὸ χημικὸν δυναμικὸν μ'_i συστατικοῦ i, παρουσίᾳ τοῦ πεδίου βαρύτητος, ὁρίζεται διὰ τῆς σχέσεως:

$$\mu'_i = \mu_i + M_i \, \Phi \qquad (15.1.7)$$

καὶ οὕτως ἡ ἐξίσωσις (6) δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$dU' = TdS - PdV + \sum_1^c \mu'_i \, dn_i \qquad (15.1.8)$$

Θεωρήσωμεν σύστημα, ὁμοιογενὲς ἢ ἑτερογενὲς ἀπουσίᾳ πεδίου, διαιρεθὲν εἰς ἄπειρον ἀριθμὸν ὁμοιογενῶν συστημάτων σταθεροῦ ὄγκου καὶ ἀπειροστοῦ πάχους κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου (σχ. 1). Ἡ ποσότης dz ὑποτίθεται ὡς ἀπειροστὴ ἀπὸ μακροσκοπικῆς, δηλαδὴ θερμοδυναμικῆς, πλευρᾶς, ἐπαρκῶς ὅμως μεγάλη συγκρινομένη πρὸς τυπικὰ μικροσκοπικὰ μεγέθη, ὡς αἱ μέσαι ἀποστάσεις μεταξὺ μορίων.

Ἡ ἐξίσωσις (8) ἐφαρμόζεται δι' ἑκάστην τῶν ὁμοιογενῶν φάσεων α, β, . . . καὶ ἑπομένως δύναται νὰ γραφῇ:

$$dU'^{\gamma} = T^{\gamma} \, dS^{\gamma} - P^{\gamma} \, dV^{\gamma} + \sum_1^c \mu'^{\gamma}_i \, dn^{\gamma}_i \qquad (15.1.9)$$

Κριτήριον τῆς ἑτερογενοῦς ἰσορροπίας, παρουσίᾳ τοῦ πεδίου βαρύτητος, δύναται ν' ἀποτελέσῃ ἡ ἀρχὴ ἐλαχίστου ἐσωτερικῆς ἐνεργείας (ἐξίσωσις 7.6.17). Οὕτω δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$(dU')_{S, V, n_i} = 0 \qquad (15.1.10)$$

Ὑποθέτομεν ὅτι αἱ ποσότητες U,S,V καὶ n_i δύνανται νὰ γραφοῦν ὡς ἀθροίσματα ἐκτεινόμενα ἐφ' ὅλων τῶν φάσεων α, β, . . . Χρησιμοποιοῦντες εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὴν μέθοδον τὴν ἐφαρμοσθεῖσαν εἰς τὴν παράγραφον (7.6) λαμβάνομεν ὡς συνθήκας ἑτερογενοῦς ἰσορροπίας, παρουσίᾳ τοῦ πεδίου βαρύτητος, τάς:

$$T^{\gamma} = T, \quad \gamma = \alpha, \beta, \ldots \tag{15.1.11}$$

$$\mu'^{\gamma}_{i} = \mu^{\gamma}_{i} + M_i \, \Phi = \mu'_i \,, \quad \gamma = \alpha, \beta, \ldots \quad (i = 1, \ldots, c) \tag{15.1.12}$$

Συνθήκη ἀφορῶσα εἰς τὴν ἐξίσωσιν τῶν πιέσεων δὲν ἐμφανίζεται, διότι αἱ φάσεις εἶναι σταθεροῦ ὄγκου.

Θεωροῦντες τὸ πάχος τῆς φάσεως τεῖνον πρὸς μηδέν, τὰς δὲ θερμοδυναμικὰς μεταβλητὰς ὡς συναρτήσεις τοῦ ὕψους z, λαμβάνομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (12):

$$\frac{d\mu'_i}{dz} = \frac{d(\mu_i + M_i \, \Phi)}{dz} = 0 \tag{15.1.13}$$

Πρὸς μελέτην τῆς μεταβολῆς τῆς συνθέσεως κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου (ὡς πρὸς τὴν παράμετρον z) ἐκφράζομεν τὰ διαφορικὰ $d\mu_i$ $(i = 1, \ldots, c)$ ὡς συναρτήσεις τῶν dT, dP καὶ dx_k $(k = 2, \ldots, c)$. Οὕτως ἔχομεν:

$$d\mu_i = - s_i \, dT + v_i \, dP + \sum_{k=2}^{c} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} \right)_{T,\, P,\, x_j \neq x_k} dx_k \tag{15.1.14}$$

Ἐκ τῆς τελευταίας ἐξισώσεως λαμβάνομεν:

$$\frac{d\mu_i}{dz} = - s_i \frac{dT}{dz} + v_i \frac{dP}{dz} + \sum_{k=2}^{c} G_{ik} \frac{dx_k}{dz} \quad (i = 1, \ldots, c) \tag{15.1.15}$$

ὅπου:

$$G_{ik} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} \right)_{P,\, T,\, x_j \neq x_k} \tag{15.1.16}$$

Εἰσαγωγὴ τῆς ἐξισώσεως (15) εἰς τὴν (13) δίδει:

$$- s_i \frac{dT}{dz} + v_i \frac{dP}{dz} + \sum_{k=2}^{c} G_{ik} \frac{dx_k}{dz} + M_i \frac{d\Phi}{dz} = 0 \tag{15.1.17}$$

Εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (11):

$$\frac{dT}{dz} = 0 \tag{15.1.18}$$

καὶ ἑπομένως ἡ ἐξίσωσις (17) ἀνάγεται εἰς τήν:

$$v_i \frac{dP}{dz} + M_i \frac{d\Phi}{dz} + \sum_{k=2}^{c} G_{ik} \frac{dx_k}{dz} = 0 \quad (i = 1, \ldots, c) \tag{15.1.19}$$

Αἱ c τὸν ἀριθμὸν ἐξισώσεις (19) προσδιορίζουν τὴν ἐξάρτησιν c ποσοτήτων, τῶν P, $x_2, \ldots, x_c$ ἐκ τῆς παραμέτρου z.

Ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, ἡ ἐξίσωσις Gibbs - Duhem (7.5.14) γράφεται :

$$\sum_1^c n_i \, d\mu_i = VdP \qquad (15.1.20)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (20), ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν (13), λαμβάνομεν :

$$\sum_1^c n_i \frac{d\mu_i}{dz} = -\sum_1^c M_i \, n_i \frac{d\Phi}{dz} = V \frac{dP}{dz} \qquad (15.1.21)$$

Ἡ ἐξίσωσις (21), λαμβανομένης ὑπ᾽ ὄψιν τῆς (4), γράφεται :

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{m}{V} \frac{d\Phi}{dz} = -\varrho \frac{d\Phi}{dz} \qquad (15.1.22)$$

ὅπου ϱ ἡ μέση πυκνότης τοῦ συστήματος.

Ἡ ἐξίσωσις (22) ἐκφράζει τὴν συνθήκην ὑδροστατικῆς ἰσορροπίας. Αἱ ἐξισώσεις (19) καὶ (22) δὲν εἶναι ἀνεξάρτητοι. Θὰ δείξωμεν ὅτι ἡ ἐξίσωσις (22) περιέχεται εἰς τὰς ἐξισώσεις (19). Πράγματι, πολλαπλασιάζοντες τὰς ἐξισώσεις (19) ἐπὶ n_i καὶ ἀθροίζοντες ἐφ᾽ ὅλων τῶν συστατικῶν ἀπὸ 1 ἕως c λαμβάνομεν :

$$\sum_1^c n_i \, v_i \frac{dP}{dz} + \sum_1^c M_i \, n_i \frac{d\Phi}{dz} + \sum_{k=2}^c \sum_1^c n_i \, G_{ik} \frac{dx_k}{dz} = 0 \qquad (15.1.23)$$

Ἀλλά, ὡς προκύπτει ἐκ τῶν ἐξισώσεων (7.9.9) καὶ (7.9.14) :

$$\sum_1^c n_i \, v_i = V \qquad (15.1.24)$$

$$\sum_1^c n_i \, G_{ik} = 0 \qquad (15.1.25)$$

καὶ ἑπομένως ἡ ἐξίσωσις (23) γράφεται :

$$V \frac{dP}{dz} + m \frac{d\Phi}{dz} = 0 \qquad (15.1.26)$$

ἡ ὁποία εἶναι ἡ αὐτὴ πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (22).

Λόγῳ τῆς ἐξισώσεως (26), ἀντὶ τῶν c ἐξισώσεων (19), πρὸς καθορισμὸν τῶν c μεταβλητῶν ($P, x_2, \ldots, x_c$), δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἡ (26) καὶ (c — 1) ἐκ τῶν ἐξισώσεων (19). Οὕτως ἀπαλείφοντες εἰς τὴν (19), μέσῳ τῆς ἐξισώσεως (26), τὸν περιέχοντα τὴν πίεσιν ὅρον, λαμβάνομεν τὰς ἐξισώσεις :

$$(M_i - \varrho v_i)\frac{d\Phi}{dz} + \sum_{2}^{c} G_{ik}\frac{dx_k}{dz} = 0 \tag{15.1.27}$$

$$\frac{dP}{dz} = -\varrho\frac{d\Phi}{dz} \tag{15.1.28}$$

ἰσοδυνάμους πρὸς τὰς ἐξισώσεις (19).

Αἱ ἐξισώσεις (27) καὶ (28) ὀνομάζονται ἐξισώσεις *ἰσορροπίας καθιζήσεως.*

Εἰς τὴν περίπτωσιν συστήματος ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ, ἡ ἰσορροπία καθορίζεται πλήρως ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (28). Δι' ἰδανικὸν ἀέριον ἔχομεν:

$$P = \frac{\varrho}{M}RT, \quad dP = \frac{RT}{M}d\varrho \qquad T = \text{σταθ.} \tag{15.1.29}$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (28) καὶ (29) λαμβάνομεν:

$$\frac{RT}{M}d\varrho = -\varrho d\Phi \tag{15.1.30}$$

καὶ δι' ὁλοκληρώσεως:

$$\varrho = \varrho^0 \exp\left[-\frac{M}{RT}(\Phi - \Phi^0)\right] \tag{15.1.31}$$

Ἡ ἐξίσωσις (31), λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (1), γράφεται:

$$\varrho = \varrho^0 \exp\left[-\frac{Mg}{RT}(z - z_0)\right] \tag{15.1.32}$$

Ἐὰν εἰς τὴν (28) χρησιμοποιηθῇ ἡ πρώτη τῶν ἐξισώσεων (29), λαμβάνεται, ἀντὶ τῆς (30), ἡ σχέσις:

$$P = P^0 \exp\left[-\frac{Mg}{RT}(z - z_0)\right] \tag{15.1.33}$$

γνωστὴ ὡς *βαρομετρικὸς τύπος.*

Διὰ σύστημα ἐκ δύο συστατικῶν αἱ ἐξισώσεις (27) καὶ (28) γράφονται:

$$(M_2 - \varrho v_2)\frac{d\Phi}{dz} + G_{22}\frac{dx_2}{dz} = 0 \tag{15.1.34}$$

$$\frac{dP}{dz} = -\varrho\frac{d\Phi}{dz} \tag{15.1.35}$$

Εἰς περίπτωσιν ἰδανικοῦ συστήματος ἔχομεν:

$$G_{22} = \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = \frac{RT}{x_2} \tag{15.1.36}$$

$$v_1 = v_1^0, \; v_2 = v_2^0 \tag{15.1.37}$$

καὶ

$$\varrho = \frac{m}{V} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0} \tag{15.1.38}$$

Οὕτως αἱ ἐξισώσεις (34) καὶ (35) ἁπλοποιοῦνται εἰς τάς:

$$\frac{d \ln x_2}{dz} = - \frac{M_2 - \varrho v_2}{RT} \frac{d\Phi}{dz} \tag{15.1.39}$$

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0} \frac{d\Phi}{dz} \tag{15.1.40}$$

Ἐὰν θεωρήσωμεν τὸ μῖγμα ὡς ἀραιόν, ὁπότε ἔχομεν:

$$\varrho \simeq \varrho_1 \tag{15.1.41}$$

ὅπου ϱ_1 ἡ πυκνότης τοῦ διαλύτου, ἡ ἐξίσωσις (39) εὐκόλως ὁλοκληροῦται δίδουσα τήν:

$$x_2 = x_2^0 \exp\left[- \frac{(M_2 - \varrho_1 v_2^0)(\Phi - \Phi^0)}{RT} \right] \tag{15.1.42}$$

ὅπου ὁ δείκτης (^{0}) ἀναφέρεται εἰς τὴν στάθμην ἀναφορᾶς, ἤτοι εἰς $z = z^0$.

Ἐὰν τὸ ρευστὸν θεωρηθῇ περαιτέρω ὡς ἀσυμπίεστον, ὁλοκλήρωσις τῆς (40) δίδει:

$$P = P^0 - \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0} (\Phi - \Phi^0) = P^0 - \varrho_1 (\Phi - \Phi^0) \tag{15.1.43}$$

Ἄς ἐξετάσωμεν, τέλος, τὴν ἐπίδρασιν τοῦ πεδίου βαρύτητος ἐπὶ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας. Θεωρήσωμεν σύστημα, εἰς τὸ ὁποῖον λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις:

$$\sum_1^r \nu_i X_i = 0 \tag{15.1.44}$$

Συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (12) ἡ συνθήκη χημικῆς ἰσορροπίας, εἰς πεδίον περιγραφόμενον ἀπὸ δυναμικὸν Φ, δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$\sum_1^r \nu_i \mu'_i = \sum_1^r \nu_i (\mu_i + M_i \Phi) = \sum_1^r \nu_i \mu_i + \Phi \sum_1^r \nu_i M_i = 0 \tag{15.1.45}$$

Ἡ συνθήκη διατηρήσεως τῆς μάζης εἰς χημικὴν ἀντίδρασιν (ἐξίσωσις 7.7.4) εἶναι:

$$\sum_{1}^{r} \nu_i M_i = 0 \tag{15.1.46}$$

καὶ ἑπομένως ἡ ἐξίσωσις (45) γράφεται:

$$\sum_{1}^{r} \nu_i \mu_i = 0 \tag{15.1.47}$$

Οὕτω προκύπτει ὅτι ἡ παρουσία τοῦ πεδίου βαρύτητος δὲν ἔχει ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς συνθήκης χημικῆς ἰσορροπίας καὶ ἑπομένως ἐπὶ τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας. Τὸ τελευταῖον συμπέρασμα ἰσχύει, ἐφ' ὅσον ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτήν, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (11), ἔχομεν:

$$\frac{dT}{dz} = 0 \tag{15.1.48}$$

Εἰς τὰς περιπτώσεις ὅμως, εἰς τὰς ὁποίας ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας εἶναι συνάρτησις καὶ τῆς πιέσεως (K_x κλπ.), δεδομένου ὅτι ἡ πίεσις εἶναι συνάρτησις τοῦ ὕψους z, εἶναι καὶ ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας συνάρτησις τοῦ ὕψους z. Ἐν τούτοις, ὑπὸ συνήθεις συνθήκας, ἡ ἐπίδρασις τῆς πιέσεως εἶναι ἀμελητέα.

§ 15.2. Συστήματα εἰς φυγοκεντρικὸν πεδίον

Θεωρήσωμεν σύστημα ρευστὸν ἐκ c συστατικῶν, περιεχόμενον εἰς κυλινδρικὸν δοχεῖον τὸ ὁποῖον περιστρέφεται μὲ σταθερὰν γωνιακὴν ταχύτητα ω. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν δύναμιν βαρύτητος ἡ ἔντασις τῆς ἐπὶ τῆς μονάδος τῆς μάζης δρώσης φυγοκεντρικῆς δυνάμεως δὲν εἶναι τοπικῶς σταθερά, ἀλλὰ ἀνάλογος τῆς ἀπὸ τοῦ ἄξονος περιστροφῆς ἀποστάσεως r. Κατὰ τὰ λοιπὰ τὸ φυγοκεντρικὸν πεδίον χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὰς ἐν ἀρχῇ τῆς παραγράφου (1) ἀναφερθείσας ἰδιότητας.

Οὕτω τὸ φυγοκεντρικὸν πεδίον χαρακτηρίζεται ὑπὸ δυναμικοῦ:

$$\Phi(r) = -\frac{1}{2}\omega^2 r^2 \tag{15.2.1}$$

Αἱ εἰς τὴν παράγραφον (1) δοθεῖσαι ἐξισώσεις ἰσχύουν καὶ παρουσίᾳ φυγοκεντρικοῦ πεδίου. Ἰδιαιτέρως αἱ ἐξισώσεις (15.1.27) καὶ (15.1.28) ἐκφράζουν εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὰς συνθήκας ἰσορροπίας καθιζήσεως εἰς φυγοκεντρικὸν πεδίον. Αἱ ἐξισώσεις αὗται καθορίζουν τὴν εἰς τὸν χῶρον κατανομὴν τῶν συστατικῶν, ὡς συνάρτησιν τῆς ἀποστάσεως r ἀπὸ τοῦ ἄξονος περιστροφῆς.

Ὡς παράδειγμα ἐφαρμογῆς τῆς θεωρίας ἔστω ἀραιὸν διάλυμα ἐκ δύο συστατικῶν, εἰς τὸ ὁποῖον ὁ διαλύτης χαρακτηρίζεται ὑπὸ τοῦ δείκτου 1. Αἱ ἐξισώσεις (15.1.34) καὶ (15.1.35), λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (1) γράφονται:

$$(M_2 - \varrho v_2)\omega^2 r = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} \frac{dx_2}{dr} \tag{15.2.2}$$

$$\frac{dP}{dr} = \varrho\omega^2 r \tag{15.2.3}$$

Δεδομένου ὅτι $\dfrac{\partial \mu_2}{\partial x_2} > 0$ (συνθήκη εὐσταθείας ὡς πρὸς διάχυσιν), τὸ πρόσημον τῆς κλίσεως τῆς συνθέσεως $\dfrac{dx_2}{dr}$ ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὸ πρόσημον τῆς παραστάσεως $(M_2 - \varrho v_2)$. Εἰς τὰς πλείστας τῶν περιπτώσεων $(M_2 - \varrho v_2) > 0$ καὶ ἑπομένως εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας, ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἐν διαλύσει συστατικοῦ αὐξάνεται αὐξανομένης τῆς ἀπὸ τοῦ ἄξονος περιστροφῆς ἀποστάσεως. Πρὸς τούτοις ἡ κλίσις $\dfrac{dx_2}{dr}$ αὐξάνεται μὲ τὴν ἀπόστασιν r καὶ τὸ τετράγωνον τῆς γωνιακῆς ταχύτητος.

Χρησιμοποιοῦντες τὴν ἐξίσωσιν (10.7.17) γράφομεν τὴν (2) ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\frac{d\ln x_2}{dr} = (M_2 - \varrho v_2)\left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_2^*}{\partial \ln x_2}\right]^{-1} \frac{\omega^2 r}{RT} \tag{15.2.4}$$

Ἡ ἐξίσωσις (4) δύναται νὰ ὁλοκληρωθῇ διὰ τὴν περίπτωσιν ἰδανικοῦ ἀραιοῦ διαλύματος ($\gamma_2^* = 1$), δίδουσα:

$$RT\ln\left(\frac{x_2'}{x_2''}\right) = \frac{1}{2}(M_2 - \varrho v_2)\omega^2\,[(r')^2 - (r'')^2] \tag{15.2.5}$$

Ἡ ἐξίσωσις (5) δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ ἐν διαλύσει συστατικοῦ, ἐὰν μετρηθῇ εἰς δύο ἀποστάσεις r' καὶ r'' τὸ κλάσμα μάζης z_2, λόγῳ τοῦ ὅτι:

$$\frac{x_2'}{x_2''} = \frac{z_2'}{z_2''} \quad \text{ὅπου} \quad z_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}.$$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΝ ΒΟΗΘΗΜΑ

Μὲ τὰ θερμοδυναμικὰ συστήματα εἶναι συνυφασμέναι πολλαὶ ἰδιότητες, δηλαδὴ μεταβληταί. Ὁ ἀριθμὸς ὅμως τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, ποικίλλων ἀναλόγως τῆς φύσεως τοῦ συστήματος, εἶναι σχετικῶς μικρός, πάντως ὄχι μικρότερος τῶν δύο. Μετὰ τὴν ἐπιλογὴν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν οἱαδήποτε ἄλλη ἰδιότης καθίσταται ἐξηρτημένη μεταβλητή. Εἶναι ἑπομένως προφανὲς ὅτι αἱ θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις, εἶναι συναρτήσεις μὲ περισσοτέρας τῆς μιᾶς ἀνεξαρτήτους πραγματικὰς μεταβλητάς. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἡ μαθηματικὴ τεχνικὴ τῆς θερμοδυναμικῆς συγκεντροῦται κυρίως περὶ τὴν μερικὴν παραγώγισιν. Πέραν ταύτης, εἰς ὡρισμένας περιπτώσεις, πρόσθετοι μαθηματικαὶ μέθοδοι εἶναι ἀπαραίτητοι. Εἰς τὸ παρὸν Παράρτημα, πρὸς διευκόλυνσιν τῶν ἀναγνωστῶν, παραθέτομεν συνοπτικῶς μερικὰς ἐκ τῶν μᾶλλον ἐν χρήσει εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν μαθηματικῶν μεθόδων.

§ Π.1. Θεωρήματα μερικῆς παραγωγίσεως

Θεωρήσωμεν τὴν συνάρτησιν $z = f(x, y)$. Τὸ ὁλικὸν διαφορικὸν αὐτῆς δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \qquad (\Pi.1.1)$$

Ἐὰν αἱ x καὶ y εἶναι συναρτήσεις τῆς αὐτῆς ἀνεξαρτήτου μεταβλητῆς, ἔστω τῆς u, δηλαδὴ ἐὰν ἔχωμεν:

$$z = f(x, y), \; x = f_1(u), \; y = f_2(u)$$

τότε ἐκ τῆς ἐξισώσεως (1) λαμβάνομεν:

$$\frac{dz}{du}=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{dx}{du}+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{du} \qquad (\Pi.\ 1.2)$$

Διὰ τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν:

$$z=f(x,y),\ x=f_1(y),\quad y \text{ ἀνεξάρτητος}$$

ἡ ἐξίσωσις (1) δίδει:

$$\frac{dz}{dy}=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{dx}{dy}+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \qquad (\Pi.\ 1.3)$$

Θεωρήσωμεν τὴν συνάρτησιν $f(x,y,z)=0$. Ὑποθέτομεν ὅτι αὕτη δύναται νὰ λυθῇ ὡς πρὸς οἱανδήποτε τῶν μεταβλητῶν. Οὕτως ἐκ τῶν $x=f_1(y,z)$ καὶ $y=f_2(x,z)$ ἔχομεν:

$$dx=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz,\ dy=\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx+\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \quad (\Pi.\ 1.4)$$

Ἀντικαθιστῶντες εἰς τὴν πρώτην τὸ διαφορικὸν dy ἐκ τῆς δευτέρας λαμβάνομεν:

$$dx=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx+\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right]dz \qquad (\Pi.\ 1.5)$$

Δεδομένου ὅτι αἱ dx καὶ dz εἶναι ἀμφότεραι ἀνεξάρτητοι μεταβληταί, ἡ ὡς ἄνω ἐξίσωσις θὰ ἰσχύῃ τόσον διὰ $dx=0$, $dz\neq 0$, ὅσον καὶ διὰ $dx\neq 0$, $dz=0$. Ἐκ τῶν δύο τούτων περιπτώσεων προκύπτουν αἱ ἀκόλουθοι δύο σχέσεις:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z=1 \qquad (\Pi.\ 1.6)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=-\frac{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x}\quad \text{ἢ}\quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-1 \qquad (\Pi.\ 1.7)$$

Ὑποθέσωμεν ὅτι ἔχομεν τέσσαρας μεταβλητὰς τὰς x, y, z, u ἐκ τῶν ὁποίων δύο εἶναι ἀνεξάρτητοι. Οὕτω δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$x=f_1(u,z),\quad x=f_2(u,y)\quad y=f_3(u,z)$$

Τὰ διαφορικὰ τῶν συναρτήσεων τούτων εἶναι ἀντιστοίχως:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z du + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u dz$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y du + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u dy \qquad (\Pi.\ 1.8)$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z du + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u dz$$

Ἀντικατάστασις τοῦ dy εἰς τὴν δευτέραν, ἐκ τῆς τρίτης τῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων, δίδει:

$$dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z\right] du + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u dz \qquad (\Pi.\ 1.9)$$

Σύγκρισις τῶν συντελεστῶν μεταξὺ τῆς τελευταίας ἐξισώσεως καὶ τῆς πρώτης τῶν ἐξισώσεων (8) δίδει:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z \qquad (\Pi.\ 1.10)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = 1 \qquad (\Pi.\ 1.11)$$

Ἐφιστᾶται ἡ προσοχὴ εἰς τὴν διαφορὰν μεταξὺ τῶν ἐξισώσεων (7) καὶ (11). Εἰς τὴν τελευταίαν ἡ μεταβλητὴ u τηρεῖται σταθερὰ καὶ εἰς τὰς τρεῖς παραγώγους.

Ἐκ τῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων ἰδιαιτέρως ἐνδιαφέρουσαι εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν εἶναι αἱ ἐξισώσεις (7) καὶ (10).

Ἐπὶ παραδείγματι ἐὰν ἀντὶ τῶν x, y, z εἰς τὴν ἐξίσωσιν (7) τεθοῦν αἱ θερμοδυναμικαὶ μεταβληταὶ P, T καὶ V λαμβάνομεν:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha}{k_T} \qquad (\Pi.\ 1.11\alpha)$$

ὅπου α καὶ k_T οἱ συντελεσταὶ θερμικῆς διαστολῆς καὶ ἰσοθέρμου συμπιεστότητος. Ἐπίσης ἐὰν εἰς τὴν (10) ἀντικατασταθοῦν τὰ μαθηματικὰ σύμβολα x, y, z, u διὰ τῶν θερμοδυναμικῶν ποσοτήτων U, V, P καὶ T, προκύπτει ἡ ἐξίσωσις:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (\Pi.1.11\beta)$$

Ἄς ἐξετάσωμεν τὴν γενικωτέραν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ὑπάρχουν $y_1, \ldots, y_n$ μεταβληταί, ἑκάστη τῶν ὁποίων εἶναι συνάρτησις τῶν αὐτῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν x_1 καὶ x_2. Ἑπομένως εἶναι δυναταὶ αἱ ἐξισώσεις:

$$y_i = f_i\,(x_1, x_2) \qquad (i=1, \ldots, n) \qquad (\Pi.1.12)$$

Ἔστω ὅτι ζητεῖται ὁ ὑπολογισμὸς τῆς παραγώγου $\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_1}\right)_{y_j}$, δηλαδὴ ὅταν μία τῶν μεταβλητῶν $y_1, \ldots, y_n$ τηρῆται σταθερά. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (12) γράφομεν τὰ διαφορικὰ τῶν y_i καὶ y_j :

$$dy_i = \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_1}\right)_{x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_2}\right)_{x_1} dx_2 \qquad (\Pi.1.13)$$

$$dy_j = \left(\frac{\partial y_j}{\partial x_1}\right)_{x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial y_j}{\partial x_2}\right)_{x_1} dx_2 \qquad (\Pi.1.14)$$

Θέτοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (14) $dy_j = 0$, λύοντες ὡς πρὸς dx_2 καὶ εἰσάγοντες τὴν προκύπτουσαν σχέσιν εἰς τὴν (13), λαμβάνομεν :

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_1}\right)_{y_j} = \frac{\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_1}\right)_{x_2}\left(\frac{\partial y_j}{\partial x_2}\right)_{x_1} - \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_2}\right)_{x_1}\left(\frac{\partial y_j}{\partial x_1}\right)_{x_2}}{\left(\frac{\partial y_j}{\partial x_2}\right)_{x_1}} \qquad (\Pi.1.15)$$

Ὡς δευτέρα περίπτωσις ἔστω ὅτι ζητεῖται ὁ ὑπολογισμὸς τῆς παραγώγου $\left(\frac{\partial y_i}{\partial y_j}\right)_{y_k}$. Γράφομεν τὸ διαφορικὸν τῆς συναρτήσεως $y_k = f_k\,(x_1, x_2)$:

$$dy_k = \frac{\partial y_k}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial y_k}{\partial x_2} dx_2 \qquad (\Pi.1.16)$$

Λύοντες τὰς ἐξισώσεις (16) καὶ (14) ὡς πρὸς dx_2 καὶ ἐξισώνοντες τὰς προκυπτούσας, εὑρίσκομεν μίαν σχέσιν διὰ τὸ dx_1. Ἐπαναλαμβάνοντες τὸ αὐτό, διὰ τὸ διαφορικὸν dx_1, εὑρίσκομεν ἑτέραν σχέσιν ὡς πρὸς dx_2. Τὰς οὕτω προκυψάσας δύο σχέσεις εἰσάγομεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (13), εἰς τὴν ὁποίαν τέλος θέτοντες $dy_k = 0$ λαμβάνομεν:

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial y_j}\right)_{y_k} = \frac{\dfrac{\partial y_i}{\partial x_1}\dfrac{\partial y_k}{\partial x_2} - \dfrac{\partial y_i}{\partial x_2}\dfrac{\partial y_k}{\partial x_1}}{\dfrac{\partial y_j}{\partial x_1}\dfrac{\partial y_k}{\partial x_2} - \dfrac{\partial y_j}{\partial x_2}\dfrac{\partial y_k}{\partial x_1}} \qquad (\Pi.\ 1.17)$$

Ἰακωβιαναί. Εἰς τὸ προηγούμενον παράδειγμα ἡ παράγωγος $\left(\dfrac{\partial y_i}{\partial y_j}\right)_{y_k}$ δίδεται ὡς ὁ λόγος δύο ὁριζουσῶν ἐχουσῶν ὡς στοιχεῖα μερικὰς παραγώγους. Εἰς τὸ ἀποτέλεσμα τοῦτο, ὡς καὶ εἰς τὰ ἀνάλογα προηγουμένων περιπτώσεων, καταλήγομεν κατὰ τρόπον ταχύτερον καὶ εὐχερέστερον χρησιμοποιοῦντες τὴν μέθοδον τῶν ἰακωβιανῶν.

Διὰ n ἐξηρτημένας μεταβλητὰς $y_1, \ldots, y_n$, καὶ n ἀνεξαρτήτους $x_1, \ldots, x_n$, ἡ ὁρίζουσα:

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial y_1}{\partial x_1} & \dfrac{\partial y_2}{\partial x_1} & \cdots & \dfrac{\partial y_n}{\partial x_1} \\ \dfrac{\partial y_1}{\partial x_2} & \dfrac{\partial y_2}{\partial x_2} & \cdots & \dfrac{\partial y_n}{\partial x_2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \dfrac{\partial y_1}{\partial x_n} & \dfrac{\partial y_2}{\partial x_n} & \cdots & \dfrac{\partial y_n}{\partial x_n} \end{vmatrix}$$

ὀνομάζεται *ἰακωβιανὴ* τῶν $y_1, \ldots, y_n$ ὡς πρὸς $x_1, \ldots, x_n$ καὶ παρίσταται:

$$\frac{\partial(y_1, y_2, \ldots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)} = J\left(\frac{y_1, \ldots, y_n}{x_1, \ldots, x_n}\right)$$

Εἰδικώτερον εἰς τὴν περίπτωσιν δύο μόνον ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, τῶν x_1 καὶ x_2, τὴν ὁποίαν καὶ μόνον θὰ ἐξετάσωμεν ἐνταῦθα, ἡ ἰακωβιανὴ τῶν y_i, y_j (δύο τυχαίων ἐξηρτημένων μεταβλητῶν), ὡς πρὸς τὰς ἀνεξαρτήτους x_1 καὶ x_2 γράφεται:

$$J\left(\frac{y_i, y_j}{x_1, x_2}\right) = \frac{\partial(y_i, y_j)}{\partial(x_1, x_2)} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial y_i}{\partial x_1} & \dfrac{\partial y_j}{\partial x_1} \\ \dfrac{\partial y_i}{\partial x_2} & \dfrac{\partial y_j}{\partial x_2} \end{vmatrix} = \frac{\partial y_i}{\partial x_1}\frac{\partial y_j}{\partial x_2} - \frac{\partial y_i}{\partial x_2}\frac{\partial y_j}{\partial x_1} \qquad (\Pi.\ 1.18)$$

Ἀναγράφομεν κατωτέρω μερικὰς ἐκ τῶν ἀπαραιτήτων δι' ἐφαρμογὰς εἰς τὴν περιοχὴν τῆς θερμοδυναμικῆς ἰδιοτήτων τῶν ἰακωβιανῶν, χωρὶς ἀπόδειξιν