

$$\begin{aligned} \text{Ἐκ τῶν (1) ἔχομεν } \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} &= \mu_i \text{ καὶ ἔπομένως προκύπτει:} \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} &> 0 \end{aligned} \quad (7.6.32)$$

Αἱ ἔξισώσεις (31) καὶ (32) ἐκφράζουν τὸ κριτήριο ἐσωτερικῆς εὐσταθείας μιᾶς φάσεως ἐκ περισσοτέρων τοῦ ἑνὸς συστατικῶν. Ἐκ τῆς (32) προκύπτει ὅτι προσθήκη συστατικοῦ τινος εἰς φάσιν, εὐρισκομένην εἰς εὐσταθῆ ἐσωτερικὴν ἰσορροπίαν, ὀδηγεῖ εἰς αὐξήσιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τοῦ προστιθεμένου συστατικοῦ.

§ 7.7. Χημική Ισορροπία

Εἰς τὰ μέχρι τοῦδε ἔξετασθέντα συστήματα ἀπεκλείσθη ἀντίδρασις μεταξὺ τῶν χημικῶν εἰδῶν τῶν ἀποτελούντων τὸ σύστημα. Εἰς τὴν παρούσαν παράγραφον ἡ θερμοδυναμικὴ θεωρία θὰ ἐπεκταθῆ καὶ ἐπὶ συστημάτων τῶν ὁποίων τὰ συστατικά ὑπόκεινται εἰς διεργασίας ἀντιδράσεων, ὑπὸ τὰς ἀκολουθοῦσας δύο συνθήκας:

- α) ἰσχύος τοῦ νόμου διατηρήσεως τῆς μάζης,
- β) ὑπάρξεως δομικοῦ τύπου.

Συμφώνως πρὸς τὴν δευτέραν συνθήκην δεχόμεθα ὅτι ἐκ τοῦ συνόλου τῶν χημικῶν εἰδῶν δυνάμεθα νὰ διακρίνωμεν ἓν πεπερασμένον ὑποσύνολον στοιχείων $\mathcal{X}_1, \dots, \mathcal{X}_k$, εἰς τρόπον ὥστε τὰ ὑπόλοιπα χημικὰ εἶδη νὰ δύνανται νὰ παρασταθοῦν ὡς ἐνώσεις προερχόμεναι ἐκ τῶν στοιχείων τούτων κατὰ τὸ σχῆμα:

$$X_i = \sum_k \nu_k \mathcal{X}_k \quad (7.7.1)$$

ὅπου X_i ἓν γραμμομόριον χημικοῦ εἴδους i , \mathcal{X}_k ἓν γραμμομόριον στοιχείου k καὶ ν_k συντελεστὰ ἐξ ἀκεραίων ἀριθμῶν. Τὸ ἄθροισμα λαμβάνεται ἐφ' ὄλων τῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα συνθέτουν τὸ χημικὸν εἶδος (ἐνώσιν) X_i . Τὰ στοιχεῖα \mathcal{X}_k εἶναι αὐτὰ καθ' ἑαυτὰ χημικὰ εἶδη μὲ ἰδιότητος προσθετικὰς καὶ συντηρητικὰς. Οὕτως ἡ ἀποσύνθεσις τῆς ἐνώσεως X_i ὀδηγεῖ πάντοτε εἰς τὸ αὐτὸ σύνολον στοιχείων, ἀνεξαρτήτως τοῦ εἴδους τῆς διεργασίας τῆς ἀκολουθηθείσης κατὰ τὴν διάσπασιν.

Τὰς ἀντιδράσεις τὰς ἐκπληρούσας τὰς ὡς ἄνω δύο συνθήκας δνομάζομεν μοριακὰς ἢ χημικὰς ἀντιδράσεις, εἰς ἀντιδιαστολὴν πρὸς τὰς πυρηνικὰς ταιούτας.

Ὑποθέσωμεν ὅτι τὸ περιεχόμενον κλειστῆς φάσεως συνίσταται ἐκ χημικῶν εἰδῶν ὑποκειμένων εἰς διεργασίαν χημικῆς ἀντιδράσεως. Ἄν καὶ ἡ

φάσις εἶναι κλειστή, αἱ μᾶζαι τῶν συστατικῶν αὐτῆς μεταβάλλονται, λόγω τῆς μεταξὺ τούτων ἀντιδράσεως. Ἡ κατάστασις ἐπομένως τῆς φάσεως ἀπαιτεῖ, κατ' ἀρχήν, μεταβλητὰς ὁμοίας πρὸς ἐκεῖνας τῶν ἀνοικτῶν φάσεων. Πρέπει ὡς ἐκ τούτου νὰ συμπεριληφθοῦν αἱ μεταβληταὶ μᾶζης ἢ ἀριθμῶν γραμμομορίων. Ἐν τούτοις, κατὰ τὴν ἐξέλιξιν τῆς αὐθορμήτου διεργασίας τῆς ἀντιδράσεως, ἡ φάσις δὲν διέρχεται διὰ καταστάσεων ἰσορροπίας, αἱ ὅποια καὶ μόνον δύνανται νὰ περιγραφοῦν ὑπὸ τῶν θερμοδυναμικῶν μεταβλητῶν. Βεβαίως μετὰ πάροδον ἰκανοῦ χρόνου τὸ σύστημα θὰ ὀδηγηθῆ εἰς τελικὴν κατάστασιν ἰσορροπίας, ὑπὸ δεδομένης ἐξωτερικᾶς συνθήκας. Πρὸς χαρακτηρισμὸν τῆς τελικῆς ταύτης καταστάσεως ἰσορροπίας ἀντιμετωπίζομεν πρόβλημα ἀνάλογον πρὸς τὸ συζητηθὲν εἰς τὴν παράγραφον (6.1). Εἰς τὴν περίπτωσηιν ἐκείνην, εἰς τὴν ὁποίαν χημικὴ ἀντίδρασις ἀπεκλείσθη, τὸ πρόβλημα ἀντεμετωπίσθη διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῆς ἐννοίας τοῦ συνθέτου συστήματος, διὰ τοῦ ὁποίου δυνατὰ καταστάσεις ἐπραγματοποιήθησαν παρουσία καταλλήλων ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων καὶ οὕτω κατορθώθη σύγκρισις μεταξὺ τῆς τελικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, μετὰ τὴν ὀριστικὴν τροποποίησιν τῶν διαχωρισμάτων, καὶ τῶν ἐνδιαμέσων καταστάσεων, μετὰ προσωρινὴν τροποποίησιν τῶν διαχωρισμάτων.

Ἡ ἐπέκτασις τοῦ χαρακτηρισμοῦ καὶ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας ὡς καταστάσεως ἀκροτάτου δύναται νὰ ἐπιτευχθῆ κατ' ἀναλογίαν διὰ συγκρίσεως πρὸς δυνατὰς καταστάσεις, δυναμένας νὰ πραγματοποιηθοῦν διὰ καταλλήλου «παρεμβολῆς» διαχωρίσματος μεταξὺ τῶν ἀντιδρώντων εἰδῶν. Τὸ διαχωρισμὸν θὰ ἐπιτρέψῃ τὴν προσωρινὴν ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας καὶ ἐπομένως τὴν μέτρησιν τῶν θερμοδυναμικῶν μεγεθῶν. Τὰ μέχρι τοῦδε χρησιμοποιηθέντα διαχωρίσματα δὲν προσφέρονται εἰς τὴν περίπτωσιν χημικῆς ἀντιδράσεως. Ἐκ πείρα; ὅμως εἶναι γνωστόν, ὅτι μία ἀντίδρασις δύναται νὰ ἀνασταλῆ διὰ τῆς παρουσίας ὀρισμένων οὐσιῶν, τῶν ἀντικαταλυτῶν, ἢ διὰ τῆς ἀφαιρέσεως οὐσιῶν, τῶν καταλυτῶν. Οὕτως ἡ προσθήκη ἀντικαταλυτῶν δύναται νὰ ἐπιβραδύνῃ ἐπαρκῶς μίαν ἀντίδρασιν, ὥστε νὰ ὑπάρξῃ ἰκανὸς χρόνος πρὸς ἀποκατάστασιν μερικῆς ἰσορροπίας (θερμικῆς, μηχανικῆς, διαχύσεως) καὶ χαρακτηρισμοῦ ταύτης διὰ πειραματικῶν μετρήσεων. Μίαν τοιαύτην μερικὴν ἰσορροπίαν, δηλαδὴ μὴ χαρακτηριζομένην συγχρόνως καὶ ἀπὸ τὴν ὑπαρξίν χημικῆς ἰσορροπίας, ὀνομάζομεν *παγωμένην ἰσορροπίαν*. Ἀνεξαρτήτως τῆς δυνατότητος πραγματοποιήσεως μιᾶς τοιαύτης καταστάσεως, εἶναι λογικὸν νὰ δεχθῶμεν τὰς καταστάσεις παγωμένης ἰσορροπίας ὡς δυνατὰς καταστάσεις πρὸς τὰς ὁποίας ἡ τελικὴ κατάστασις θὰ συγκριθῆ. Αἱ παγωμέναι καταστάσεις λαμβάνονται διαδοχικῶς δι' ἀφαιρέσεως καὶ ἐπαναπροσθήκης τῶν ἀντικαταλυτῶν. Εἰς ἐκάστην παγωμένην κατάστασιν τὸ χημικὸν περιεχόμενον τῆς φάσεως καθορίζεται ἐκ τῶν τιμῶν τῶν ἀριθμῶν γραμμομορίων τοῦ συνόλου τῶν μετεχόντων εἰς τὴν ἀντίδρασιν χημικῶν εἰδῶν. Ἐν τούτοις

η χημική αντίδρασις επιβάλλει ώρισμένας συνθήκας μεταξύ τών μεταβλητῶν τούτων.

Μία χημική αντίδρασις μεταξύ r χημικῶν ειδῶν ἀποδίδεται συνήθως διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$\sum_1^{r'} \nu_i X_i = \sum_{r'+1}^r \nu_i X_i \quad (7.7.2)$$

Διὰ τῆς ἐξισώσεως ταύτης ὑπονοεῖται ὅτι ἀνά ν_i γραμμομόρια χημικῶν ειδῶν X_i , περιλαμβανομένων μεταξύ τῶν r' , ἀντιδρῶν διὰ νὰ δώσουν ἀνά ν_i γραμμομόρια ειδῶν X_i , περιλαμβανομένων μεταξύ τῶν $r' + 1$ ἕως r . Οἱ ἀριθμοὶ ν_i , οἱ ἐμφανιζόμενοι εἰς τὴν θεωρουμένην ἀντίδρασιν, ὀνομάζονται *στοιχειομετρικοὶ ἀριθμοὶ ἢ στοιχειομετρικοὶ συντελεσταί*, ὀρίζονται δὲ κατὰ τὸν τρόπον ὥστε νὰ ἰσχύῃ ὁ νόμος διατηρήσεως τῆς μάζης.

Ἐντὶ τῆς ἐξισώσεως (2) διὰ τὴν ἀπόδοσιν μιᾶς ἀντιδράσεως εἶναι προτιμότερα ἢ ἐξισώσεις :

$$\sum_1^r \nu_i X_i = 0 \quad (7.7.3)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην συμβατικῶς καθορίζεται τὸ πρόσημον τῶν συντελεστῶν ὡς ἀρνητικὸν διὰ τὰ καταναλισκόμενα, ὡς θετικὸν δὲ διὰ τὰ παραγόμενα κατὰ τὴν ἀντίδρασιν εἶδη.

Ὁ νόμος διατηρήσεως τῆς μάζης επιβάλλει μεταξύ τῶν στοιχειομετρικῶν συντελεστῶν τὴν ἐξίσωσιν :

$$\sum_1^r \nu_i M_i = 0 \quad (7.7.4)$$

ὅπου M_i ἡ γραμμομοριακὴ μᾶζα τοῦ συστατικοῦ X_i .

Εἶναι προφανὲς ὅτι οἱ στοιχειομετρικοὶ συντελεσταὶ ὀρίζονται μόνον ὡς πρὸς τὸν λόγον των καὶ ἐπομένως οἰονδήποτε πολλαπλάσιον ἑνὸς καταλλήλου συνόλου τούτων χαρακτηρίζει τὴν αὐτὴν ἀντίδρασιν. Ἐπίσης πολλαπλάσια θὰ εἶναι ὅμως ἅπαντα τὰ ἔκτατικά μεγέθη τὰ συνυφασμένα μὲ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην. Ἐπομένως πρὸ πάσης θερμοδυναμικῆς μελέτης μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως πρέπει νὰ καθορίζωνται αἱ τιμαὶ τῶν στοιχειομετρικῶν συντελεστῶν τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς.

Διὰ μίαν χημικὴν ἀντίδρασιν ὀρίζεται ἡ μεταβλητὴ προόδου ἀντιδράσεως ἢ συντεταγμένη ἀντιδράσεως ξ διὰ τῆς σχέσεως :

$$d\xi = \frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_r}{\nu_r} \quad (7.7.5)$$

ὅπου dn_i ἡ αὐξησης τοῦ ἀριθμοῦ γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ i κατὰ μίαν

ἀπειροστὴν διεργασίαν. Οὕτως ἐὰν ὁ ἀριθμὸς γραμμομορίων τῶν χημικῶν εἰδῶν εἰς τινα κατάστασιν, λαμβανομένην ὡς ἀρχικὴν, εἶναι $n_1^0, n_2^0, \dots, n_r^0$, ὁ ἀριθμὸς γραμμομορίων n_1, n_2, \dots, n_r τούτων εἰς μεταγενεστέραν κατάστασιν, π. χ. μετὰ χρόνον t , εἰς τὴν ὁποίαν ἡ τιμὴ τῆς μεταβλητῆς ἀντιδράσεως εἶναι ξ , ὑπολογίζεται ἐκ τῶν ἐξισώσεων :

$$\begin{aligned} n_1 - n_1^0 &= \nu_1 \xi \\ &\dots \dots \dots \\ n_i - n_i^0 &= \nu_i \xi \\ &\dots \dots \dots \\ n_r - n_r^0 &= \nu_r \xi \end{aligned} \quad (7.7.6)$$

Ὅτι ὁ δοθεὶς ὀρισμὸς τῆς μεταβλητῆς ἀντιδράσεως εὐρίσκεται ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὸν ὀρισμὸν τῶν στοιχειομετρικῶν συντελεστῶν, ἀποδεικνύεται ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (4) καὶ (5), ὁ ὁποῖος δίδει τὴν ἐξίσωσιν :

$$\sum_1^r M_i dr_i = \sum_1^r dm_i = 0 \quad (7.7.7)$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις ἐκφράζει τὸν νόμον τῆς διατηρήσεως τῆς μάζης κατὰ μίαν ἀπειροστὴν χημικὴν διεργασίαν.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6) προκύπτει ὅτι ἡ μεταβλητὴ ἀντιδράσεως δύναται νὰ κυμαίνεται μεταξὺ τῶν ὁρίων :

$$0 \leq \xi \leq \min \left| \frac{n_i^0}{\nu_i} \right| \quad (7.7.8)$$

ὅπου n_i^0 ὁ ἀρχικὸς ἀριθμὸς γραμμομορίων συστατικοῦ i μεταξὺ τῶν ἀντιδρώντων (πρόσημον ν_i ἀρνητικόν) μὲ τὸν κατ' ἀπόλυτον τιμὴν μικρότερον λόγον $\frac{n_i^0}{\nu_i}$.

Ἡ μεταβλητὴ προόδου ἀντιδράσεως εἶναι, ὡς ἐκ τοῦ ὀρισμοῦ τῆς, ἔκτατικὴ μεταβλητὴ.

Ὁ περισσότερο γνωστὸς εἰς ἀντιδράσεις διαστάσεως ἢ ἰοντισμοῦ βαθμὸς διαστάσεως ὀρίζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$\alpha = \frac{n_1^0 - n_1}{n_1^0} \quad (7.7.9)$$

δυνάμενος νὰ κυμανθῆ μεταξὺ τῶν ὁρίων :

$$0 \leq \alpha \leq 1 \quad (7.7.10)$$

Ο βαθμὸς διαστάσεως εἶναι ἔντατικὴ παράμετρος, συνδέεται δὲ μὲ τὴν μεταβλητὴν προόδου ἀντιδράσεως διὰ τῆς σχέσεως :

$$\alpha = - \frac{\nu_i \xi}{n_i^0} \quad (7.7.11)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (6) διὰ διαιρέσεως ἑκάστης διὰ τοῦ ὀλικοῦ ἀριθμοῦ γραμμομορίων $n = \sum_1^r n_i$ λαμβάνομεν, διὰ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα x_i , τὰς ἐξισώσεις :

$$x_i = \frac{n_i^0 + \nu_i \xi}{n} \quad (i = 1, \dots, r) \quad (7.7.12)$$

Ἐπίσης διὰ προσθέσεως κατὰ μέλη τῶν ἐξισώσεων (6) προκύπτει ὁ ὀλικὸς ἀριθμὸς γραμμομορίων, ὡς ἐξάρτησις τῶν ἀρχικῶν ἀριθμῶν γραμμομορίων καὶ τῆς μεταβλητῆς προόδου. Οὕτως ἔχομεν :

$$n = \sum_1^r n_i = \sum_1^r (n_i^0 + \xi \nu_i) = n^0 + \xi \Delta n \quad (7.7.13)$$

ὅπου $\Delta n = \sum_1^r \nu_i$ καὶ $n^0 = \sum_1^r n_i^0$. Συνδυασμὸς τῶν (12) καὶ (13) δίδει διὰ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα x_i τὴν ἐξίσωσιν :

$$x_i = \frac{n_i^0 + \nu_i \xi}{\sum_1^r n_i^0 + \xi \Delta n} = \frac{x_i^0}{1 + \left(\xi \frac{\Delta n}{n^0} \right)} + \frac{\nu_i \xi}{n^0 + \xi \Delta n} \quad (i=1, \dots, r) \quad (7.7.14)$$

ὅπου $x_i^0 = \frac{n_i^0}{n^0}$ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ συστατικοῦ i διὰ $\xi = 0$.

Διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῆς μεταβλητῆς προόδου ἀντιδράσεως οἰαδήποτε θερμοδυναμικὴ συνάρτησις μιᾶς φάσεως, εἰς τὴν ὁποίαν λαμβάνει χώραν χημικὴ ἀντίδρασις, δύναται νὰ γραφῆ ὡς συνάρτησις τῆς μεταβλητῆς προόδου ἀντιδράσεως καὶ τῶν ἀρχικῶν ἀριθμῶν γραμμομορίων. Ἐπομένως διὰ τὴν θεμελιώδη συνάρτησιν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_r) = U(S, V, n_1^0 + \nu_1 \xi, \dots, n_r^0 + \nu_r \xi) = U(S, V, \xi) \quad (7.7.15)$$

Ἡ τελευταία ἰσχύει διὰ δεδομένην ἀντίδρασιν καὶ δεδομένους ἀρχικοὺς ἀριθμοὺς γραμμομορίων.

Εἰς τὴν περίπτωσιν κλειστῆς φάσεως, εἰς τὴν ὁποίαν λαμβάνει χώραν ἀντίδρασις μεταξύ τῶν συστατικῶν τῆς φάσεως ταύτης, τὰ διαφορικὰ τῶν

θεμελιωδών εξισώσεων δι' άνοικτά συστήματα (εξισώσεις 7.1.20-24), λαμβανομένων υπό ὄψιν τῶν εξισώσεων (5), γράφονται :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \sum_1^r \frac{1}{T} \nu_i \mu_i d\xi$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_1^r \nu_i \mu_i d\xi$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_1^r \nu_i \mu_i d\xi \quad (7.7.16)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_1^r \nu_i \mu_i d\xi$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_1^r \nu_i \mu_i d\xi$$

Υποθέσωμεν ὅτι χημική ἰσορροπία εἰς κλειστήν φάσιν ἔχει ἐπιτευχθῆ. Αὕτη βεβαίως χαρακτηρίζεται ὡς κατάσταση ἀκροτάτου τῶν θεμελιωδῶν συναρτήσεων. Οὕτως ἡ θεμελιώδης συνάρτησις :

$$U(S, V, n_1, \dots, n_r) = U(S, V, n_1^0, \dots, n_r^0, \xi)$$

ὑπὸ ἐπιβεβλημένης συνθήκας :

$$dS = 0, dV = 0, dn_i = \nu_i d\xi \quad (i = 1, \dots, r) \quad (7.7.17)$$

χαρακτηρίζει τὴν κατάσταση ἰσορροπίας διὰ τῆς συνθήκης (7.2.5) :

$$dU = 0 \quad (7.7.18)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη διὰ συνδυασμοῦ πρὸς τὴν δευτέραν τῶν εξισώσεων (16) καὶ τὰς δύο πρώτας τῶν (17) (ἢ τρίτη τῶν συνθηκῶν (17) ἔχει ἤδη χρησιμοποιηθῆ διὰ νὰ προκύψουν αἱ ἐξισώσεις (16) ἐκ τῶν (7.1.20-24)) δίδει :

$$\sum_1^r \nu_i \mu_i d\xi = 0 \quad (7.7.19)$$

Δοθέντος ὅτι ἡ τελευταία ἐξίσωσις ἰσχύει γενικῶς, ἄρα καὶ διὰ $d\xi \neq 0$, αὕτη γράφεται :

$$\sum_1^r \nu_i \mu_i = 0 \quad (\text{χημικὴ ἰσορροπία}) \quad (7.7.20)$$

Εἰς περιπτώσεις ἀνθορμήτου διεργασίας, δεδομένου ὅτι ἡ ἰσορροπία χαρα-

κτηρίζεται ως ελάχιστον έσωτερικῆς ἐνεργείας (συνθήκη 7.2.5) ἔχομεν ἀντὶ τῆς (19) :

$$\sum_1^r \nu_i \mu_i d\xi < 0 \quad (\text{αὐθόρμητος διεργασία}) \quad (7.7.21)$$

Ἡ τελευταία ἀνισότης ἀπαιτεῖ ὅπως, διὰ $d\xi > 0$ (δηλαδή δι' αὐθόρμητον ἀντίδρασιν πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῶν χημικῶν εἰδῶν τῶν ὁποίων οἱ στοιχειομετρικοὶ συντελεσταὶ ἐθεωρήθησαν μὲ πρόσημον θετικόν), ἰσχύη :

$$\sum_1^r \nu_i \mu_i < 0 \quad (\text{αὐθόρμητος διεργασία}) \quad (7.7.22)$$

Ἄντίστροφος ἀνισότης ἰσχύει διὰ $d\xi < 0$.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (16) προκύπτουν αἱ σχέσεις :

$$\begin{aligned} -T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{U, V} &= \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S, P} = \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{V, T} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \sum_1^r \nu_i \mu_i \end{aligned} \quad (7.7.23)$$

Οὕτως αἱ παράγωγοι τῶν θεμελιωδῶν συναρτήσεων ὡς πρὸς τὴν μεταβλητὴν προόδου δίδονται ὡς γραμμικὸς συνδυασμὸς τῶν χημικῶν δυναμικῶν, εἶναι δὲ ἐντατικαὶ ιδιότητες.

Χρησιμοποιοῦντες τὴν ὑπὸ τοῦ De Donder εἰσαχθεῖσαν χημικὴν συγγένειαν A , ὀριζομένην ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως :

$$A = - \sum_1^r \nu_i \mu_i \quad (7.7.24)$$

δυνάμεθα, ἀντὶ τῶν (16), νὰ γράψωμεν :

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV + \frac{A}{T} d\xi \\ dU &= TdS - PdV - Ad\xi \\ dH &= TdS + VdP - Ad\xi \\ dF &= -SdT - PdV - Ad\xi \\ dG &= -SdT + VdP - Ad\xi \end{aligned} \quad (7.7.25)$$

Ἐπίσης αἱ (20) καὶ (21) δίδουν :

$$A = 0 \quad (\text{ἰσορροπία}) \quad (7.7.26)$$

$$\text{Ad}\xi > 0 \quad (\text{αυθόρμητος διεργασία}) \quad (7.7.27)$$

Ούτως εκ τῆς (26) προκύπτει ὅτι εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας ἡ χημικὴ συγγένεια τῆς ἀντιδράσεως μηδενίζεται. Ἀναλόγως ἐκ τῆς ἀνισότητος (27) προκύπτει ὅτι θετικὴ τιμὴ τῆς χημικῆς συγγενείας συνεπάγεται αὐξησιν τῆς μεταβλητῆς προόδου, ἐνῶ ἀρνητικὴ τιμὴ μείωσιν αὐτῆς. Εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν ἡ ἀντίστροφος ἀντίδρασις εἶναι ἡ αὐθόρμητος. Διὰ περισσοτέρας λεπτομερείας, ὡς πρὸς τὴν χημικὴν συγγένειαν, παραπέμπομεν εἰς τοὺς Prigogine καὶ Defay (Chemical Thermodynamics, μετάφρασις εἰς τὴν ἀγγλικὴν ὑπὸ Everett, Longmans, 1954).

Ἐκ τῶν (23) καὶ (24) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \sum_1^r \nu_i \mu_i = -A \quad (7.7.28)$$

Ὅλοκλήρωσις αὐτῆς μεταξὺ 0 καὶ ξ δίδει :

$$\Delta G = \int_0^\xi \sum \nu_i \mu_i d\xi = - \int_0^\xi A d\xi \quad (7.7.29)$$

Ὅριζοντες τὰς μέσας τιμὰς (δεδομένου ὅτι τὰ μ εἶναι γενικῶς συναρτήσεις τῶν ξ καὶ n_i^0), διὰ τῶν ἐξισώσεων :

$$\sum_1^r \nu_i \bar{\mu}_i = \frac{1}{\xi} \int_0^\xi \sum \nu_i \mu_i d\xi, \quad \bar{A} = \frac{1}{\xi} \int_0^\xi A d\xi$$

γράφομεν ἀντὶ τῆς (29) :

$$\Delta G = \sum \nu_i \bar{\mu}_i \xi = -\bar{A} \xi \quad (7.7.30)$$

καὶ ἐπομένως :

$$\Delta G_r = \sum \nu_i \bar{\mu}_i \xi^* = -\bar{A} \xi^*$$

ὅπου $\xi^* = 1$ γραμμοϊσοδύναμον ἀντιδράσεως καὶ ΔG_r ἡ αὐξησης τῆς ἐλευθέρως ἐνθαλπίας τῆς ἀντιδράσεως κατὰ τὴν αὐξησιν, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν, τῆς ξ κατὰ μονάδα. Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ μ_i θεωρηθοῦν ἀνεξάρτητα τῆς συγκεντρώσεως δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$\Delta G_r = \sum \nu_i \mu_i \xi^* \quad (7.7.31)$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις εἰσήχθη ὑπὸ τῶν Lewis-Randall (Thermodynamics and Free Energy of Chemical Substances, McGraw Hill, 1923) καὶ εἶναι πολὺ περισσότερον γνωστὴ τῆς ἀναλόγου (24).

Υποθέσωμεν ότι εις κλειστήν φάσιν λαμβάνουν χώραν μεταξύ r συστατικών s ανεξάρτητοι ἀντιδράσεις. Οὕτως, ἀντι τῆς (3), ἔχομεν:

$$\sum_1^r \nu_i^\sigma X_i = 0 \quad (\sigma = 1, \dots, s) \quad (7.7.32)$$

Εἰς ἑκάστην ἀντίδρασιν ἀντιστοιχεῖ ἡ μεταβλητὴ προόδου ξ^σ ($\sigma=1, \dots, s$). Ἐπομένως ἡ ὀλικὴ μεταβολὴ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων τοῦ συστατικοῦ i , ἡ ὀφειλομένη εἰς τὸ σύνολον τῶν s ἀντιδράσεων, δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τῆν μορφήν:

$$dn_i = \sum_1^s \nu_i^\sigma d\xi^\sigma \quad (i = 1, \dots, r) \quad (7.7.33)$$

Εἰσάγοντες τὴν (33) εἰς τὴν (7.1.21) ἔχομεν:

$$dU = TdS - PdV + \sum_1^s \left(\sum_1^r \nu_i^\sigma \mu_i \right) d\xi^\sigma \quad (7.7.34)$$

Ἀλλὰ διὰ $dS=0$, $dV=0$ ἡ συνθήκη (7.2.5) ἀπαιτεῖ ὅπως:

$$dU = \sum_1^s \left(\sum_1^r \nu_i^\sigma \mu_i \right) d\xi^\sigma = 0 \quad (7.7.35)$$

Δεδομένου ὅτι τὰ $d\xi^\sigma$ εἶναι ἀνεξάρτητοι μεταβληταί, διὰ νὰ ἰσχύη γενικῶς ἡ ἕξισωσις (35) πρέπει νὰ ἰσχύουν αἱ ἕξισώσεις:

$$\sum_1^r \nu_i^\sigma \mu_i = 0 \quad (\sigma = 1, \dots, s) \quad (7.7.36)$$

Οὕτως εἰς περίπτωσιν s ἀνεξαρτήτων ἀντιδράσεων εἰς κλειστήν φάσιν, εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας, ἔχομεν μίαν συνθήκην τῆς μορφῆς (20) δι' ἑκάστην χημικὴν ἀντίδρασιν.

Εἰς τὴν παράγραφον (7.6) ἐδείχθη ὅτι ἀναγκαῖα συνθήκη ἑσωτερικῆς εὐσταθείας φάσεως (ἀνισότης 7.6.31) εἶναι ἡ:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2} \right)_{P, T} > 0 \quad \text{καὶ ἑπομένως} \quad \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} > 0 \quad (i = 1, \dots, c) \quad (7.7.37)$$

Θεωρήσωμεν ὅτι μεταξύ r ἐκ τῶν c συστατικῶν εἶναι δυνατὴ ἀντίδρασις καὶ ὅτι ἡ φάσις εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπία. Ἐστω ὅτι εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας αἱ τιμαὶ τῶν ἀριθμῶν γραμμομορίων τῶν r συστατικῶν καὶ ἡ τιμὴ τῆς μεταβλητῆς προόδου εἶναι ἀντιστοίχως n_1° , n_2° , ..., n_r° καὶ ξ° . Ὑποθέσωμεν ὅτι μία δυνατὴ μετακίνησις, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν, ὀδηγεῖ εἰς παγωμένην κατάστασιν χαρακτηριζομένην ἀπὸ τὰς τιμάς:

$$n_1^e + \delta n_1, \quad n_2^e + \delta n_2, \quad \dots, \quad n_r^e + \delta n_r, \quad \xi^e + \delta \xi$$

Ἡ αὐξησης τῆς ἐλευθέρως ἐνθαλπίας, λόγω αὐξήσεως τῆς μεταβλητῆς προόδου ἀντιδράσεως ξ , δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$\Delta G = \frac{\partial G}{\partial \xi} \delta \xi + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} (\delta \xi)^2 + \dots \quad (7.7.38)$$

Ἡ (38) κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὴν (6.6.6) γράφεται:

$$\Delta G = dG + (1/2) d^2G + \dots \quad (7.7.39)$$

Διὰ συγκρίσεως τῶν (38) καὶ (39) ἔχομεν:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial \xi} \delta \xi, \quad d^2G = \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} (\delta \xi)^2 \quad (7.7.40)$$

Ἀλλὰ ἐκ τῶν (7.2.11) ἔχομεν δι' εὐσταθεῖ ἰσοροπίαν:

$$dG = 0 \quad \text{καὶ} \quad d^2G > 0$$

καὶ ἐπομένως:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} > 0 \quad (7.7.41)$$

Ἡ (41) ἐκφράζει τὴν συνθήκην εὐσταθείας κλειστῆς φάσεως, τῆς ὁποίας τὰ συστατικά ὑπόκεινται εἰς χημικὴν ἀντίδρασιν.

§ 7.8. Κανὼν τῶν φάσεων

Μία ὑδροστατικὴ ἀνοικτὴ φάσις ἐκ c μὴ ἀντιδρώντων χημικῶς συστατικῶν ἀπαιτεῖ, διὰ τὸν πλήρη χαρακτηρισμὸν τῆς καταστάσεώς της, τὰς τιμὰς $c+2$ μεταβλητῶν, ἐκ τῶν ὁποίων c μεταβληταὶ ἀντιστοιχοῦν εἰς ἰσοαριθμοὺς ἀριθμοὺς γραμμομορίων n_i . Οὕτως ἅπασαι αἱ θερμοδυναμικαὶ ιδιότητες τῆς φάσεως, ἐκτατικαὶ καὶ ἐντατικαὶ, καθορίζονται πλήρως. Αἱ ἐντατικαὶ ὅμως ιδιότητες τῆς φάσεως, ὡς μηδενικοῦ βαθμοῦ ἐν σχέσει πρὸς τὰς ἐκτατικὰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς (ἐξισώσεις 7.5.11), δύνανται νὰ ἀποδοθοῦν ὡς συναρτήσεις ἰσοαριθμῶν ἐντατικῶν μεταβλητῶν. Αἱ τελευταῖαι συνήθως ἐπιλέγονται μεταξὺ τῶν P , T καὶ x_i ἢ τῶν P , T καὶ μ_i . Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν, λόγω τῆς ὑπάρξεως τῆς σχέσεως (7.4.2) μεταξὺ τῶν x_i , ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνεξαρτήτων ἐντατικῶν μεταβλητῶν μειοῦται κατὰ μονάδα, δηλαδὴ ἰσοῦται πρὸς $c+1$. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν, λαμβανο-

μένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἐξισώσεως (7.5.14) ἢ ὁποία συνδέει τὰς ἔντατικὰς μεταβλητὰς P , T καὶ μ . Ἐκ τῶν λεχθέντων προκύπτει ὅτι, ἐφ' ὅσον ἐνδιαφερόμεθα διὰ τὰς ἔντατικὰς ιδιότητες μιᾶς φάσεως καὶ οὐχὶ διὰ τὸ ποσὸν ταύτης, $c + 1$ ἔντατικαὶ ιδιότητες εἶναι ἐπαρκεῖς καὶ ἀναγκαῖαι καὶ ἐπομένως ἀνεξάρτητοι μεταβληταί. Δυνάμεθα τουτέστιν νὰ εἴπωμεν ὅτι μίχι φάσις ἐκ c συστατικῶν ἔχει $c + 1$ βαθμοὺς ἐλευθερίας, ἐννοοῦντες ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς.

Ἔστωσαν p φάσεις ἐκ c συστατικῶν ἐκάστη. Ὁ ἀπαιτούμενος ἀριθμὸς ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν πρὸς καθορισμὸν τῆς ἔντατικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος τῶν p φάσεων, θεωρουμένων ἀπομεμονωμένων, ἀνέρχεται εἰς $p(c + 1)$. Μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἀμοιβαίας ἰσορροπίας, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν φάσεων θὰ παραμείνῃ ἀμετάβλητος, θὰ ἰσχύσουν ἀναγκαιῶς αἱ $(c + 2)(p - 1)$ ἐξισώσεις (7.6.21) μεταξὺ τῶν T , P καὶ μ . Ἐπομένως ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν ἢ βαθμῶν ἐλευθερίας f τοῦ ἑτερογενοῦς συστήματος θὰ λάβῃ τὴν τιμὴν :

$$f = p(c + 1) - (c + 2)(p - 1) = c + 2 - p \quad (7.8.1)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη εἶναι γνωστὴ ὡς *κανὼν τῶν φάσεων τοῦ Gibbs*, τυγχάνει δὲ πολλῶν ἐφαρμογῶν εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ἑτερογενῶν συστημάτων.

Οὕτως ὁ μέγιστος ἀριθμὸς βαθμῶν ἐλευθερίας, διὰ δεδομένον ἀριθμὸν συστατικῶν, ἀντιστοιχεῖ εἰς $p = 1$, (σύστημα μονοφασικόν), εἶναι δέ :

$$f_m = c + 1 \quad (7.8.2)$$

Ὁ ἀριθμὸς βαθμῶν ἐλευθερίας :

$$f = c \quad (7.8.3)$$

ἀντιστοιχεῖ εἰς διφασικὸν σύστημα κ.ο.κ. Ὁ μέγιστος δυνατὸς ἀριθμὸς φάσεων διὰ ἑτερογενὲς σύστημα δεδομένου ἀριθμοῦ συστατικῶν c ἀντιστοιχεῖ προφανῶς εἰς $f = 0$, ἥτοι ἔχομεν :

$$p_m = c + 2 \quad (7.8.4)$$

Ἡ ἑτερογενὴς κατάστασις συστήματος ἀπεικονίζεται γεωμετρικῶς εἰς χῶρον $c + 1$ διαστάσεων. Εἰς τὸν χῶρον τοῦτον περιοχαὶ $c + 1$ διαστάσεων ἀπεικονίζουσι ὁμοιογενεῖς καταστάσεις. Περιοχαὶ c διαστάσεων ἀπεικονίζουσι συνύπαρξιν δύο φάσεων καί, τέλος, περιοχαὶ μηδενικῶν διαστάσεων (σημεῖα) ἀντιστοιχοῦν εἰς συνύπαρξιν $c + 2$ φάσεων (μεγίστου δυνατοῦ ἀριθμοῦ φάσεων).

Εἰς ἐναλλακτικὴν μέθοδον ἀποδείξεως τοῦ κανόνος τῶν φάσεων δύναται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἡ ἐξίσωσις Gibbs - Duhem (7.5.14) δι' ἐκάστην φάσιν, ὁμοῦ μὲ τοὺς περιορισμοὺς ὡς πρὸς τὴν μεταβολὴν τῶν ἔντατικῶν

μεταβλητῶν $P^\gamma, T^\gamma, \mu_i^\gamma$ τοὺς ἐπιβαλλομένους ἐκ τῶν συνθηκῶν ἰσορροπίας. Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (7.5.14), διὰ διαιρέσεως διὰ τοῦ ὀλικοῦ ἀριθμοῦ γραμμομορίων τῆς φάσεως, γράφεται :

$$\bar{s}^\gamma dT^\gamma - \bar{v}^\gamma dP^\gamma + \sum_1^c x_i^\gamma d\mu_i^\gamma = 0 \quad (\gamma = \alpha, \dots, p) \quad (7.8.5)$$

Ἡ ἐξίσωσις (5) ἰσχύει εἰς ἐκάστην φάσιν, ἀνεξαρτήτως τῆς ὑπάρξεως ἢ μὴ ἰσορροπίας εἰς τὸ ἑτερογενὲς σύστημα. Ἐὰν ὁμως θεωρήσωμεν μεταβολάς, αἱ ὁποῖαι ὑπόκεινται εἰς τὸν περιορισμὸν τῆς διατηρήσεως τῆς ἀμωιβαίας ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν φάσεων τοῦ ἑτερογενοῦς συστήματος, πρέπει :

$$\left. \begin{aligned} dT^\gamma &= dT \\ dP^\gamma &= dP \\ d\mu_i^\gamma &= d\mu_i \quad (i = 1, \dots, c) \end{aligned} \right\} (\gamma = \alpha, \dots, p) \quad (7.8.6)$$

Ἄντικατάστασις τῶν (6) εἰς τὴν (5) δίδει :

$$\bar{s}^\gamma dT - \bar{v}^\gamma dP + \sum_1^c x_i^\gamma d\mu_i = 0 \quad (\gamma = \alpha, \dots, p) \quad (7.8.7)$$

Οὕτω προκύπτει σύστημα p διαφορικῶν ἐξισώσεων μεταξὺ τῶν $c + 2$ ἐντατικῶν μεταβλητῶν P, T καὶ μ_i . Ἄρα ἐκ τῶν $c + 2$ μεταβλητῶν ἀνεξάρτητοι εἶναι αἱ $c + 2 - p$. Ὁ ἀριθμὸς οὗτος ἀποτελεῖ τοὺς βαθμοὺς ἐλευθερίας f τοῦ συστήματος.

Κατὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ νόμου τῶν φάσεων ἐγένετο σιωπηρῶς ἡ παραδοχὴ ὅτι ἅπαντα τὰ συστατικά εὐρίσκονται εἰς ὅλας τὰς φάσεις. Ἐν τούτοις ἡ παραδοχὴ αὕτη δὲν εἶναι ἀναγκαία διὰ τὴν τελικὴν μορφήν τοῦ κανόνος τῶν φάσεων. Ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι ἐν π.χ. ἐκ τῶν συστατικῶν δὲν εὐρίσκεται εἰς τина φάσιν, θὰ ἔχωμεν μείωσιν τοῦ ὀλικοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ ἑτερογενοῦς συστήματος εἰς $p(c + 1) - 1$. Ἀλλὰ θὰ ἔχωμεν συγχρόνως μείωσιν κατὰ μονάδα εἰς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἐξισώσεων τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τοῦ συστατικοῦ τούτου μεταξὺ τῶν φάσεων τοῦ συστήματος. Οὕτως ἡ μορφή τῆς ἐξισώσεως (1) θὰ παραμείνῃ ἀμετάβλητος. Ὡς παράδειγμα ἔστω σύστημα ἀποτελεσθὲν δι' ἀναμίξεως ὕδατος καὶ καλαμοσακχάρου, εὐρισκόμενον εἰς περιοχὴν θερμοκρασίας κάτω τοῦ 0°C , εἰς τὴν ὁποίαν πάγος, διάλυμα καλαμοσακχάρου καὶ ἀτμοὶ εὐρίσκονται ἐν ἰσορροπία. Ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως (1) δίδει $f = 2 + 2 - 3 = 1$. Ἐν τούτοις ὁ πάγος ἀποτελεῖται ἀπὸ καθαρὸν ὕδωρ, οἱ ἀτμοί, λόγῳ τῆς μὴ πτητικότητος τοῦ καλαμοσακχάρου, ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἀτμοὺς ὕδατος καὶ μόνον ἡ ὑγρὰ φάσις, τὸ διάλυμα, περιέχει ἀμφότερα τὰ συστατικά. Τὸ σύνολον τῶν ἀνε-

ξαρτήτων έντατικῶν μεταβλητῶν τοῦ συστήματος εἶναι 7 (2 διὰ τὸν πάγον, 2 διὰ τοὺς ἀτμοὺς ὕδατος καὶ 3 διὰ τὸ διάλυμα). Αἱ συνθήκαι ἰσορροπίας ἐπιβάλλουν 6 ἐξισώσεις μεταξὺ τῶν έντατικῶν μεταβλητῶν, ἤτοι δύο λόγῳ θερμοκῆς ἰσορροπίας, δύο λόγῳ ὕδροστατικῆς ἰσορροπίας καὶ δύο λόγῳ ἰσορροπίας διαχύσεως, διὰ μόνον τὸ ὕδωρ, τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται καὶ εἰς τὰς τρεῖς φάσεις. Ἀνάλογοι ἐξισώσεις διὰ τὸ καλαμοσάκχαρον, ὡς εὐρισκόμενον μόνον εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, δὲν ὑφίστανται. Ἡ διαφορὰ μεταξὺ τοῦ συνόλου τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν καὶ τῶν ἐξισώσεων δίδει καὶ πάλιν $f = 1$.

Ὡς βαθμὸς ἐλευθερίας τοῦ συστήματος τούτου δύναται νὰ ἐπιλεγῆ ἡ θερμοκρασία ἢ ἡ πίεσις (τάσις ἀτμῶν τοῦ ὕδατος) ἢ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ καλαμοσακχάρου (ἢ τοῦ ὕδατος), ἀλλὰ καὶ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ ὕδατος, ἂν καὶ τὸ τελευταῖον τοῦτο δὲν δύναται νὰ ἐλεγχθῆ ἢ νὰ μετρηθῆ δι' ὁμέσου μεθόδου. Ἐφ' ὅσον ἐπιλεγῆ ἡ ἀνεξάρτητος μεταβλητῆ, ἔστω ἡ θερμοκρασία, καὶ δοθῆ τυχοῦσα (ἐντὸς ὄρισμένων ὁρίων) τιμὴ εἰς ταύτην, ἡ έντατικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος καθορίζεται πλήρως. Ὁ περιορισμὸς τῆς ἐντὸς ὄρισμένων ὁρίων διακυμάνσεως τοῦ ἢ τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας εἶναι ἀποτέλεσμα τοῦ τεθέντος περιορισμοῦ ὡς πρὸς τὴν διατήρησιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν φάσεων. Ἐὰν π.χ. ἡ θερμοκρασία τοῦ ὡς ἄνω περιγραφέντος ἕτερογενοῦς συστήματος λάβῃ τιμὰς $\geq 0^\circ\text{C}$, ὁ πάγος θὰ τακῆ πλήρως καὶ τὸ σύστημα θὰ καταστῆ διφασικόν. Ἀντιθέτως, ἐὰν ἡ θερμοκρασία καταστῆ μικροτέρα ἐνὸς κατωτάτου ὁρίου (χαρακτηριστικοῦ τοῦ συστήματος ὕδωρ - καλαμοσάκχαρον) τὸ διάλυμα θὰ γίνῃ κεκορεσμένον, ἐμφανιζομένης καὶ τετάρτης φάσεως, τοῦ στερεοῦ καλαμοσακχάρου, καὶ ἐπομένως τὸ σύστημα παύει νὰ εἶναι τριφασικόν.

Κατὰ τὴν ἀπόδειξιν τοῦ κανόνος τῶν φάσεων ὑπετέθη ὅτι δὲν ὑφίσταται χημικὴ ἀντίδρασις μεταξὺ ὄλων ἢ μερικῶν ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ συστήματος. Ἡ ἄρσις τοῦ περιορισμοῦ τούτου, καὶ ἐπομένως ἡ ἐπέκτασις τοῦ κανόνος καὶ ἐπὶ συστημάτων μὲ δυνατότητα χημικῆς ἀντιδράσεως μεταξὺ τῶν συστατικῶν των, εἶναι ἀπλή. Δι' ἐκάστην ἀνεξάρτητον χημικὴν ἀντίδρασιν μεταξὺ r ἐκ τῶν συστατικῶν θὰ ἰσχύῃ ἡ ἐξίσωσις (7.7.20), ἡ ἐκφράζουσα τὴν συνθήκην χημικῆς ἰσορροπίας. Ἐπομένως, ἐκάστη ἀνεξάρτητος ἐξίσωσις χημικῆς ἰσορροπίας ἀποτελεῖ πρόσθετον ἐξίσωσιν μεταξὺ τῶν έντατικῶν μεταβλητῶν (τῶν χημικῶν δυναμικῶν) τοῦ συστήματος, μειώνουσα κατὰ μονάδα τοὺς βαθμοὺς ἐλευθερίας τούτου. Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (1) διὰ s ἀνεξαρτήτους χημικὰς ἀντιδράσεις γράφεται:

$$f = c + 2 - p - s \quad (7.8.8)$$

Δέον νὰ σημειωθῆ ὅτι καὶ ἂν ἀκόμη ἡ αὐτὴ χημικὴ ἀντίδρασις λαμβάνῃ χῶραν εἰς πλείονας τῆς μιᾶς φάσεις, μία ἐξ ὄλων εἶναι ἀνεξάρτητος. Πρά-

γματι, εάν εις τὴν φάσιν α ἡ ἐξίσωσις χημικῆς ἰσορροπίας εἶναι ἢ $\sum_1^r \nu_i \mu_i^\alpha = 0$, δεδομένου ὅτι $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots$, αἱ συνθῆκαι χημικῆς ἰσορροπίας εἰς τὰς φάσεις β, \dots, ρ προκύπτουν ὡς συνέπεια τῆς συνθῆκης εἰς τὴν φάσιν α καὶ ἐπομένως δὲν εἶναι ἀνεξάρτητοι.

Εἰς ὠρισμένα συστήματα, λόγῳ εἰδικῶν συνθηκῶν παρασκευῆς τῶν ἢ λόγῳ τῆς φύσεώς τῶν (συνθῆκη ἠλεκτροουδετερότητος εἰς διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν), ἐπιβάλλονται πρόσθετοι συνθῆκαι μεταξὺ τῶν ἐντατικῶν τῶν μεταβλητῶν. Ἐὰν τὸν ἀριθμὸν τῶν προσθέτων τούτων συνθηκῶν παραστήσωμεν διὰ τοῦ b , ἡ ἐξίσωσις (8) γενικεύεται εἰς τὴν :

$$f = c + 2 - p - s - b \quad (7.8.9)$$

Ἐκ τῶν κανῶν τῶν φάσεων ἰσχύει ὑπὸ τὰς ἀκολούθους προϋποθέσεις :

- α) ἡ συμβολὴ ἐπιφανειακῶν φάσεων εἶναι ἀμελητέα,
- β) αἱ φάσεις εἶναι ὑδροστατικά, ἐπομένως μόνη παραμορφωτικὴ συντεταγμένη εἶναι ὁ ὄγκος,
- γ) αἱ μεταξὺ τῶν φάσεων μεσεπιφάνειαι εἶναι παραμορφώσιμοι, διαθερμικαὶ καὶ περαταὶ εἰς ὅλα τὰ συστατικά,
- δ) τὸ ἑτερογενὲς σύστημα εὐρίσκεται εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας.

Πειραματικῶς διαπιστούμεναι ἀποκλίσεις, ὡς πρὸς τὴν ἐφαρμογὴν τοῦ κανόνος τῶν φάσεων, πρέπει νὰ ἀναζητηθοῦν εἰς τὴν μὴ πλήρωσιν τῶν ὡς ἄνω προϋποθέσεων.

7.9. Μέσαι καὶ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ἰδιότητες

Ἐκ τῶν θεμελιωδῶν συναρτήσεων $U(S, V, n)$, $H(S, P, n)$, $F(V, T, n)$ καὶ $G(P, T, n)$ ἡ τελευταία προσφέρεται περισσότερο ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἀναφέρεται εἰς μεταβλητὰς P καὶ T , αἱ ὁποῖαι, ὡς ἐλέχθη, ἀπὸ πειραματικῆς πλευρᾶς μετροῦνται καὶ ἐλέγχονται εὐχερέστερον. Βεβαίως, τόσον ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια ὅσον καὶ ἡ ἐνθαλπία καὶ ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια δύνανται νὰ δοθοῦν ὡς συναρτήσεις τῶν P καὶ T (πέραν τῶν n), εἰάν εἶναι γνωστὴ ἡ θεμελιώδης ἐξίσωσις. Οὕτω δι' ἀπαλοιφῆς τῶν S καὶ V ἐκ τῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, διὰ χρησιμοποίησεως τῶν δύο πρώτων καταστατικῶν ἐξισώσεων (7.5.2), προκύπτει ἡ $U = U(P, T, n)$. Ἡ γνῶσις ὄμως τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων δὲν προϋποτίθεται. Ἀντιθέτως ἐκ τῶν καταστατικῶν ἐξισώσεων, πειραματικῶς προσδιοριζομένων, ἐπιχειρεῖται ἡ κατασκευὴ τῶν θεμελιωδῶν. Ἐφ' ὅσον ὄμως ὡς θεμελιώδης ἐξίσωσις χρησιμοποιηθῆ ἡ $G = G(P, T, n)$, αἱ συναρτήσεις $H(P, T, n)$, $S(P, T, n)$ καὶ $U(P, T, n)$ ἀποκτοῦν ἰδιαιτέραν ἀξίαν, ὡς ἀμέσως συνδεόμεναι πρὸς τὴν θεμελιώδη,

καθώς τούτο προκύπτει εκ τῶν ἐξισώσεων (7.5.17 · 24), ἀλλὰ καὶ εκ τῶν ἐξισώσεων (7.3.5 · 7).

Θὰ ἐξετάσωμεν ἐπομένως, κατὰ τρόπον γενικόν, οἰανδήποτε ἐκτατικήν ιδιότητα Z μιᾶς ἀνοικτῆς φάσεως εἰς μεταβλητὰς T καὶ P . Οὕτω γενικῶς δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$Z = Z(T, P, n_1, \dots, n_c) \quad (7.9.1)$$

Δεδομένου ὅτι αἱ ἐκτατικαὶ ιδιότητες εἶναι ὁμοιογενεῖς συναρτήσεις πρώτου βαθμοῦ, κάμνοντες χρῆσιν τῶν ιδιοτήτων τῶν ὁμοιογενῶν ἐξισώσεων (βλέπε Π. § 3) διὰ P καὶ T σταθερά, γράφομεν:

$$\frac{Z}{\sum_1^c n_i} = Z\left(T, P, \frac{n_1}{\sum_1^c n_i}, \dots, \frac{n_c}{\sum_1^c n_i}\right) \quad (7.9.2)$$

ὅπου ὡς λ ἐλήφθη τὸ ἀντίστροφον τοῦ ὄλικου ἀριθμοῦ γραμμομορίων τῆς φάσεως.

Ὅριζοντες τὴν μέσην γραμμομοριακὴν ιδιότητα \bar{z} μιᾶς φάσεως διὰ τῆς ἐξίσωσως :

$$\bar{z} = \frac{Z}{\sum_1^c n_i} \quad (7.9.3)$$

γράφομεν, ἀντὶ τῆς (2), τὴν ἐξίσωσιν :

$$\bar{z} = \bar{z}(P, T, x_1, \dots, x_{c-1}) \quad (7.9.4)$$

κάμνοντες χρῆσιν τῆς (7.4.2), δηλαδὴ τῆς ἐξίσωσως :

$$\sum_1^c x_i = 1 \quad (7.9.5)$$

Δι' ἀπειροστὴν μεταβολὴν ἔχομεν εκ τῆς (1) :

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial T} dT + \frac{\partial Z}{\partial P} dP + \sum_1^c \frac{\partial Z}{\partial n_i} dn_i \quad (7.9.6)$$

Ὅριζοντες ὡς :

$$z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j \neq n_i} \quad (7.9.7)$$

τὴν ὑπὸ τοῦ Lewis εἰσαχθεῖσαν μερικὴν γραμμομοριακὴν ιδιότητα τοῦ συστατικοῦ i , γράφομεν τὴν (6) ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial T} dT + \frac{\partial Z}{\partial P} dP + \sum_1^c z_i dn_i \quad (7.9.8)$$

'Επίσης ἐκ τῆς (1), ὡς ὁμοιογενοῦς συναρτήσεως πρώτου βαθμοῦ ὡς πρὸς τὰς n_1, \dots, n_c , διὰ P, T σταθερὰ (βλέπε Π.3.2), ἔχομεν :

$$Z = \sum_1^c z_i n_i \quad (7.9.9)$$

Τὸ ὄλικὸν διαφορικὸν τῆς τελευταίας ταύτης εἶναι :

$$dZ = \sum_1^c z_i dn_i + \sum_1^c n_i dz_i \quad (7.9.10)$$

'Αφαιροῦντες τὴν (8) ἐκ τῆς (10) λαμβάνομεν τὴν :

$$\sum_1^c n_i dz_i - \frac{\partial Z}{\partial T} dT - \frac{\partial Z}{\partial P} dP = 0 \quad (7.9.11)$$

ἢ ὅποια εἶναι ὁμοία πρὸς τὴν ἐξίσωσιν Gibbs - Duhem (7.5.14) καὶ χαρακτηρίζεται ὡς *γενικευμένη ἐξίσωσις τῶν Gibbs - Duhem*.

Διὰ διαιρέσεως τῆς (11) διὰ τοῦ ὄλικου ἀριθμοῦ γραμμομορίων τῆς φάσεως καὶ χρησιμοποίησεως τῆς (3) ἔχομεν :

$$\sum_1^c x_i dz_i - \frac{\partial z}{\partial T} dT - \frac{\partial z}{\partial P} dP = 0 \quad (7.9.12)$$

'Υπὸ σταθερὰν δὲ πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν ἡ (12) ἀνάγεται εἰς τὴν :

$$\sum_1^c x_i dz_i = 0 \quad (7.9.13)$$

Διαφορίζοντες τὴν (13) ὡς πρὸς τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα x_k τοῦ συστατικοῦ k , ἢ ἄλλως θεωροῦντες ὡς ἀνεξάρτητον τὴν x_k , καὶ ἐνθυμούμενοι ὅτι ἐκ τῶν c γραμμομοριακῶν κλασμάτων $c-1$ εἶναι ἀνεξάρτητα, ἔχομεν :

$$\sum_{i=1}^c x_i \left(\frac{\partial z_i}{\partial x_k} \right)_{P, T, x_j \neq x_k, x_c} = 0 \quad (k = 1, \dots, c) \quad (7.9.14)$$

'Ἡ μορφή αὕτη τῆς ἐξισώσεως Gibbs - Duhem χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα εἰς τὴν περιοχὴν τῶν διαλυμάτων κατὰ ἰσοθέρμους καὶ ἰσοβαρεῖς διεργασίας, δεικνύει δὲ ὅτι αἱ μεταβολαὶ τῶν μερικῶν γραμμομοριακῶν ἰδιοτήτων ἐκ τῆς συγκεντρώσεως δὲν εἶναι ἀμοιβαίως ἀνεξάρτητοι.

Διαιροῦντες τὴν (9) διὰ τοῦ ὄλικου ἀριθμοῦ γραμμομορίων τῆς φάσεως λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν :