$$\frac{\partial S^\gamma}{\partial U^\gamma} = \frac{1}{T^\gamma} = \frac{1}{T^\gamma}(U^\gamma, x_1^\gamma, \ldots, x_{n-1}^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma) \qquad (7.1.9)$$

Ἡ ἐξίσωσις (6) δύναται νὰ λυθῇ ὡς πρὸς U^γ δίδουσα τὴν ἐξίσωσιν:

$$U^\gamma = U^\gamma(S^\gamma, x_1^\gamma, \ldots, x_{n-1}^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma) \qquad (7.1.10)$$

Αἱ ἐξισώσεις (9) καὶ (10) ἀναφέρονται εἰς γενικευμένας ἀνοικτὰς φάσεις.

Εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ἀνοικτῶν φάσεων ἐνδιαφέρον κυρίως παρουσιάζουν, ὡς ἤδη ἐλέχθη, ὑδροστατικὰ συστήματα διὰ τὰ ὁποῖα μοναδικὴ παραμορφωτικὴ συντεταγμένη εἶναι ὁ ὄγκος τῆς φάσεως V^γ. Ἑπομένως διὰ ταῦτα ἀντὶ τῶν (6), (9) καὶ (10) ἔχομεν τάς:

$$S^\gamma = S^\gamma(U^\gamma, V^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma) \qquad (7.1.11)$$

$$\frac{\partial S^\gamma}{\partial U^\gamma} = \frac{1}{T^\gamma} = \frac{1}{T^\gamma}(U^\gamma, V^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma) \qquad (7.1.12)$$

$$U^\gamma = U^\gamma(S^\gamma, V^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma) \qquad (7.1.13)$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἀποτελεῖ τὴν εἰς ἐνεργειακὴν ἀπεικόνισιν θεμελιώδη ἐξίσωσιν τῶν ἀνοικτῶν συστημάτων. Ἐκ ταύτης διὰ μετασχηματισμοῦ Legendre (5.3.1), λαμβάνονται αἱ συναρτήσεις ἐνθαλπίας, ἐλευθέρας ἐνεργείας καὶ ἐλευθέρας ἐνθαλπίας. Οὕτως ἐκ τῶν μετασχηματισμῶν:

$$\left.\begin{aligned} H &= U + PV \\ F &= U - TS \\ G &= U + PV - TS \end{aligned}\right\} \qquad (7.1.14)$$

λαμβάνομεν τὰς θεμελιώδεις ἐξισώσεις:

$$H^\gamma = H^\gamma(S^\gamma, P^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma) \qquad (7.1.15)$$

$$F^\gamma = F^\gamma(T^\gamma, V^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma) \qquad (7.1.16)$$

$$G^\gamma = G^\gamma(T^\gamma, P^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma) \qquad (7.1.17)$$

Ἡ ἐξίσωσις (17) εἶναι γνωστὴ ὡς θεμελιώδης ἐξίσωσις τοῦ Gibbs.

Τὸ διαφορικὸν τῆς (11), ἐν συνδυασμῷ μὲ τὰς (5.2.5) καὶ (12), γράφεται:

$$dS^\gamma = \frac{dU^\gamma}{T^\gamma} + \frac{P^\gamma}{T^\gamma}dV^\gamma + \sum_1^c \left(\frac{\partial S^\gamma}{\partial n_i^\gamma}\right)_{U^\gamma, V^\gamma, n_j^\gamma \neq n_i^\gamma} dn_i^\gamma \qquad (7.1.18)$$

Εἰσάγοντες τὸ ὑπὸ τοῦ Gibbs ὁρισθὲν μέγεθος διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$\mu_i^\gamma = -T^\gamma \left(\frac{\partial S^\gamma}{\partial n_i^\gamma}\right)_{U^\gamma,\ V^\gamma,\ n_j^\gamma \neq n_i^\gamma} \tag{7.1.19}$$

εἰς τὴν (18) λαμβάνομεν:

$$dS^\gamma = \frac{dU^\gamma}{T^\gamma} + \frac{P^\gamma}{T^\gamma} dV^\gamma - \frac{1}{T^\gamma} \sum_1^c \mu_i^\gamma dn_i^\gamma \tag{7.1.20}$$

Τὸ ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (19) ὁρισθὲν μέγεθος μ_i^γ καλεῖται *χημικὸν δυναμικὸν* τοῦ συστατικοῦ i εἰς τὴν φάσιν γ καὶ ἀποτελεῖ θεμελιῶδες μέγεθος διὰ τὴν θεωρίαν τῶν ἀνοικτῶν φάσεων. Εἶναι ἐντατικὴ ἰδιότης, ὡς παράγωγος πρὸς ἐκτατικὴν μεταβλητὴν (n_i^γ), συναρτήσεως πρώτου βαθμοῦ ὡς πρὸς τὰς ἐκτατικὰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς. Ἡ φυσικὴ σημασία τούτου θὰ δειχθῇ εἰς τὴν παράγραφον (6).

Λύοντες τὴν ἐξίσωσιν (20) ὡς πρὸς dU^γ λαμβάνομεν τήν:

$$dU^\gamma = T^\gamma dS^\gamma - P^\gamma dV^\gamma + \sum_1^c \mu_i^\gamma dn_i^\gamma \tag{7.1.21}$$

Χρησιμοποιοῦντες τοὺς μετασχηματισμοὺς (14) κατ' ἀνάλογον τρόπον πρὸς τὸν περιγραφέντα εἰς τὴν παράγραφον (5.3) ἔχομεν ἐκ τῆς (21):

$$dH^\gamma = T^\gamma dS^\gamma + V^\gamma dP^\gamma + \sum_1^c \mu_i^\gamma dn_i^\gamma \tag{7.1.22}$$

$$dF^\gamma = -S^\gamma dT^\gamma - P^\gamma dV^\gamma + \sum_1^c \mu_i^\gamma dn_i^\gamma \tag{7.1.23}$$

$$dG^\gamma = -S^\gamma dT^\gamma + V^\gamma dP^\gamma + \sum_1^c \mu_i^\gamma dn_i^\gamma \tag{7.1.24}$$

Συγκρίνοντες τὰς ἐξισώσεις (21 - 24) πρὸς τὰ διαφορικὰ τῶν ἐξισώσεων (13) καὶ (15 - 17) λαμβάνομεν:

$$\left(\frac{\partial U^\gamma}{\partial n_i^\gamma}\right)_{S^\gamma,\ V^\gamma,\ n_j^\gamma \neq n_i^\gamma} = \mu_i^\gamma = \mu_i^\gamma (S^\gamma, V^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma) \tag{7.1.25}$$

$$\left(\frac{\partial H^\gamma}{\partial n_i^\gamma}\right)_{S^\gamma,\ P^\gamma,\ n_j^\gamma \neq n_i^\gamma} = \mu_i^\gamma = \mu_i^\gamma (S^\gamma, P^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma) \tag{7.1.26}$$

$$\left(\frac{\partial F^\gamma}{\partial n_i^\gamma}\right)_{T^\gamma,\ V^\gamma,\ n_j^\gamma \neq n_i^\gamma} = \mu^\gamma = \mu_i^\gamma (T^\gamma, V^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma) \tag{7.1.27}$$

$$\left(\frac{\partial G^{\gamma}}{\partial n_i^{\gamma}}\right)_{T^{\gamma},\, P^{\gamma},\, n_j^{\gamma} \neq n_i^{\gamma}} = \mu_i^{\gamma} = \mu_i^{\gamma}(T^{\gamma},\, P^{\gamma},\, n_1^{\gamma}, \ldots\, n_c^{\gamma}) \qquad (7.1.28)$$

Ὡς προκύπτει ἐκ τῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων, τὸ χημικὸν δυναμικὸν μιᾶς φάσεως δίδεται ὡς παράγωγος ὡς πρὸς τὸν ἀριθμὸν γραμμομορίων ὅλων τῶν θεμελιωδῶν συναρτήσεων, εἰς ἑκάστην δὲ περίπτωσιν εἶναι συνάρτησις τῶν ἰδίων ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν μὲ τὰς τῆς ἀντιστοίχου θεμελιώδους συναρτήσεως. Ἑπομένως κατὰ τοὺς διαφόρους μαθηματικοὺς χειρισμοὺς εἶναι ἀπαραίτητον, ἀφοῦ γίνῃ συγκεκριμένη ἐκλογὴ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν εἰς συγκεκριμένον πρόβλημα, τὸ χημικὸν δυναμικὸν νὰ ἐκφράζεται ὡς συνάρτησις τῶν μεταβλητῶν τούτων. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὴν θερμοκρασίαν ὡς καὶ τὴν ἐντροπίαν π. χ. ἡ θερμοκρασία δύναται νὰ δοθῇ ὡς παράγωγος τῆς U ἢ τῆς H ἡ δὲ ἐντροπία τῆς F ἢ τῆς G.

§ 7.2. Συνθῆκαι ἰσορροπίας συνθέτων συστημάτων ἐξ ἀνοικτῶν φάσεων

Μετὰ τὴν γενομένην εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον ἐπέκτασιν τοῦ δευτέρου νόμου καὶ ἐπὶ ἀνοικτῶν φάσεων, εἶναι λογικὸν νὰ δεχθῶμεν τὰς εἰς τὸ κεφάλαιον (6) εἰσαχθείσας γενικὰς συνθήκας ἰσορροπίας καὶ εὐσταθείας συνθέτων συστημάτων ἐκ κλειστῶν φάσεων, ὡς ἰσχυούσας καὶ ἐπὶ συνθέτων κλειστῶν συστημάτων μὲ ἀνοικτὰς φάσεις. Εἰς τὴν περίπτωσιν συνθέτων συστημάτων μὲ κλειστὰς φάσεις τὰ ἐσωτερικὰ διαχωρίσματα ἠδύναντο νὰ τροποποιηθοῦν μερικῶς ἢ ὁλικῶς, ἐπιτρέποντα τὴν ἀνακατανομὴν τῶν ἐκτατικῶν ἐκείνων ἰδιοτήτων τῶν περιλαμβανομένων μεταξὺ τῶν ἀνεξαρτήτων ἐκτατικῶν μεταβλητῶν τῆς ἀντιστοίχου θεμελιώδους ἐξισώσεως. Ἡ τροποποίησις δὲν περιελάμβανε τὴν περίπτωσιν πλήρους ἀφαιρέσεως τῶν διαχωρισμάτων, εἰς τρόπον ὥστε νὰ παραστῇ ἡ δυνατότης πιθανῆς ἀνακατανομῆς τῆς ὕλης μεταξὺ τῶν διαφόρων ὁμοιογενῶν περιοχῶν τοῦ συστήματος. Αἱ διάφοροι περιοχαὶ τοῦ συνθέτου συστήματος παρέμειναν μονίμως κλεισταί. Ἡ ἐπέκτασις ἑπομένως τῶν συνθηκῶν ἰσορροπίας ἀφορᾷ ἀκριβῶς εἰς τὴν πρόσθετον δυνατότητα ἀνακατανομῆς τοῦ χημικοῦ περιεχομένου τοῦ συστήματος μεταξὺ τῶν διαφόρων φάσεων τούτου, τοῦ συνθέτου ὅμως συστήματος, ἐν τῷ συνόλῳ του, παραμένοντος κλειστοῦ. Ἑπομένως τὰ ἐσωτερικὰ διαχωρίσματα θὰ δύνανται νὰ καταστοῦν ἢ πλήρως περατὰ εἰς ὕλην (π. χ. διὰ τῆς ἀφαιρέσεώς των) ἢ ἡμιπερατά, δηλαδὴ περατὰ εἰς ὡρισμένα μόνον χημικὰ εἴδη.

Πρὸς ἐπέκτασιν τῶν συνθηκῶν ἰσορροπίας εἰς σύνθετα συστήματα μὲ ἀνοικτὰς φάσεις πρέπει μεταξὺ τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν, πρὸς περιγραφὴν τῶν δυνατῶν καταστάσεων ἔναντι τῶν ὁποίων ἡ θέσις ἰσορροπίας θὰ χαρακτηρισθῇ ὡς ἀκρότατον, νὰ συμπεριληφθοῦν αἱ ἐκτατικαὶ μεταβληταὶ r_i, αἱ ὁποῖαι ἀφοροῦν εἰς τὸν χαρακτηρισμὸν τοῦ χημικοῦ περιεχομένου τῶν φάσεων καὶ αἱ ὁποῖαι περιλαμβάνονται μεταξὺ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων. Ἐν ἑκάστῃ ὅμως περιπτώσει μεταξὺ τῶν ἐπιβεβλημένων συνθηκῶν τοῦ συνθέτου συστήματος θὰ περιληφθοῦν αἱ συνθῆκαι αἱ ἐκφραζόμεναι διὰ τῶν ἐξισώσεων:

$$\sum_{\alpha}^{p} dn_i^{\gamma} = 0 \quad (i = 1, \ldots, c) \tag{7.2.1}$$

τοῦ ἀθροίσματος λαμβανομένου ἐφ' ὅλων τῶν φάσεων p. Ἡ συνθήκη αὕτη καθορίζει τὸν ἀριθμὸν τῶν μεταβλητῶν τῆς ὁμάδος n_i, αἱ ὁποῖαι θὰ καταστοῦν ἐλεύθεραι. Ἐκ τοῦ συνόλου δηλαδὴ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν n_i, ἀθροιζομένων ἐφ' ὅλων τῶν φάσεων, θὰ ἀφαιρεθῇ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐξισώσεων (1) διὰ νὰ προκύψῃ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν τῆς ὁμάδος ταύτης.

Εἰς τὴν περίπτωσιν κλειστῶν συστημάτων μὲ κλειστὸς φάσεις, ἡ συνθήκη (1) καίτοι ὑφίστατο, ἐν τούτοις ἦτο ἄσχετος, δεδομένου ὅτι αἱ συνθῆκαι κλειστότητος τῶν φάσεων ἀναγκαστικῶς περιέχουν τὴν συνθήκην (1). Μὲ ἄλλας λέξεις ὄχι μόνον τὸ σύνθετον σύστημα ἐν τῷ συνόλῳ του εἶχε σταθερὸν χημικὸν περιεχόμενον, ἀλλὰ καὶ ἑκάστη τῶν φάσεων τούτου εἶχεν ἐπίσης σταθερὸν χημικὸν περιεχόμενον.

Ὑπὸ τὰς ὡς ἄνω παρατηρήσεις γράφομεν ἐν συντομίᾳ τὰς γενικὰς συνθήκας ἰσορροπίας καὶ εὐσταθείας διὰ σύνθετα κλειστὰ συστήματα μὲ ἀνοικτὰς φάσεις.

1. Μέγιστον ἐντροπίας. Ἐπιβεβλημέναι συνθῆκαι:

$$dU = \sum_{\alpha}^{p} dU^{\gamma} = 0, \quad dV = \sum_{\alpha}^{p} dV^{\gamma} = 0, \quad dn_i = \sum_{\alpha}^{p} dn_i^{\gamma} = 0 \quad (i=1,\ldots,c) \tag{7.2.2}$$

Συνθῆκαι εὐσταθοῦς καὶ μετασταθοῦς ἰσορροπίας:

$$dS = 0, \quad d^2S < 0 \tag{7.2.3}$$

γνωσταὶ καὶ ὡς πρῶτον κριτήριον τοῦ Gibbs.

2. Ἐλάχιστον ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Ἐπιβεβλημέναι συνθῆκαι:

$$dS = \sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} = 0, \quad \sum_{\alpha}^{p} dV^{\gamma} = 0, \quad \sum_{\alpha}^{p} dn_i^{\gamma} = 0 \quad (i = 1, \ldots, c) \tag{7.2.4}$$

Συνθῆκαι εὐσταθοῦς καὶ μετασταθοῦς ἰσορροπίας:

$$dU = 0, \quad d^2U > 0 \tag{7.2.5}$$

γνωσταὶ καὶ ὡς δεύτερον κριτήριον τοῦ Gibbs.

3. Ἐλάχιστον ἐνθαλπίας. Ἐπιβεβλημέναι συνθῆκαι :

$$\sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} = 0, \quad dP = 0, \quad \sum_{\alpha}^{p} dn_i^{\gamma} = 0 \quad (i = 1, \ldots, c) \tag{7.2.6}$$

Συνθῆκαι εὐσταθοῦς καὶ μετασταθοῦς ἰσορροπίας :

$$dH = 0, \quad d^2H > 0 \tag{7.2.7}$$

4. Ἐλάχιστον ἐλευθέρας ἐνεργείας. Ἐπιβεβλημέναι συνθῆκαι :

$$dT = 0, \quad \sum_{\alpha}^{p} dV^{\gamma} = 0, \quad \sum_{\alpha}^{p} dn_i^{\gamma} = 0 \quad (i = 1, \ldots, c) \tag{7.2.8}$$

Συνθῆκαι εὐσταθοῦς καὶ μετασταθοῦς ἰσορροπίας :

$$dF = 0, \quad d^2F > 0 \tag{7.2.9}$$

5. Ἐλάχιστον ἐλευθέρας ἐνθαλπίας. Ἐπιβεβλημέναι συνθῆκαι :

$$dT = 0, \quad dP = 0, \quad \sum_{\alpha}^{p} dn_i^{\gamma} = 0 \quad (i = 1, \ldots, c) \tag{7.2.10}$$

Συνθῆκαι εὐσταθοῦς καὶ μετασταθοῦς ἰσορροπίας :

$$dG = 0, \quad d^2G > 0 \tag{7.2.11}$$

§ 7.3. Σχέσεις Maxwell εἰς ἀνοικτὰς φάσεις

Εἰς τὴν παράγραφον (5.5) δι' ἐφαρμογῆς τῆς συνθήκης (Π.2.2) ἐπὶ τῶν θεμελιωδῶν διαφορικῶν ἐξισώσεων προέκυψαν αἱ σχέσεις (5.5.5 - 8), γνωσταὶ ὡς σχέσεις Maxwell. Κατ' ἀνάλογον τρόπον, δι' ἐφαρμογῆς τῆς γενικωτέρας συνθήκης (Π.2.3) ἐπὶ τῶν ἐξισώσεων (7.1.21 - 24), ὁ ἀριθμὸς τῶν σχέσεων αὐξάνεται μετὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συστατικῶν τῆς ἀνοικτῆς φάσεως. Κατωτέρω δίδομεν τὰς σχέσεις, τὰς πέραν τῶν ἤδη ἀναγραφομένων εἰς τὴν παράγραφον (5.5), τὰς προκυπτούσας ἐκ τῶν ἐξισώσεων (7.1.23) καὶ (7.1.24).

Γράφοντες τὴν (7.1.23) διά τινα φάσιν ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$dF = -SdT - PdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots \tag{7.3.1}$$

λαμβάνομεν δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (Π.2.3) τὰς σχέσεις :

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V,n_j} \quad (i=1,\ldots,c) \qquad (7.3.2)$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial \mu^i}{\partial V}\right)_{T,n_j} \quad (i=1,\ldots,c) \qquad (7.3.3)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_k}\right)_{T,V,n_j \neq n_k} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j \neq n_i} \quad (i,k=1,\ldots,c) \qquad (7.3.4)$$

Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἐκ τῆς (7.1.24) λαμβάνομεν :

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} \quad (i=1,\ldots,c) \qquad (7.3.5)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} \quad (i=1,\ldots,c) \qquad (7.3.6)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_j \neq n_k} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j \neq n_i} \quad (i,k=1,\ldots,c) \qquad (7.3.7)$$

§ 7.4. Γραμμομοριακὰ κλάσματα

Εἰς πολλὰς περιπτώσεις ἐνδιαφερόμεθα διὰ τὴν ἐντατικὴν κατάστασιν μιᾶς φάσεως ἀνεξαρτήτως τῆς ἐκτάσεως αὐτῆς. Π. χ. διὰ φάσιν ἀποτελουμένην ἀπὸ ὕδωρ καὶ ἀλκοόλην, ἡ ἐντατικὴ κατάστασις τῆς φάσεως περιγράφεται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, τὴν πίεσιν καὶ τὸν γραμμομοριακὸν λόγον $\frac{n_1}{n_2}$. Βεβαίως ἡ γνῶσις τῶν τιμῶν n_1 καὶ n_2 ὁμοῦ μετὰ τῆς πιέσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας δίδει τὴν πλήρη κατάστασιν τῆς φάσεως.

Αἱ ἐντατικαὶ μεταβληταί, αἱ συνήθως χρησιμοποιούμεναι διὰ τὴν ἐντατικὴν περιγραφὴν μιᾶς φάσεως, εἶναι αἱ P,T καὶ x_i, ὅπου x_i τὸ *γραμμομοριακὸν κλάσμα* τοῦ συστατικοῦ i, ὁριζόμενον διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_1^c n_i} \qquad (7.4.1)$$

τοῦ ἀθροίσματος λαμβανομένου ἐφ' ὅλων τῶν συστατικῶν τῆς φάσεως.

Ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος προκύπτει ὅτι :

$$\sum_1^c x_i = 1 \qquad (7.4.2)$$

Ἐὰν ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνεξαρτήτων συστατικῶν (χημικῶν εἰδῶν) τῆς φάσεως εἶναι c, ἐκ τῶν c+2 μεταβλητῶν T, P, x_i δυναμένων νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν ἐντατικὴν περιγραφὴν τῆς φάσεως, μόνον c+1 εἶναι ἀνεξάρτητοι, λόγῳ τῆς (2). Τοῦτο ἐκφράζομεν συνήθως λέγοντες ὅτι μία φάσις ἐκ c συστατικῶν ἔχει c+1 *θερμοδυναμικοὺς βαθμοὺς ἐλευθερίας.*

§ 7.5. Ἐξισώσεις Euler καὶ Gibbs - Duhem

Δεδομένου ὅτι ἡ ἐξίσωσις (7.1.13) εἶναι ὁμοιογενὴς πρώτου βαθμοῦ ὡς πρὸς τὰς ἐκτατικὰς μεταβλητὰς S^γ, V^γ, n_i^γ, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν ὡς τοῦτο προκύπτει ἐκ τῶν ἰδιοτήτων τῶν ὁμοιογενῶν ἐξισώσεων (Π. 3):

$$U^\gamma = \frac{\partial U^\gamma}{\partial S^\gamma} S^\gamma + \frac{\partial U^\gamma}{\partial V^\gamma} V^\gamma + \sum_1^c \frac{\partial U^\gamma}{\partial n_i^\gamma} n_i^\gamma \qquad (7.5.1)$$

Ἀλλὰ
$$\frac{\partial U^\gamma}{\partial S^\gamma} = T^\gamma, \quad \frac{\partial U^\gamma}{\partial V^\gamma} = -P^\gamma \quad \text{καὶ} \quad \frac{\partial U^\gamma}{\partial n_i^\gamma} = \mu_i^\gamma \qquad (7.5.2)$$

Ἑπομένως ἡ (1) γράφεται :

$$U^\gamma = T^\gamma S^\gamma - P^\gamma V^\gamma + \sum_1^c \mu_i^\gamma n_i^\gamma \qquad (7.5.3)$$

Ἡ τελευταία ὡς ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ τῶν H, F καὶ G (ἐξισώσεις 7.1.14) γράφεται ὑπὸ τὰς ἰσοδυνάμους μορφάς :

$$H^\gamma = T^\gamma S^\gamma + \sum_1^c \mu_i^\gamma n_i^\gamma \qquad (7.5.4)$$

$$F^\gamma = -P^\gamma V^\gamma + \sum_1^c \mu_i^\gamma n_i^\gamma \qquad (7.5.5)$$

$$G^\gamma = \sum_1^c \mu_i^\gamma n_i^\gamma \qquad (7.5.6)$$

Αἱ ἐξισώσεις (4 - 6) δύνανται βεβαίως νὰ προκύψουν δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἰδιότητος τῶν ὁμοιογενῶν ἐξισώσεων ἐπὶ τῶν ἀντιστοίχων θεμελιωδῶν ἐξισώσεων (7.1.15 - 17). Αἱ ἐξισώσεις (3 - 6) ὀνομάζονται *ἐξισώσεις Euler*, ὡς προκύψασαι δι' ἐφαρμογῆς τοῦ θεωρήματος Euler ἐπὶ τῶν ὁμοιογενῶν ἐξισώσεων. Ὀνομάζονται ἐπίσης καὶ *ὡλοκληρωμέναι ἐξισώσεις*, ὡς προκύπτουσαι δι' ὁλοκληρώσεως τῶν ἀντιστοίχων διαφορικῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων (7.1.21 - 24). Ἡ φυσικὴ ἑρμηνεία τῆς ὁλοκληρώσεως ταύτης εἶναι ἡ αὔξησις τοῦ χημικοῦ περιεχομένου τῆς φάσεως διὰ συγχρόνου προσθήκης τοῦ συνόλου τῶν συστατικῶν αὐτῆς εἰς τὴν ἀναλογίαν εἰς τὴν ὁποίαν εὑρίσκονται ἤδη εἰς τὴν φάσιν. Οὕτως ἅπασαι αἱ ἐκτατικαὶ ἰδιότητες αὐξάνονται κατὰ τὸ αὐτὸ ποσοστόν, ἐνῶ αἱ ἐντατικαὶ παραμένουν ἀμετάβλητοι.

Μεταξὺ τῶν ἐφαρμογῶν τῶν ἐξισώσεων Euler εἶναι καὶ ἡ δυνατότης κατασκευῆς τῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως, ἐφ' ὅσον εἶναι γνωσταὶ αἱ ἀντίστοιχοι καταστατικαί. Ὡς ἤδη ἐλέχθη, ἐξ ἑκάστης θεμελιώδους προκύπτουν τόσαι καταστατικαὶ ὅσαι αἱ παράγωγοι αὐτῆς ὡς πρὸς τὰς ἐκτατικὰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς, τῶν ὁποίων ἡ θεμελιώδης εἶναι συνάρτησις. Αἱ παράγωγοι εἶναι βεβαίως συναρτήσεις τῶν αὐτῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν. Οὕτω, κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὰς καταστατικὰς ἐξισώσεις κλειστῶν φάσεων (ἐξισώσεις 5.1.5), ἔχομεν δι' ἀνοικτὰς φάσεις ἐκ τῆς (7.1.13) τὰς καταστατικάς:

$$\left(\frac{\partial U^\gamma}{\partial S^\gamma}\right)_{V^\gamma,\, n_i^\gamma} = T^\gamma = T^\gamma (S^\gamma, V^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma) \tag{7.5.7}$$

$$\left(\frac{\partial U^\gamma}{\partial V^\gamma}\right)_{S^\gamma,\, n_i^\gamma} = -P^\gamma = P^\gamma (S^\gamma, V^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma) \tag{7.5.8}$$

$$\left(\frac{\partial U^\gamma}{\partial n_i^\gamma}\right)_{S^\gamma,\, V^\gamma,\, n_j^\gamma \neq n_i^\gamma} = \mu_i^\gamma = \mu_i^\gamma (S^\gamma, V^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma), (i=1,\ldots,c) \tag{7.5.9}$$

Οὕτω προκύπτουν $c+2$ καταστατικαὶ ἐξισώσεις καὶ ἑπομένως δι' εἰσαγωγῆς τούτων εἰς τὴν ἀντίστοιχον ἐξίσωσιν Euler, εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν τὴν (3), ἐπανακτᾶται ἡ θεμελιώδης. Τοῦτο ἀποτελεῖ σαφὲς παράδειγμα τοῦ βαθμοῦ ἰσοδυναμίας μεταξὺ θεμελιώδους καὶ καταστατικῶν. Ἡ μὲν θεμελιώδης δίδει ἁπάσας τὰς καταστατικάς, διὰ τὴν κατασκευὴν ὅμως τῆς θεμελιώδους ἀπαιτεῖται τὸ σύνολον τῶν καταστατικῶν.

Αἱ καταστατικαὶ ἐξισώσεις (7 - 9) προέκυψαν διὰ παραγωγίσεως συναρτήσεως ὁμοιογενοῦς πρώτου βαθμοῦ, ὡς πρὸς τὰς ἐκτατικὰς μεταβλητὰς αὐτῆς. Εἶναι, ὡς ἐκ τούτου, ἐξισώσεις μηδενικοῦ βαθμοῦ, ὡς πρὸς τὰς ἀνεξαρτήτους ἐκτατικὰς μεταβλητὰς εἰς τὰς ὁποίας ἀναφέρονται. Ἑπομένως ἐὰν αἱ ἐκτατικαὶ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ τούτων πολλαπλασιασθοῦν ἐπὶ τὸν κοινὸν παράγοντα λ (βλέπε Π. 3.1) ἡ τιμή των παραμένει ἀμετάβλητος. Ὑποθέσωμεν ὅτι πολλαπλασιάζομεν ἐπὶ $\lambda = \dfrac{1}{\sum_1^c n_i^\gamma} = \dfrac{1}{n^\gamma}$ τὰς μεταβλητὰς $S^\gamma, V^\gamma, n_1^\gamma, \ldots, n_c^\gamma$. Αἱ (7), (8) καὶ (9) γράφονται:

$$T^\gamma = T^\gamma \left(\frac{S^\gamma}{n^\gamma}, \frac{V^\gamma}{n^\gamma}, \frac{n_1^\gamma}{n^\gamma}, \ldots, \frac{n_c^\gamma}{n^\gamma}\right)$$

$$-P^\gamma = P^\gamma\left(\frac{S^\gamma}{n^\gamma}, \frac{V^\gamma}{n^\gamma}, \frac{n_1^\gamma}{n^\gamma}, \ldots, \frac{n_c^\gamma}{n^\gamma}\right) \qquad (7.5.10)$$

$$\mu_i^\gamma = \mu_i^\gamma\left(\frac{S^\gamma}{n^\gamma}, \frac{V^\gamma}{n^\gamma}, \frac{n_1^\gamma}{n^\gamma}, \ldots, \frac{n_c^\gamma}{n^\gamma}\right) \; (i=1,\ldots,c)$$

Αἱ τελευταῖαι, λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν (7.4.1) καὶ (7.9.3) (μέσαι γραμμομοριακαὶ ἰδιότητες), γράφονται:

$$T^\gamma = T^\gamma(\overline{s^\gamma}, \overline{v^\gamma}, x_1^\gamma, \ldots, x_c^\gamma)$$

$$-P^\gamma = P^\gamma(\overline{s^\gamma}, \overline{v^\gamma}, x_1^\gamma, \ldots, x_c^\gamma) \qquad (7.5.11)$$

$$\mu_i^\gamma = \mu_i^\gamma(\overline{s^\gamma}, \overline{v^\gamma}, x_1^\gamma, \ldots, x_c^\gamma) \; (i=1,\ldots,c)$$

Ἀλλὰ ἔχομεν πρὸς τούτοις τὴν ἐξίσωσιν (7.4.2), $\sum_1^c x_i^\gamma = 1$. Οὕτω προκύπτει σύστημα ἐκ c+3 ἐξισώσεων μὲ c+2 μεταβλητάς. Ἀπαλοιφὴ τῶν $x_1,\ldots,x_c$ $\overline{s^\gamma}$, $\overline{v^\gamma}$, μεταβλητῶν μεταξὺ τῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων, δίδει τὴν ἐξίσωσιν:

$$f(T^\gamma, P^\gamma, \mu_1^\gamma, \ldots, \mu_c^\gamma) = 0 \qquad (7.5.12)$$

Τὸ συμπέρασμα ἐκ τῆς ἐξισώσεως (12) εἶναι ἰσοδύναμον πρὸς τὸ διατυπωθὲν εἰς τὴν παράγραφον (7.4). Ἤτοι ἐκ τῶν c+2 ἐντατικῶν μεταβλητῶν P^γ, T^γ, μ_i^γ δυναμένων νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν ἐντατικὴν περιγραφὴν μιᾶς φάσεως, μόνον αἱ c+1 εἶναι ἀνεξάρτητοι. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν αἱ ἐντατικαὶ μεταβληταί, πλὴν τῶν T^γ καὶ P^γ, εἶναι αἱ μ_i^γ, ἀντὶ τῶν x_i^γ, ἡ δὲ ἐξίσωσις (12) ἀποτελεῖ ἀνάλογον ἐξίσωσιν τῆς (7.4.2).

Εἰς τὸ αὐτὸ συμπέρασμα, τὸ ἐκφραζόμενον διὰ τῆς ἐξισώσεως (12), δυνάμεθα νὰ καταλήξωμεν μὲ ἀφετηρίαν τὴν διαφορικὴν θεμελιώδη ἐξίσωσιν (7.1.21) καὶ τὴν ἐξίσωσιν Euler (3). Οὕτω διαφορίζοντες τὴν (3) ἔχομεν:

$$dU^\gamma = T^\gamma dS^\gamma + S^\gamma dT^\gamma - P^\gamma dV^\gamma - V^\gamma dP^\gamma + \sum_1^c \mu_i^\gamma dn_i^\gamma + \sum_1^c n_i^\gamma d\mu_i^\gamma \qquad (7.5.13)$$

Ἀφαιροῦντες ἐκ ταύτης τὴν (7.1.21) λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν:

$$S^\gamma dT^\gamma - V^\gamma dP^\gamma + \sum_1^c n_i^\gamma d\mu_i^\gamma = 0 \qquad (7.5.14)$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις εἶναι γνωστὴ ὡς *ἐξίσωσις τῶν Gibbs - Duhem*, ἐκφράζει δὲ ὑπὸ διαφορικὴν μορφὴν τὴν ὑπάρχουσαν σχέσιν μεταξὺ τῶν ἐντατικῶν μεταβλητῶν P^γ, T^γ καὶ μ_i^γ. Αὕτη ἀποτελεῖ ἀφετηρίαν σειρᾶς ἐξισώσεων μὲ πολλὰς ἐνδιαφερούσας ἐφαρμογὰς εἰς τὴν περιοχὴν τῶν διαλυμάτων.

Εἰς ἐντροπικὴν ἀπεικόνισιν αἱ ἐξισώσεις Euler καὶ Gibbs - Duhem γράφονται ἀντιστοίχως :

$$S^\gamma = \frac{1}{T^\gamma} U^\gamma + \frac{P^\gamma}{T^\gamma} V^\gamma - \sum_1^c \frac{\mu_i^\gamma}{T^\gamma} n_i^\gamma \qquad (7.5.15)$$

$$U^\gamma d\left(\frac{1}{T^\gamma}\right) + V^\gamma d\left(\frac{P^\gamma}{T^\gamma}\right) - \sum_1^c n_i^\gamma d\left(\frac{\mu_i^\gamma}{T^\gamma}\right) = 0 \qquad (7.5.16)$$

Ὡς κατ' ἐπανάληψιν ἐλέχθη, ἡ γνῶσις μιᾶς ἐκ τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων μιᾶς φάσεως παρέχει τὴν δυνατότητα ὑπολογισμοῦ ὅλων τῶν θερμοδυναμικῶν ἰδιοτήτων τῆς φάσεως ταύτης. Ὡς παράδειγμα ἔστω ὅτι δίδεται ἡ θεμελιώδης ἐξίσωσις $G = f(P, T, n_1, \ldots, n_c)$ μιᾶς φάσεως. Αἱ ὑπόλοιποι θερμοδυναμικαὶ ἰδιότητες τῆς φάσεως ὑπολογίζονται ἐκ τῶν παραγώγων αὐτῆς. Οὕτω λαμβάνομεν :

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \qquad (7.5.17)$$

$$H = G + TS = G - T\frac{\partial G}{\partial T} \qquad (7.5.18)$$

$$V = \frac{\partial G}{\partial P} \qquad (7.5.19)$$

$$U = G + TS - PV = G - T\frac{\partial G}{\partial T} - P\frac{\partial G}{\partial P} \qquad (7.5.20)$$

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \quad (i = 1, \ldots, c) \qquad (7.5.21)$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial n_i} = -s_i \quad (i=1,\ldots,c) \qquad (7.5.22)$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial n_i} = v_i \quad (i=1,\ldots,c) \qquad (7.5.23)$$

$$\frac{\partial(\mu_i / T)}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial \mu_i}{\partial T} - \frac{\mu_i}{T^2} = -\frac{s_i}{T} - \frac{\mu_i}{T^2} = \frac{-Ts_i - \mu_i}{T^2} = -\frac{h_i}{T^2}$$

$$(i = 1, \ldots, c) \qquad (7.5.24)$$

Εἰς τὰς (22) καὶ (23) ἐγένετο χρῆσις τῶν (7.3.5 - 6) ἀντιστοίχως. Τὰ μεγέθη s_i , v_i καὶ h_i εἶναι ἀντιστοίχως ἡ *μερικὴ γραμμομοριακὴ ἐντροπία*,

ὁ *μερικὸς γραμμομοριακὸς ὄγκος* καὶ ἡ *μερικὴ γραμμομοριακὴ ἐνθαλπία*
Τέλος ἐκ τῆς $TS + G = H$ διὰ μερικῆς παραγωγίσεως, ὡς πρὸς n_i ὑπὸ P, T καὶ $n_j \neq n_i$ σταθερά, προκύπτει ὅτι:

$$Ts_i + \mu_i = h_i \qquad (i = 1, \ldots, c) \tag{7.5.25}$$

§ 7.6. 'Ισορροπία ἑτερογενοῦς συστήματος

Εἰς τὴν παράγραφον (7.1) ὡρίσθη τὸ χημικὸν δυναμικὸν συστατικοῦ i εἰς φάσιν γ διὰ τῶν ἐξισώσεων:

$$\begin{aligned}\mu_i^\gamma = -T^\gamma\left(\frac{\partial S^\gamma}{\partial n_i^\gamma}\right)_{U^\gamma,\, V^\gamma,\, n_j^\gamma \neq n_i^\gamma} &= \left(\frac{\partial U^\gamma}{\partial n_i^\gamma}\right)_{S^\gamma,\, V^\gamma,\, n_j^\gamma \neq n_i^\gamma} \\ = \left(\frac{\partial H^\gamma}{\partial n_i^\gamma}\right)_{S^\gamma,\, P^\gamma,\, n_j^\gamma \neq n_i^\gamma} &= \left(\frac{\partial F^\gamma}{\partial n_i^\gamma}\right)_{V^\gamma,\, T^\gamma,\, n_j^\gamma \neq n_i^\gamma} \\ &= \left(\frac{\partial G^\gamma}{\partial n_i^\gamma}\right)_{P^\gamma,\, T^\gamma,\, n_j^\gamma \neq n_i^\gamma}\end{aligned} \tag{7.6.1}$$

Εἰς τὰς ἐν συνεχείᾳ διατυπωθείσας διαφορικὰς θεμελιώδεις ἐξισώσεις ἐμφανίζονται νέοι ὅροι, εἰς τοὺς ὁποίους τὸ χημικὸν δυναμικὸν ἀποτελεῖ τὴν συζυγῆ ἐντατικὴν μεταβλητὴν τοῦ διαφορικοῦ τῶν ἀριθμῶν γραμμομορίων, κατ' ἀνάλογον τρόπον ὡς ἡ θερμοκρασία καὶ ἡ πίεσις ἀποτελοῦν τὰς ἐντατικὰς μεταβλητὰς τῶν συζυγῶν των ἐκτατικῶν μεταβλητῶν dS καὶ dV.

'Η φυσικὴ σημασία τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ δύναται νὰ δειχθῇ εἰς τὴν ἀκόλουθον ἁπλῆν περίπτωσιν: ἔστω σύστημα κλειστὸν χωριζόμενον εἰς δύο ὁμοιογενεῖς περιοχὰς (φάσεις), α καὶ β, δι' ἐσωτερικοῦ διαθερμικοῦ καὶ κινητοῦ διαχωρίσματος. Τὸ σύνθετον τοῦτο σύστημα εὑρίσκεται ἐν ἐπαφῇ πρὸς ἀποθήκην θερμότητος, τηροῦσαν τὴν θερμοκρασίαν τοῦ συστήματος εἰς σταθερὰν καὶ ὁμοιόμορφον τιμὴν T. 'Επίσης, κατάλληλος ἀποθήκη ὄγκου τηρεῖ τὴν πίεσιν ἐπὶ τοῦ συστήματος σταθερὰν καὶ ὁμοιόμορφον, ἔστω P. Αἱ φάσεις α καὶ β ἀποτελοῦνται ἀπὸ μῖγμα c ἀνεξαρτήτων, χημικῶς μὴ ἀντιδρώντων, συστατικῶν. Τὸ διαχώρισμα καθίσταται ἡμιπερατὸν ὡς πρὸς ἓν ἐκ τῶν συστατικῶν, ἔστω τὸ i. Οὕτως ἐπιτρέπεται ἡ ἀνακατανομὴ τῆς μάζης μόνον τοῦ συστατικοῦ τούτου μεταξὺ τῶν φάσεων α καὶ β. 'Η νέα θέσις ἰσορροπίας τοῦ συνθέτου συστήματος χαρακτηρίζεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (6.3.20) δηλαδὴ τῆς:

$$dG = 0 \tag{7.6.2}$$

Λόγῳ τῶν ἐπιβεβλημένων συνθηκῶν ἔχομεν:

$$dT^\alpha = dT^\beta = dT = 0 \tag{7.6.3}$$

$$dP^\alpha = dP^\beta = dP = 0 \qquad (7.6.4)$$

$$dn_k^\alpha = dn_k^\beta = 0 \quad (k = 1, \ldots, c \neq i) \qquad (7.6.5)$$

$$dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0 \qquad (7.6.6)$$

Ὑπὸ τὰς συνθήκας (3 - 6) αἱ θεμελιώδεις ἐξισώσεις τῶν φάσεων α καὶ β εἶναι:

$$dG^\alpha = \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} dn_i^\alpha, \; dG^\beta = \frac{\partial G^\beta}{\partial n_i^\beta} dn_i^\beta \qquad (7.6.7)$$

αἱ ὁποῖαι ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ (ἐξίσωσις 1) γράφονται:

$$dG^\alpha = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha, \; dG^\beta = \mu_i^\beta dn_i^\beta \qquad (7.6.8)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (8) καὶ (2) ἔχομεν:

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \qquad (7.6.9)$$

Ἡ τελευταία, λόγῳ τῆς συνθήκης (6), γράφεται:

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \qquad (7.6.10)$$

Δεδομένου ὅτι τὸ σύστημα εὑρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ, ἡ ἐξίσωσις (10) ἰσχύει διὰ δυνατὴν μετακίνησιν εἰς τὴν ὁποίαν $dn_i^\alpha \neq 0$. Ἄρα, εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας ἰσχύει:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \qquad (7.6.11)$$

Ὑποθέσωμεν ὅτι τὸ σύστημα κατὰ τὴν πορείαν του πρὸς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας, μετὰ τὴν τροποποίησιν τοῦ διαχωρίσματος εἰς ἡμιπερατόν, εὑρίσκεται ἐγγὺς ἀλλ' ὄχι ἀκριβῶς εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει διὰ τὴν αὐθόρμητον μετάβασιν πρὸς τὴν ἰσορροπίαν θὰ ἰσχύῃ, ἀντὶ τῆς (2), ἡ (6.6.26), δηλαδὴ ἡ:

$$dG < 0 \qquad (7.6.12)$$

καὶ ἑπομένως, ἀντὶ τῆς (10), ἡ:

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha < 0 \qquad (7.6.13)$$

Ἐκ τῆς (13) προκύπτει ὅτι ἡ διαφορὰ $\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta$ ἔχει ἀντίθετον πρόσημον τοῦ διαφορικοῦ dn_i^α. Οὕτως ἐὰν ἰσχύῃ $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$, τὸ διαφορικὸν dn_i^α ἔχει ἀρνητικὴν τιμήν, δηλαδὴ τὸ συστατικὸν i μειοῦται εἰς τὴν φάσιν α καὶ αὐξάνεται εἰς τὴν φάσιν β. Μὲ ἄλλας λέξεις λαμβάνει χώραν διάχυσις τοῦ συστατικοῦ i, ἐκ τῆς φάσεως, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ τιμὴ τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ του εἶναι ὑψηλοτέρα, πρὸς τὴν φάσιν εἰς τὴν ὁποίαν ἡ τιμή του εἶναι χαμηλοτέρα, ἀποκαθίσταται δὲ ἰσορροπία ὡς πρὸς διάχυσιν, ὅταν αἱ τιμαὶ τῶν χημικῶν δυναμικῶν εἰς τὰς δύο φάσεις ἐξισωθοῦν, ὡς τοῦτο προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (11). Ἡ φυσικὴ σημασία ἐπομένως τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν τῆς θερμοκρασίας καὶ πιέσεως. Διαφορὰ εἰς τὴν θερμοκρασίαν ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἀνακατανομὴν τῆς ἐνεργείας, διὰ ροῆς θερμότητος ἐκ τῆς φάσεως τῆς εὑρισκομένης εἰς ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν πρὸς τὴν φάσιν χαμηλοτέρας θερμοκρασίας. Ἡ διαφορὰ πιέσεως ὁδηγεῖ ἀναλόγως εἰς ἀνακατανομὴν τοῦ ὄγκου διὰ διαστολῆς τῆς φάσεως ὑψηλοτέρας πιέσεως καὶ συστολῆς τῆς φάσεως τῆς εὑρισκομένης ὑπὸ χαμηλοτέραν πίεσιν. Διαφορὰ εἰς τὸ χημικὸν δυναμικὸν ὁδηγεῖ εἰς τὴν ἀνακατανομὴν τοῦ συστατικοῦ εἰς τὸ ὁποῖον τοῦτο ἀναφέρεται, διὰ ροῆς ὕλης (διαχύσεως) πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς φάσεως μὲ τὸ μικρότερον δυναμικόν.

Πρὸς γενίκευσιν τῆς προηγουμένης εἰδικῆς περιπτώσεως θεωρήσωμεν ἑτερογενὲς σύστημα ἐκ p φάσεων ($\alpha, \beta, \ldots, p$) καὶ c συστατικῶν ($1, 2, \ldots, c$) εὑρισκόμενον ἐν ἰσορροπίᾳ. Αἱ ἐπιφάνειαι διαχωρισμοῦ τῶν φάσεων θεωροῦνται διαθερμικαί, περαταὶ εἰς ἅπαντα τὰ συστατικὰ καὶ παραμορφώσιμοι (κινηταί). Χημικὴ ἀντίδρασις μεταξὺ τῶν συστατικῶν τοῦ συστήματος θεωρεῖται, πρὸς τὸ παρόν, ὡς ἀποκλειομένη καὶ ἐπομένως ἅπαντα τὰ συστατικὰ εἶναι ἀνεξάρτητα. Ὡς ἐπιβεβλημένας εἰς τὸ σύστημα συνθήκας θεωροῦμεν τὰς ἐκφραζομένας ὑπὸ τῶν ἐξισώσεων:

$$\sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} = 0 \tag{7.6.14}$$

$$\sum_{\alpha}^{p} dV^{\gamma} = 0 \tag{7.6.15}$$

$$\sum_{\alpha}^{p} dn_i^{\gamma} = 0, \quad (i = 1, \ldots, c) \tag{7.6.16}$$

Ἐφαρμογὴ τῆς ἀρχῆς ἐνεργειακοῦ ἐλαγίστου δι' ἁπάσας τὰς δυνατὰς μετακινήσεις, ὑπὸ τὰς ὡς ἄνω ἐπιβεβλημένας συνθήκας, δίδει:

$$dU = \sum_{\alpha}^{p} dU^{\gamma} = 0 \tag{7.6.17}$$

Ἀλλὰ ἐκ τῆς θεμελιώδους ἐνεργειακῆς ἐξισώσεως ἔχομεν δι' ἑκάστην τῶν φάσεων:

$$\begin{aligned} dU^{\alpha} &= T^{\alpha}\, dS^{\alpha} - P^{\alpha}\, dV^{\alpha} + \sum_{1}^{c} \mu_i^{\alpha}\, dn_i^{\alpha} \\ &\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ dU^{p} &= T^{p}\, dS^{p} - P^{p}\, dV^{p} + \sum_{1}^{c} \mu_i^{p}\, dn_i^{p} \end{aligned} \tag{7.6.18}$$

῾Η (17), λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν ἐξισώσεων (18), γράφεται:

$$dU = \sum_{\alpha}^{p} dU^{\gamma} = \sum_{\alpha}^{p} T^{\gamma}\, dS^{\gamma} - \sum_{\alpha}^{p} P^{\gamma}\, dV^{\gamma} + \sum_{1}^{c}\sum_{\alpha}^{p} \mu_i^{\gamma}\, dn_i^{\gamma} = 0 \qquad (7.6.19)$$

῾Η λύσις τοῦ τεθέντος προβλήματος θὰ ὁδηγήσῃ εἰς τὰς ἀναγκαίας συνθήκας διὰ τὴν ὕπαρξιν ἰσορροπίας, ὡς αὕτη ἐκφράζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως (19). Μαθηματικῶς πρόκειται περὶ προβλήματος ἀκροτάτου (ἐλαχίστου εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν) ὑπὸ συνθήκας, ἡ λύσις τοῦ ὁποίου ἐπιτυγχάνεται εὐχερῶς διὰ τῆς μεθόδου τῶν ἀπροσδιορίστων πολλαπλασιαστῶν. Πρὸς τοῦτο πολλαπλασιάζομεν ἑκάστην τῶν $c+2$ ἐξισώσεων συνθηκῶν (14 - 16) ἐπὶ ἕνα πρὸς τὸ παρὸν ἀπροσδιόριστον ἀλλὰ σταθερὸν παράγοντα (πολλαπλασιαστήν), ἀκολούθως προσθέτομεν ταύτας καὶ τὸ προκύπτον ἄθροισμα ἀφαιροῦμεν ἐκ τῆς (19). Οὕτως ἐὰν ὡς πολλαπλασιασταὶ ἐπιλεγοῦν οἱ ϑ, σ, λ_i $(i = 1, \ldots, c)$, τὸ ἀποτέλεσμα δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$\sum_{\alpha}^{p} (T^{\gamma} - \theta) dS^{\gamma} - \sum_{\alpha}^{p} (P^{\gamma} + \sigma) dV^{\gamma} + \sum_{1}^{c}\sum_{\alpha}^{p} (\mu_i^{\gamma} - \lambda_i)\, dn_i^{\gamma} = 0 \qquad (7.6.20)$$

῾Η ἐξίσωσις περιέχει $c+2$ ἀθροίσματα, τῶν ὁποίων αἱ μεταβληταὶ εἶναι ἀντιστοίχως dS^{γ}, dV^{γ} καὶ dn_i^{γ} $(i = 1, \ldots, c)$. Εἰς ἕκαστον τῶν ἀθροισμάτων, λόγῳ τῶν ἐξισώσεων (14 - 16), μία τῶν μεταβλητῶν εἶναι ἐξηρτημένη. Διὰ καταλλήλου ἐκλογῆς τοῦ ἀντιστοίχου πολλαπλασιαστοῦ μηδενίζομεν τὸν συντελεστὴν μιᾶς τυχαίως ἐπιλεγείσης ὡς ἐξηρτημένης μεταβλητῆς καὶ οὕτως ὅλαι αἱ παραμένουσαι εἰς ἕκαστον ἄθροισμα μεταβληταὶ καθίστανται ἀνεξάρτητοι. Ἐπομένως διὰ νὰ ἰσχύῃ ἡ ἐξίσωσις (20) γενικῶς, πέραν δηλαδὴ τῆς περιπτώσεως καθ' ἣν ὅλαι ἢ τινὲς τῶν μεταβλητῶν $dS^{\gamma}, \ldots,$ $dV^{\gamma}, \ldots$ κλπ. ἰσοῦνται πρὸς μηδέν, πρέπει ἕκαστος τῶν συντελεστῶν εἰς τὰ ἀθροίσματα νὰ μηδενίζεται κεχωρισμένως. Οὕτω πρέπει νὰ ἰσχύουν αἱ ἐξισώσεις:

$$\begin{aligned} T^{\alpha} &= T^{\beta} = \ldots = T^{p} \, (= \theta) \\ P^{\alpha} &= P^{\beta} = \ldots = P^{p} \, (= -\sigma) \\ \mu_1^{\alpha} &= \mu_1^{\beta} = \ldots = \mu_1^{p} \, (= \lambda_1) \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu_c^{\alpha} &= \mu_c^{\beta} = \ldots = \mu_c^{p} \, (= \lambda_c) \end{aligned} \qquad (7.6.21)$$

Αἱ $(c+2)(p-1)$ ἐξισώσεις (21) ἀποτελοῦν τὴν ἀναγκαίαν συνθήκην ὑπάρξεως ἰσορροπίας εἰς ἑτερογενὲς σύστημα. Ἐπιβάλλουν τὴν ὕπαρξιν θερμικῆς ἰσορροπίας, ὑδροστατικῆς ἰσορροπίας καὶ ὑλικῆς ἰσορροπίας ἢ ἰσορροπίας ὡς πρὸς διάχυσιν. Ἡ τελευταία ἐκφράζεται διὰ τῶν c ἐξισώσεων χημικῶν δυναμικῶν τῶν (21), αἱ ὁποῖαι ἀπαιτοῦν, ὅπως τὸ χημικὸν δυναμικὸν ἑκάστου τῶν συστατικῶν ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν εἰς ὅλας τὰς φάσεις τοῦ συστήματος.

Αἱ προκύψασαι συνθῆκαι εἶναι συγχρόνως καὶ ἐπαρκεῖς, ὡς ἀποδεικνύεται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ κατάστασις τοῦ ἑτερογενοῦς συστήματος χαρακτηρίζεται πλήρως ἐκ τῶν ἐξισώσεων (21) καὶ τῶν ἐξισώσεων τῶν συνθηκῶν (14-16). Οὕτως, ἑκάστη φάσις διὰ τὸν πλήρη χαρακτηρισμόν της ἀπαιτεῖ τὸν καθορισμὸν τῶν τιμῶν τῶν $c+2$ ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν (τῆς ἐντροπίας, τοῦ ὄγκου καὶ τῶν ἀριθμῶν γραμμομορίων), τὸ δὲ σύστημα, ὡς ἀποτελούμενον ἐκ p φάσεων, ἀπαιτεῖ διὰ τὸν χαρακτηρισμόν του τὰς τιμὰς $p(c+2)$ μεταβλητῶν. Ὑπάρχουν ὅμως μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν τούτων $(c+2)(p-1)$ ἐξισώσεις καταστατικαὶ (ἐξισώσεις 21) καὶ $c+2$ ἐξισώσεις ἐπιβεβλημένων συνθηκῶν (ἐξισώσεις 14-16), ἤτοι $p(c+2)$ ἐξισώσεις, αἱ ὁποῖαι καθορίζουν πλήρως τὰς $p(c+2)$ ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς τοῦ ἑτερογενοῦς συστήματος.

Ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ περίπτωσις, κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ φάσεις τοῦ συστήματος δὲν εἶναι ἅπασαι πλήρως ἐλεύθεραι πρὸς ἀνακατανομὴν τοῦ ὄγκου καὶ τῶν συστατικῶν των. Ἔστω ὅτι εἰς τὸ προηγούμενον σύστημα μεταξὺ τῶν p φάσεων παρεμβάλλονται διαχωρίσματα διαθερμικά, ἀκίνητα καὶ ἡμιπερατὰ ὡς πρὸς τὰ s ἐκ τῶν c συστατικῶν $(s<c)$.

Αἱ ἐπιβεβλημέναι συνθῆκαι, ηὐξημέναι εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, εἶναι αἱ:

$$\sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} = 0 \tag{7.6.22}$$

$$dV^{\gamma} = 0 \quad (\gamma = \alpha, \ldots, p) \tag{7.6.23}$$

$$\sum_{\alpha}^{p} dn_i^{\gamma} = 0 \quad (i = 1, \ldots, s) \tag{7.6.24}$$

$$dn_k^{\gamma} = 0 \quad (\gamma = \alpha, \ldots, p,\ k = s+1, \ldots, c) \tag{7.6.25}$$

Ἡ ἀντίστοιχος ἐξίσωσις τῆς (19) εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην εἶναι ἡ:

$$dU = \sum_{\alpha}^{p} T^{\gamma}\, dS^{\gamma} + \sum_{1}^{s} \sum_{\alpha}^{p} \mu_i^{\gamma}\, dn_i^{\gamma} = 0 \tag{7.6.26}$$

δεδομένου ὅτι οἱ ὑπόλοιποι ὅροι μηδενίζονται λόγῳ τῶν (23) καὶ (25). Πολλαπλασιάζοντες τὰς (22) καὶ (24) ἐπὶ τοὺς πολλαπλασιαστὰς θ καὶ λ_i ἀντιστοίχως $(i = 1, \ldots, s)$, προσθέτοντες ταύτας καὶ ἀφαιροῦντες τὸ ἄθροισμα ἐκ τῆς (26) λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν:

$$\sum_{\alpha}^{p}(T^{\gamma}-\theta)dS^{\gamma}+\sum_{1}^{s}\sum_{\alpha}^{p}(\mu_i^{\gamma}-\lambda_i)dn_i^{\gamma}=0 \qquad (7.6.27)$$

Ἐκ τῆς τελευταίας προκύπτουν αἱ συνθῆκαι:

$$T^{\alpha}=T^{\beta}=\ldots=T^{p}=T \qquad (7.6.28)$$

$$\mu_i^{\alpha}=\mu_i^{\beta}=\ldots=\mu_i^{p}\,(i=1,\ldots,s) \qquad (7.6.29)$$

Οὕτως ἐπικρατεῖ θερμικὴ ἰσορροπία εἰς τὸ σύστημα, ὡς καὶ ἰσορροπία διαχύσεως ὡς πρὸς τὰ s ἐκ τῶν c συστατικῶν, δὲν ὑφίσταται ὅμως ὑδροστατικὴ ἰσορροπία (ἡ πίεσις εἶναι διάφορος εἰς ἑκάστην φάσιν), ὡς καὶ ἰσορροπία διαχύσεως ὡς πρὸς τὰ c — s συστατικά.

Εἰς τὴν μερικὴν ταύτην ἰσορροπίαν, ὀνομαζομένην καὶ *ἰσορροπίαν μεμβρανῶν*, ἀνήκει καὶ ἡ ὠσμωτικὴ ἰσορροπία, ἡ ὁποία θὰ ἐξετασθῇ λεπτομερέστερον εἰς τὴν παράγραφον (10.23).

Ἐσωτερικὴ εὐστάθεια φάσεως. Ἓν τρίτον κριτήριον εὐσταθείας μιᾶς φάσεως (πέραν τῶν κριτηρίων θερμικῆς καὶ ὑδροστατικῆς ἰσορροπίας) προκύπτει ἐκ τῆς γενικῆς συνθήκης εὐσταθείας μιᾶς φάσεως, ἐὰν ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν καὶ δυναταὶ μετακινήσεις ἐκ τῆς ἰσορροπίας, ὀφειλόμεναι εἰς μετακινήσεις τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν n_i τῆς φάσεως. Πρὸς τοῦτο θεωρήσωμεν φάσιν ἐν ἰσορροπίᾳ ὑπὸ συνθήκας σταθερᾶς θερμοκρασίας καὶ πιέσεως, περιβαλλομένην ὑπὸ ἀδιαπεράτων τοιχωμάτων. Ὑποθέσωμεν τὴν φάσιν διῃρημένην εἰς δύο ἴσα τμήματα α καὶ β καὶ ἂς θεωρήσωμεν μετακίνησιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ συστατικὸν i εἰς τὸ τμῆμα α αὐξάνεται εἰς $\frac{1}{2}(n_i+\delta n_i)$ συγχρόνως δὲ εἰς τὸ β μειοῦται εἰς $\frac{1}{2}(n_i-\delta n_i)$, ἐνῷ ἡ πίεσις καὶ ἡ θερμοκρασία παραμένουν σταθεραὶ καὶ ὁμοιόμορφοι καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τῆς φάσεως. Ὡς ἀποτέλεσμα τῆς μετακινήσεως ταύτης ἡ ἐλευθέρα ἐνθαλπία G μεταβάλλεται, τῆς μεταβολῆς παρεχομένης, δι' ἀναπτύξεως κατὰ Taylor, κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸν ἐκτεθέντα εἰς τὴν παράγραφον (6.7). Οὕτω προκύπτει:

$$d^2G=\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i{}^2}\right)_{T,\,P,\,n_j\neq n_i}(\delta n_i)^2 \qquad (7.6.30)$$

Ἐκ τῆς γενικῆς συνθήκης εὐσταθοῦς ἰσορροπίας (ἐξισώσεις 6.6.19), ἡ (30) γράφεται:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2}=\frac{\partial}{\partial n_i}\,\frac{\partial G}{\partial n_i}>0 \qquad (7.6.31)$$