$$U = U(V, T) \tag{5.1.10}$$

Ἡ τελευταία αὕτη καταστατικὴ ἐξίσωσις εἶναι ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς λίαν ἐνδιαφέρουσα, διότι ἀποδίδει τὴν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν εἰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς T καὶ V, αἱ ὁποῖαι εἶναι αἱ πλέον χρήσιμοι ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὸν πρῶτον νόμον (§ 3.5).

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι αἱ καταστατικαὶ ἐξισώσεις δὲν εἶναι ἰσοδύναμοι πρὸς τὰς θεμελιώδεις, τόσον ἀπὸ πλευρᾶς φυσικοῦ περιεχομένου ὅσον καὶ ἀπὸ καθαρῶς μαθηματικῆς πλευρᾶς. Οὕτως ἐκ τῆς ἐξισώσεως (10) δὲν δύναται νὰ προκύψῃ ἡ (6). Τοῦτο καθίσταται περισσότερον σαφὲς ἐὰν ἡ ἐξίσωσις (10) ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν (7) γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$U = U\left[V, \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right] \tag{5.1.11}$$

Ἡ διαφορικὴ αὕτη ἐξίσωσις δὲν ἔχει ὡς μοναδικὴν λύσιν τὴν (6) (βλέπε Π. § 4).

δ) Ἡ γνῶσις τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων ἑκάστης ὁμοιογενοῦς περιοχῆς συνθέτου συστήματος ὁδηγεῖ, ὡς θὰ δειχθῇ ἀργότερον, εἰς τὸν πλήρη χαρακτηρισμὸν τῆς καταστάσεως ἰσορροπίας τοῦ συνθέτου συστήματος.

§ 5.2. Θεμελιώδης ἐξίσωσις εἰς ἐντροπικὴν ἀπεικόνισιν

Δεδομένου ὅτι ἡ $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T > 0$, αἱ ἐξισώσεις (5.1.1) καὶ (5.1.3) δύνανται νὰ γραφοῦν ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$dS = \frac{dU}{T} + \sum_1^{n-1} \frac{X_i}{T}\, dx_i \tag{5.2.1}$$

$$S = S(U, x_1, \ldots, x_{n-1}) \tag{5.2.2}$$

Αἱ ἐξισώσεις (1) καὶ (2) ἀποτελοῦν τὸ ἀνάλογον τῶν ἐξισώσεων (5.1.1) καὶ (5.1.3) εἰς ἐντροπικὴν ἀπεικόνισιν. Εἶναι δὲ θεμελιώδεις καθ' ὅσον ἔχουν τὰς αὐτὰς ἰδιότητας μὲ τὰς ἀντιστοίχους εἰς ἐνεργειακὴν ἀπεικόνισιν.

Αἱ ἀντίστοιχοι τῶν (5.1.5) καταστατικαὶ ἐξισώσεις εἶναι:

$$\begin{gathered} \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = \frac{1}{T}(U, x_1, \ldots, x_{n-1}) \\ \frac{\partial S}{\partial x_i} = \frac{X_i}{T} = \frac{X_i}{T}(U, x_1, \ldots, x_{n-1}) \quad (i = 1, \ldots, n-1) \end{gathered} \tag{5.2.3}$$

τῶν δὲ (5.1.7 - 8) αἱ:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \tag{5.2.4}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \tag{5.2.5}$$

§ 5.3. Θεμελιώδεις ἐξισώσεις ἐκ μετασχηματισμοῦ Legendre

Εἰς τὰς προηγηθείσας δύο παραγράφους εἰσήχθησαν αἱ δύο ἰσοδύναμοι θεμελιώδεις ἐξισώσεις, εἰς ἐνεργειακὴν ἀπεικόνισιν ἡ πρώτη καὶ εἰς ἐντροπικὴν ἡ δευτέρα. Μεγαλυτέραν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν φαινομενολογικὴν θερμοδυναμικὴν εὑρίσκει ἡ πρώτη, ἐνῶ ἡ δευτέρα προτιμᾶται εἰς τὴν στατιστικὴν θερμοδυναμικήν. Ἀπὸ θεωρητικῆς πλευρᾶς ἑκάστη τούτων εἶναι ἱκανὴ καὶ ἀναγκαία διὰ τὴν κάλυψιν ὅλων τῶν προβλημάτων τῆς θερμοδυναμικῆς. Ἐν τούτοις ἀπὸ πειραματικῆς πλευρᾶς αἱ ἐξισώσεις αὗται μειονεκτοῦν εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι ἀναφέρονται εἰς ἐκτατικὰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς, αἱ ὁποῖαι παρουσιάζουν δυσκολίας, ἢ καὶ πλήρη ἀδυναμίαν, εἰς ἄμεσον πειραματικὴν μέτρησιν καὶ ἔλεγχον. Π. χ. ἡ θεμελιώδης ἐξίσωσις (5.1.3) ἔχει μεταξὺ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τὴν ἐντροπίαν. Ἀλλ' εἶναι προφανὲς ὅτι ἡ τελευταία αὕτη οὔτε εἰς ἄμεσον μέτρησιν ὑπόκειται, οὔτε νὰ τηρηθῇ σταθερὰ εἰς προκαθωρισμένην τιμὴν δύναται. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὸν ὄγκον, ἡ διατήρησις τοῦ ὁποίου εἰς σταθερὰν τιμὴν παρουσιάζει σημαντικὰς τεχνικὰς δυσχερείας, αἱ ὁποῖαι εἰς τὴν περίπτωσιν συμπεπυκνωμένων φάσεων εἶναι πολλάκις ἀνυπέρβλητοι. Ἀντιθέτως αἱ ἐντατικαὶ μεταβληταί, καὶ ἰδιαιτέρως ἡ θερμοκρασία καὶ ἡ πίεσις, πλεονεκτοῦν ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταί. Ἀμφότεραι δύνανται εὐχερῶς νὰ μετρηθοῦν, ἀλλὰ καὶ νὰ παραμείνουν σταθεραὶ κατὰ τὴν διάρκειαν ἑνὸς πειράματος, δι' ἁπλῆς σχετικῶς τεχνικῆς (θερμοστατῶν, μανοστατῶν).

Κατ' ἀρχὴν ἡ χρησιμοποίησις ὡς ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῶν V καὶ T εἰς τὴν συνάρτησιν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας προσφέρεται ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς, δεδομένου ὅτι ἡ μερικὴ παράγωγος ταύτης ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ἰσοῦται πρὸς τὴν ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον θερμοχωρητικότητα, μέγεθος πειραματικῶς μετρήσιμον. Πρὸς τούτοις εἰς μετρήσεις ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον ἐπὶ ἁπλῶν συστημάτων, ἡ ἀπορροφουμένη θερμότης ἀποτελεῖ τὸ μέτρον τῆς μεταβολῆς τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τῶν συστημάτων τούτων.

Ὡς ἐδείχθη εἰς τὴν παράγραφον (5.1) τοῦ κεφαλαίου τούτου, ἡ συνάρτησις U(V, T) (ἐξίσωσις 5.1.10) εὐκόλως προκύπτει ἐκ τῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως (5.1.6). Αὕτη ὅμως εἶναι καταστατικὴ ἐξίσωσις καὶ ἐπομένως φυσικῶς καὶ μαθηματικῶς μὴ ἰσοδύναμος πρὸς τὴν θεμελιώδη ἐκ τῆς ὁποίας προέκυψεν. Τίθεται ἑπομένως τὸ πρόβλημα τῆς ἀντικαταστάσεως, μερικῶς ἢ ὁλικῶς, τῶν ἐκτατικῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων δι' ἐντατικῶν μεταβλητῶν, εἰς τρόπον ὥστε αἱ προκύπτουσαι ἐξισώσεις νὰ εἶναι πλήρως ἰσοδύναμοι πρὸς τὰς ἀρχικὰς θεμελιώδεις. Ἡ λύσις τοῦ προβλήματος ἀπὸ καθαρῶς μαθηματικῆς πλευρᾶς ἐκτίθεται συνοπτικῶς εἰς τὴν παράγραφον (Π. 4) τοῦ παραρτήματος, δίδεται δὲ διὰ μεθόδου γνωστῆς ὡς μετασχηματισμοῦ Legendre. Διὰ τοῦ τελευταίου εἰσάγεται ἡ κατάλληλος συνάρτησις, ἡ ὁποία προκύπτει ἐκ τῆς θεμελιώδους διὰ μερικῆς ἢ ὁλικῆς ἀντικαταστάσεως τῶν ἀνεξαρτήτων ἐκτατικῶν μεταβλητῶν αὐτῆς ὑπὸ τῶν μερικῶν παραγώγων της, δηλαδὴ ὑπὸ ἐντατικῶν μεταβλητῶν. Ὡς ἀποδεικνύεται, ὑπάρχει πλήρης ἰσοδυναμία, μαθηματικὴ καὶ φυσική, μεταξὺ τῆς ἀρχικῆς καὶ τῆς διὰ καταλλήλου μετασχηματισμοῦ εἰσαγομένης νέας συναρτήσεως. Ἑπομένως ὅλαι αἱ ἐξισώσεις αἱ προκύπτουσαι διὰ τοῦ μετασχηματισμοῦ Legendre εἶναι ἐξ ἴσου θεμελιώδεις ἐξισώσεις.

Μεταφέρομεν ἐνταῦθα τὴν ἐξίσωσιν (Π. 4.11), ἀφορῶσαν εἰς μετασχηματισμὸν μιᾶς μεταβλητῆς, ὡς καὶ τὴν γενικωτέραν (Π. 4.12) ἀφορῶσαν εἰς μετασχηματισμὸν περισσοτέρων μεταβλητῶν. Οὕτως ἔχομεν:

$$\Psi = y - P^* x \tag{5.3.1}$$

$$\Psi_k = y - \sum_{1}^{k} P_i^* x_i \tag{5.3.2}$$

Εἰς τοὺς μετασχηματισμοὺς τούτους Ψ εἶναι ἡ ἐκ τοῦ μετασχηματισμοῦ προκύπτουσα συνάρτησις εἰς τὴν περίπτωσιν μετασχηματισμοῦ μιᾶς μεταβλητῆς, Ψ_k εἰς περίπτωσιν μετασχηματισμοῦ k ἐκ τῶν n ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν (ἑπομένως $k \leqslant n$), y ἡ μετασχηματιζομένη συνάρτησις, P^* καὶ γενικώτερον P_i^* αἱ μερικαὶ παράγωγοι τῆς θεμελιώδους συναρτήσεως, x δὲ καὶ x_i αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ τῆς ἀρχικῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως αἱ ὑποστᾶσαι τὸν μετασχηματισμόν.

Θεμελιώδης ἐξίσωσις ἐνθαλπίας. Ἐὰν ἡ θεμελιώδης ἐξίσωσις (5.1.6) ὑποστῇ τὸν μετασχηματισμὸν (1) ὡς πρὸς τὸν ὄγκον μόνον, δεδομένου ὅτι ἡ παράγωγος τῆς U ὡς πρὸς τὸν ὄγκον ἰσοῦται πρὸς $-P$ (ἐξίσωσις 5.1.8), ἔχομεν :

$$\Psi \equiv H = U + PV \tag{5.3.3}$$

Γενικώτερον, ἐὰν χρησιμοποιηθῇ ἡ θεμελιώδης ἐξίσωσις (5.1.3) καὶ ὁ μετασχηματισμὸς (2) δι' ὅλας τὰς παραμορφωτικὰς συντεταγμένας $x_1, \ldots, x_{n-1}$ λαμβάνομεν:

$$\Psi \equiv H = U + \sum_{1}^{n-1} X_i \, x_i \tag{5.3.4}$$

Τὴν προκύψασαν ἐκ τοῦ μερικοῦ τούτου μετασχηματισμοῦ συνάρτησιν Ψ, (ἡ ἀνεξάρτητος μεταβλητὴ S παρέμεινεν ὡς τοιαύτη εἰς τὴν νέαν συνάρτησιν), ὀνομάζομεν *ἐνθαλπίαν* τοῦ συστήματος καὶ συμβολίζομεν ὡς H. Τὰ διαφορικὰ τῶν ἐξισώσεων (3) καὶ (4) εἶναι:

$$dH = dU + PdV + VdP \tag{5.3.5}$$

$$dH = dU + \sum_{1}^{n-1} X_i \, dx_i + \sum_{1}^{n-1} x_i \, dX_i \tag{5.3.6}$$

Συνδυασμὸς τῶν (5) καὶ (6) πρὸς τὰς (5.1.2) καὶ (5.1.1) ἀντιστοίχως δίδει τὰς ἐξισώσεις:

$$dH = TdS + VdP \tag{5.3.7}$$

$$dH = TdS + \sum_{1}^{n-1} x_i \, dX_i \tag{5.3.8}$$

Αἱ ἐξισώσεις (7) καὶ (8) ἀποτελοῦν προφανῶς τὰ διαφορικὰ τῶν ἐξισώσεων:

$$H = H(S, P) \tag{5.3.9}$$

$$H = H(S, X_1, \ldots, X_{n-1}) \tag{5.3.10}$$

Αἱ ἐξισώσεις (9) καὶ (10), ἢ ὑπὸ διαφορικὴν μορφὴν αἱ (7) καὶ (8), ἀποτελοῦν τὰς θεμελιώδεις ἐξισώσεις τῆς συναρτήσεως τῆς ἐνθαλπίας διὰ συστήματα ἐκ δύο μεταβλητῶν καὶ διὰ γενικευμένα τοιαῦτα ἀντιστοίχως. Ἡ ἰσοδυναμία τῶν θεμελιωδῶν τούτων ἐξισώσεων πρὸς τὰς ἀντιστοίχους εἰς ἐνεργειακὴν ἀπεικόνισιν καταφαίνεται καὶ ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι αἱ (7) καὶ (8) μέσῳ τῶν (3) καὶ (4) δίδουν πάλιν τὰς θεμελιώδεις (5.1.2) καὶ (5.1.1).

Μερικαὶ ἐκ τῶν ἰδιοτήτων τῆς ἐνθαλπίας ἐξετέθησαν ἤδη εἰς τὴν παράγραφον (3.6).

Θεμελιώδης ἐξίσωσις ἐλευθέρας ἐνεργείας. Κατ' ἀνάλογον τρόπον, δηλαδὴ μὲ ἀφετηρίαν τὴν (5.1.6) καὶ μὲ μετασχηματισμὸν μόνον ὡς πρὸς τὴν S, δεδομένου ὅτι ἡ μερικὴ παράγωγος τῆς U ὡς πρὸς S εἶναι ἡ T (ἐξίσωσις 5.1.7), λαμβάνομεν ἐκ τῆς (5.3.1) τήν:

$$\Psi \equiv F = U - TS \tag{5.3.11}$$

Ἡ συνάρτησις F, γνωστὴ ὡς *συνάρτησις Helmholtz* ἢ *συνάρτησις ἐλευ-*

θέρας ἐνεργείας, εἰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς T καὶ V, ἀποτελεῖ, ὡς ἐκ τοῦ τρόπου εἰσαγωγῆς της, θεμελιώδη ἐξίσωσιν. Τοῦτο δύναται ἐπίσης νὰ δειχθῆ, ἐὰν τὸ διαφορικὸν τῆς (11):

$$dF = dU - TdS - SdT \tag{5.3.12}$$

συνδυασθῆ μὲ τὴν (5.1.2), ὅτε προκύπτει ἡ ἐξίσωσις:

$$dF = - SdT - PdV \tag{5.3.13}$$

Ἐκ τῆς διαφορικῆς ἐξισώσεως (13) προκύπτει ὡς λύσις ἡ:

$$F = F(T, V) \tag{5.3.14}$$

δηλαδὴ ἡ συνάρτησις F εἰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς T καὶ V. Ἐπίσης εὐκόλως ἀποδεικνύεται ὅτι μὲ ἀφετηρίαν τὴν (13) καὶ ἀπαλοιφὴν τοῦ διαφορικοῦ dF μέσῳ τῆς (12) ἐπανακτᾶται ἡ θεμελιώδης διαφορικὴ ἐξίσωσις (5.1.2), ἀποδεικνυομένης οὕτω τῆς ἰσοδυναμίας τῶν (13) καὶ (5.1.2).

Θεμελιώδης ἐξίσωσις ἐλευθέρας ἐνθαλπίας. Μετασχηματισμὸς ἀμφοτέρων τῶν μεταβλητῶν εἰς τὴν (5.1.6) δίδει κατ' ἀνάλογον τρόπον τήν:

$$\Psi \equiv G \equiv U + PV - TS = H - TS \tag{5.3.15}$$

Ἡ συνάρτησις G, γνωστὴ ὡς *συνάρτησις Gibbs* ἢ ἄλλως *συνάρτησις ἐλευθέρας ἐνθαλπίας*, εἶναι θεμελιώδης ἐξίσωσις, ἐὰν ἀναφέρεται εἰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς T καὶ P, ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ τρόπου εἰσαγωγῆς της. Ἀλλὰ καὶ συνδυασμὸς τοῦ διαφορικοῦ τῆς (15), δηλαδὴ τῆς ἐξισώσεως:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \tag{5.3.16}$$

μὲ τὴν (5.1.2), δίδει τὴν ἐξίσωσιν:

$$dG = - SdT + VdP \tag{5.3.17}$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τὸ διαφορικὸν τῆς συναρτήσεως:

$$G = G(T, P) \tag{5.3.18}$$

Ἐκ τῶν (17) καὶ (16) ἐπανακτᾶται ἡ (5.1.2), ἀποδεικνυομένης οὕτω τῆς πλήρους ἰσοδυναμίας τῶν (17) καὶ (5.1.2).

Τὸ πλεονέκτημα τῆς συναρτήσεως F καὶ ἰδιαιτέρως τῆς G, ἔναντι τῶν ὑπολοίπων θεμελιωδῶν, ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι αἱ τελευταῖαι ἀποδίδονται εἰς προσφορωτέρας, ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς, ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς.

Ἀνάλογοι θεμελιώδεις συναρτήσεις προκύπτουν διὰ μετασχηματισμοῦ

Legendre τῆς ἐπίσης θεμελιώδους ἐξισώσεως (5.2.2). Αἱ οὕτω προκύπτουσαι συναρτήσεις εἶναι γνωσταὶ ὡς *συναρτήσεις Massieu*.

§ 5.4. Σχέσεις μεταξὺ ἔργου καὶ μεταβολῶν εἰς τὰς συναρτήσεις U, H, F καὶ G.

Ἐκ τῶν σημαντικῶν ἰδιοτήτων τῶν συναρτήσεων U, H, F καὶ G εἶναι τὸ γεγονὸς ὅτι, τὸ ὑπὸ τοῦ συστήματος ὑπὸ ὡρισμένας συνθήκας παραγόμενον ἔργον ταυτίζεται μὲ μεταβολὰς εἰς τὰς προαναφερθείσας συναρτήσεις. Τὸ ὑπὸ τοῦ συστήματος παραγόμενον ἔργον θὰ διακρίνωμεν εἰς ἔργον ἐκτονώσεως w_v, δηλαδὴ ἔργον ὀφειλόμενον εἰς τὴν μεταβολὴν τοῦ ὄγκου τοῦ συστήματος, καὶ εἰς ἔργον w_x ὀφειλόμενον εἰς μεταβολὴν ἑτέρας, ἀκαθορίστου, παραμορφωτικῆς συντεταγμένης, συμπεριλαμβανομένου καὶ ἔργου ὀφειλομένου εἰς χημικὴν ἀντίδρασιν λαμβάνουσαν χώραν εἰς τὸ σύστημα.

Οὕτως ἔχομεν $w = w_v + w_x$ καὶ ἡ ἐξίσωσις τοῦ πρώτου νόμου (3.4.2) γράφεται:

$$\Delta U = q - w_v - w_x \tag{5.4.1}$$

Ὑπὸ ἀδιαβατικὰς συνθήκας ἔχομεν:

$$\Delta U = - w_v - w_x \quad dq = 0 \tag{5.4.2}$$

Ὑπὸ πρόσθετον συνθήκην σταθερότητος τοῦ ὄγκου λαμβάνομεν:

$$\Delta U = - w_x \quad dq = 0, \; dV = 0 \tag{5.4.3}$$

Αἱ ὡς ἄνω ἐξισώσεις ἰσχύουν γενικῶς δι' ἀντιστρεπτὰς ἢ μὴ διεργασίας.

Ἐὰν ἡ διεργασία εἶναι συγχρόνως καὶ ἀντιστρεπτή, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν: $\Delta U = \int_A^B TdS - w_v - w_x$ καὶ ἑπομένως:

$$(\Delta U)_{S,V} = - w_x \tag{5.4.4.}$$

Γενικῶς $(\Delta U)_{V,S} \leqslant (\Delta U)_{V,dq=0}$ διότι ἀδιαβατικαὶ διεργασίαι συμπίπτουσαι ὡς πρὸς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν καὶ τὴν διαφορὰν τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων διαφοροποιοῦνται ὡς πρὸς τὰς μὴ παραμορφωτικὰς (ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν, πίεσιν κλπ.) ἀναλόγως τοῦ παραχθέντος ἔργου, δηλαδὴ ἀπὸ τὸν βαθμὸν ἀντιστρεπτότητος τῆς διεργασίας.

Θεωρήσωμεν δύο καταστάσεις συστήματος κειμένας ἐπὶ τῆς αὐτῆς ἰσοβαροῦς καὶ μίαν διεργασίαν μεταξὺ τῶν δύο τούτων καταστάσεων. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως ὁρισμοῦ τῆς ἐνθαλπίας (5.3.3) καὶ δεδομένου ὅτι αἱ δύο καταστάσεις εὑρίσκονται ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν, ἔχομεν:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \tag{5.4.5}$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν (1) καὶ (5) ἔχομεν:

$$\Delta H = q - w_v - w_x + P\Delta V \tag{5.4.6}$$

Ἐὰν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς διεργασίας τὸ σύστημα εὑρίσκεται ὑπὸ σταθερὰν ἐξωτερικὴν πίεσιν, ἴσην πρὸς P, ἔχομεν:

$$w_v = P\Delta V \qquad P = \text{σταθ.} \tag{5.4.7}$$

καὶ ἑπομένως ἡ (6) γράφεται:

$$\Delta H = q - w_x \qquad P = \text{σταθ.} \tag{5.4.8}$$

καὶ ὑπὸ ἀδιαβατικὰς συνθήκας:

$$\Delta H = -w_x \qquad P = \text{σταθ.},\ dq = 0 \tag{5.4.9}$$

Εἰς περίπτωσιν ἀντιστρεπτῆς ἀδιαβατικῆς μεταβολῆς ἔχομεν: $dq = dS = 0$ καὶ ἑπομένως ἰσχύει:

$$(\Delta H)_{S,P} = -w_x \tag{5.4.10}$$

Ἰσχύει καὶ ἐδῶ γενικῶς ὅτι $(\Delta H)_{P,\,dq=0} \geqslant (\Delta H)_{S,\,P}$.

Ἔστω ὅτι σύστημα εὑρισκόμενον εἰς ἀποθήκην θερμότητος θερμοκρασίας T ὑφίσταται διεργασίαν συνδέουσαν δύο καταστάσεις τοῦ συστήματος. Ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην, δεδομένου ὅτι αἱ δύο καταστάσεις εἶναι ἰσόθερμοι, ὑπολογιζομένη ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5.3.11), δίδεται ὑπὸ τῆς:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \tag{5.4.11}$$

Εἰσάγοντες τὴν (1) εἰς τὴν (11) λαμβάνομεν:

$$\Delta F = q - w_v - w_x - T\Delta S \qquad T = \text{σταθ.} \tag{5.4.12}$$

Ἐὰν ἡ διεργασία διεξαχθῇ ἀντιστρεπτῶς, ἔχομεν:

$$q = T\Delta S \tag{5.4.13}$$

δεδομένου ὅτι εἶναι συγχρόνως καὶ ἰσόθερμος. Οὕτως ἡ (12) γράφεται:

$$\Delta F = -w_v - w_x \tag{5.4.14}$$

Ἐὰν ἡ διεργασία διεξαχθῇ συγχρόνως καὶ ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον, ἔχομεν: $w_v = 0$ καὶ ἑπομένως:

$$(\Delta F)_{T,V} = -w_x \tag{5.4.15}$$

(Εἰς περίπτωσιν συστήματος περιγραφομένου ὑπὸ δύο μόνον μεταβλητῶν, τῶν T καὶ V, εἶναι προφανῶς $w_x = 0$).

Ἐὰν ἡ διεργασία δὲν εἶναι ἀντιστρεπτή, ἀντὶ τῆς ἰσότητος (13) ἰσχύει ἡ ἀνισότης $T\Delta S > q$ καὶ ἑπομένως ἀντὶ τῶν (14) καὶ (15) ἔχομεν τὰς ἀνισότητας:

$$-(\Delta F) > w_v + w_x \tag{5.4.16}$$

$$-(\Delta F)_{T,V} > w_x \tag{5.4.17}$$

Οὕτως εἰς μὴ ἀντιστρεπτὰς ἰσοθέρμους διεργασίας ἡ μείωσις τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας εἶναι μεγαλυτέρα τοῦ ὑπὸ τοῦ συστήματος παραγομένου ἔργου, τὸ δὲ μέγιστον ἔργον, τὸ δυνάμενον νὰ ἐπιτευχθῇ κατὰ μίαν ἰσόθερμον καὶ ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον διεργασίαν, ἰσοῦται πρὸς $-(\Delta F)_{T,V}$, ἀντιστοιχεῖ δὲ τοῦτο εἰς ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν.

Ἐὰν ἡ προηγουμένως διερευνηθεῖσα διεργασία διεξαχθῇ συγχρόνως καὶ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, τότε ἐφαρμογὴ τῆς (5 3.15) δίδει:

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \tag{5.4.18}$$

ἡ ὁποία διὰ χρησιμοποιήσεως τῆς (1) γράφεται:

$$\Delta G = q - w_v - w_x + P\Delta V - T\Delta S \tag{5.4.19}$$

Ἀλλὰ $w_v = P\Delta V$ καὶ $q = T\Delta S$, εἰς ἀντιστρεπτὴν ἰσοβαρῆ καὶ ἰσόθερμον διεργασίαν. Οὕτως, ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας, ἔχομεν:

$$(\Delta G)_{P,T} = -w_x \tag{5.4.20}$$

Εἰς μὴ ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν ἔχομεν $T\Delta S > q$ καὶ ἄρα:

$$-(\Delta G)_{P,T} > w_x \tag{5.4.21}$$

Ἑπομένως τὸ μέγιστον ἔργον, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ παραχθῇ ὑπὸ συστήματος κατὰ μίαν ἰσόθερμον καὶ ἰσοβαρῆ διεργασίαν, ἰσοῦται πρὸς $-(\Delta G)_{P,T}$, ἀντιστοιχεῖ δὲ εἰς ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν.

Ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ σύγκρισις τῶν ἐξισώσεων (5.4.4), (5.4.10), (5.4.15) καὶ (5.4.20), δεικνύουσα ὅτι εἰς ἀντιστρεπτὰς διεργασίας τὸ πέραν τοῦ ἔργου ἐκτονώσεως ἐπιτυγχανόμενον ἔργον ἰσοῦται μὲ τὴν μείωσιν τῆς ἀντιστοίχου συναρτήσεως, ἡ ὁποία ἀποτελεῖ θεμελιώδη ἐξίσωσιν ὡς πρὸς τὰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς, αἱ ὁποῖαι ἐτηρήθησαν σταθεραὶ κατὰ τὴν θεωρουμένην διεργασίαν, καὶ ἑπομένως εἶναι τὸ μέγιστον ἔργον τὸ δυνάμενον νὰ παραχθῇ ὑπὸ τοῦ συστήματος κατὰ τὴν ἀντίστοιχον διεργασίαν. Ἐκ τῶν ἐξισώσεων τῆς παραγράφου ταύτης ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν αἱ (15) καὶ (20).

§ 5.5. Σχέσεις Maxwell

Διὰ μονοφασικὸν κλειστὸν σύστημα καὶ ἐν ἀπουσίᾳ χημικῆς ἀντιδράσεως, περιγραφόμενον ἑπομένως διὰ δύο ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, αἱ θεμελιώδεις διαφορικαὶ ἐξισώσεις (5.1.2, 5.3.7, 5.3.13, 5.3.17) εἶναι αἱ:

$$dU = TdS - PdV \tag{5.5.1}$$

$$dH = TdS + VdP \tag{5.5.2}$$

$$dF = -SdT - PdV \tag{5.5.3}$$

$$dG = -SdT + VdP \tag{5.5.4}$$

Δεδομένου ὅτι εἰς τὰς ὡς ἄνω ἐξισώσεις τὰ διαφορικά, ὡς διαφορικὰ καταστατικῶν συναρτήσεων, εἶναι τέλεια, λαμβάνομεν δι' ἐφαρμογῆς τῆς συνθήκης (Π. 2.2) τὰς ἀκολούθους σχέσεις:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tag{5.5.5}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \tag{5.5.6}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{k_T} \tag{5.5.7}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\alpha V \tag{5.5.8}$$

Αἱ τελευταῖαι τέσσαρες σχέσεις εἶναι γνωσταὶ ὡς *σχέσεις Maxwell*. Ἐκ τούτων ἰδιαιτέρως σημαντικαὶ ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς εἶναι αἱ (7) καὶ (8), δεδομένου ὅτι παρέχουν τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐντροπίας ἀπὸ τὸν ὄγκον καὶ τὴν πίεσιν, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, ἐκ μεγεθῶν εὐκόλως μετρησίμων, ὡς εἶναι οἱ συντελεσταὶ θερμικῆς διαστολῆς καὶ ἰσοθέρμου συμπιεστότητος.

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι αἱ ὡς ἄνω σχέσεις δὲν εἶναι ἀμοιβαίως ἀνεξάρτητοι. Μὲ ἀφετηρίαν μίαν ἐξ αὐτῶν αἱ ὑπόλοιποι τρεῖς προκύπτουν δι' ἁπλῆς μαθηματικῆς ὁδοῦ. Τοῦτο ἑρμηνεύεται ἐκ τῆς ἰσοδυναμίας τῶν τεσσάρων θεμελιωδῶν ἐξισώσεων.

§ 5.6. Ἐξάρτησις τῶν θερμοδυναμικῶν συναρτήσεων ἐκ τῶν μεταβλητῶν P, T καὶ V, T.

Ἐξάρτησις ἀπὸ τὴν πίεσιν. Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν, ὡς συνήθως συμβαίνει, ἐπιλεγοῦν ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ μιᾶς φάσεως ἡ πίεσις καὶ ἡ θερμοκρασία, αἱ μερικαὶ παράγωγοι ὡρισμένων συναρτήσεων ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ἔχουν ἁπλῆν φυσικὴν ἑρμηνείαν καὶ ἑπομένως εἶναι εὔχρηστοι.

Ἐκ τῆς (5.5.4) προκύπτει ἡ:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \tag{5.6.1}$$

ἐκ δὲ τῆς (5.5.8) ἔχομεν:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\alpha V \tag{5.6.2}$$

Δεδομένου ὅτι $H = G + TS$, διὰ παραγωγίσεως ταύτης ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ἔχομεν:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V(1-\alpha T) \tag{5.6.3}$$

Ἐπίσης ἐκ τῆς $U = H - PV$ προκύπτει κατ' ἀνάλογον τρόπον ἡ:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = V(k_T P - \alpha T) \tag{5.6.4}$$

Τέλος, δεδομένου ὅτι $F = U - TS$ καὶ $G = U + PV - TS$, ἔχομεν:

$$F = G - PV \tag{5.6.5}$$

Διὰ παραγωγίσεως τῆς τελευταίας ὡς πρὸς P λαμβάνομεν τήν:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T - V - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = PVk_T \tag{5.6.6}$$

Αἱ ἐξισώσεις (4) καὶ (6) δεικνύουν ὅτι εἰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς P, T αἱ συναρτήσεις U καὶ F εἶναι ὀλιγώτερον ἐνδιαφέρουσαι τῶν G καὶ H, ἀναφερομένων εἰς τὰς αὐτὰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς.

Ἐξάρτησις ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν (ὑπὸ πίεσιν σταθεράν). Ἡ ἐξάρτησις τῆς G ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν προκύπτει ἀμέσως ἐκ τῆς (5.5.4). Οὕτως ἔχομεν :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \tag{5.6.7}$$

Πρακτικωτέρα ἐν τούτοις ἐξάρτησις θὰ δοθῇ κατωτέρω διὰ τῆς ἐξισώσεως Gibbs - Helmholtz.

Ἡ ἐξάρτησις τῆς H ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (3.7.10), ἤτοι :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \tag{5.6.8}$$

Αἱ παράγωγοι $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ καὶ $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P$, ἂν καὶ εὐκόλως δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν ἐξ ἄλλων μετρησίμων παραγώγων, ἐν τούτοις δὲν παρουσιάζουν πρακτικὸν ἐνδιαφέρον.

Ἡ ἐξάρτησις τῆς ἐντροπίας ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν παρέχει πρόσθετον ἐνδιαφέρον ἐκ τῆς δυνατότητος ἑνὸς γενικωτέρου ὁρισμοῦ τῆς θερμοχωρητικότητος.

Ἐκ τοῦ δευτέρου νόμου ἔχομεν δι' ἀντιστρεπτὰς ἀπειροστὰς διεργασίας :

$$dq = TdS \tag{5.6.9}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἰσχύει γενικῶς, οἱασδήποτε ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς καὶ ἂν ἐπιλέξωμεν διὰ τὴν ἐντροπίαν. Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ σύστημα χαρακτηρίζεται ἀπὸ δύο ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς, δυνάμεθα νὰ ἐπιλέξωμεν, ὡς συνήθως, τὴν T καὶ P ἢ τὴν T καὶ V. Δυνάμεθα ὅμως νὰ ὁρίσωμεν μίαν νέαν συνάρτησιν, π. χ. $Z = Z(P,T)$ ἢ $Z = Z(V, T)$, καὶ νὰ ἐπιλέξωμεν ὡς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς τὴν T καὶ Z (βλ καὶ § 3.7). Οὕτως εἰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς T, P ἡ (9) γράφεται :

$$dq = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP\right] \tag{5.6.10}$$

καὶ ἑπομένως :

$$\left(\frac{dq}{dT}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P \tag{5.6.11}$$

Εἰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς T, V κατ' ἀνάλογον τρόπον ἔχομεν:

$$\left(\frac{dq}{dT}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V \tag{5.6.12}$$

Γενικώτερον, ἐὰν ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ ἐπιλεγοῦν ἡ T καὶ ἡ ὡς ἄνω αὐθαιρέτως ὁρισθεῖσα συνάρτησις Z, ἔχομεν:

$$\left(\frac{dq}{dT}\right)_Z = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z = C_Z \tag{5.6.13}$$

Ἡ συνθήκη Z = σταθ. ἐκφράζει γεωμετρικῶς τὸν δρόμον, κατὰ μῆκος τοῦ ὁποίου ἡ διεργασία λαμβάνει χώραν. Οὕτως ἡ μερικὴ παράγωγος τῆς ἐντροπίας ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ἀποτελεῖ βάσιν τοῦ γενικωτέρου δυνατοῦ ὁρισμοῦ τῆς θερμοχωρητικότητος, διαφοροποιουμένης βεβαίως ἐκ τῆς ἐκλογῆς τῆς ἑτέρας ἀνεξαρτήτου μεταβλητῆς (P, V ἢ γενικῶς Z).

Οὕτω διὰ τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐντροπίας ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν ἔχομεν ἐκ τῆς (11):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \tag{5.6.14}$$

Τὰ διαφορικὰ dH καὶ dS εἰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς T καὶ P δίδονται ὑπὸ τῶν ἐξισώσεων:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P\, dT + V(1-\alpha T)dP \tag{5.6.15}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = C_P \frac{dT}{T} - \alpha V dP \tag{5.6.16}$$

Ἐξάρτησις ἀπὸ τὸν ὄγκον. Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἐπιλεγοῦν ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ ὁ ὄγκος καὶ ἡ θερμοκρασία, ὡς ἐνίοτε συμβαίνει εἰς τὰ ἀέρια, ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις τῆς ἐξαρτήσεως τῶν θερμοδυναμικῶν συναρτήσεων ἀπὸ τὰς μεταβλητὰς ταύτας.

Πρακτικὴν σημασίαν ἔχουν αἱ παράγωγοι τῶν F, S καὶ U. Ἐκ τῆς (5.5.3) ἔχομεν:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \tag{5.6.17}$$

Ἐπίσης ἐκ τῆς (5.5.7):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{k_T} \qquad (5.6.18)$$

Τέλος ἐκ τῆς $U = F + TS$ διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς V λαμβάνομεν:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha T}{k_T} - P \qquad (5.6.19)$$

Ἐξάρτησις ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν (ὑπὸ ὄγκον σταθερόν). Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (5.5.3), (3.7.8) καὶ (5.6.12) λαμβάνομεν:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \qquad (5.6.20)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \qquad (5.6.21)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \qquad (5.6.22)$$

Τέλος διὰ τὰ διαφορικὰ dU καὶ dS ἔχομεν τὰς ἐξισώσεις:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V\,dT + \left(\frac{\alpha T}{k_T} - P\right) dV \qquad (5.6.23)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = C_V \frac{dT}{T} + \frac{\alpha}{k_T} dV \qquad (5.6.24)$$

Ἐξάρτησις τῶν C_V καὶ C_P ἀπὸ τὸν ὄγκον καὶ τὴν πίεσιν. Ἐκ τῆς $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς τὸν ὄγκον, ὑπὸ $T =$ σταθ., ἔχομεν:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \qquad (5.6.25)$$

Ἐπίσης ἐκ τῆς $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς τὴν πίεσιν, ὑπὸ $T =$ σταθ., λαμβάνομεν:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = T\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -T\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \qquad (5.6.26)$$

§ 5.7. Σχέσις μεταξὺ C_P καὶ C_V.

Ἐὰν μεταξὺ τεσσάρων μεταβλητῶν, π.χ. S, T, P καὶ V, δύο εἶναι ἀνεξάρτητοι, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (Π.1.10) :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{5.7.1}$$

Εἰσάγοντες τὰς ἐξισώσεις (5.6.14), (5.6.22) καὶ (5.5.7) εἰς τὴν (1) λαμβάνομεν :

$$C_P = C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{5.7.2}$$

καὶ δεδομένου ὅτι $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{k_T}$ καὶ $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$, ἡ (2) γράφεται:

$$C_P = C_V + TV\frac{\alpha^2}{k_T} \tag{5.7.3}$$

Ἡ ἐξίσωσις (3) εὑρίσκει ἐφαρμογὴν εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῆς C_V, δοθέντος ὅτι ἡ τελευταία αὕτη λίαν δυσκόλως μετρεῖται πειραματικῶς. Δεδομένου ὅτι ὁ συντελεστὴς k_T εἶναι ἀναγκαίως θετικὸς δι οἱανδήποτε εὐσταθῆ φάσιν, προκύπτει ὅτι $C_P \geqslant C_V$. Δι' οὐσίας ἐμφανιζούσας μέγιστον (ἢ ἐλάχιστον) εἰς τὴν συνάρτησιν $V = f(T)$, διὰ $P =$ σταθ., ἰσχύει διὰ τὴν κατάστασιν τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὸ μέγιστον $C_P = C_V$, δεδομένου ὅτι εἰς τὴν κατάστασιν ταύτην ὁ συντελεστὴς α μηδενίζεται, ὡς π.χ. διὰ τὸ ὕδωρ εἰς θερμοκρασίαν 4°C καὶ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαίρας.

Διὰ τῆς ἐξισώσεως (3.8.4) ὁ ἰσόθερμος συντελεστὴς συμπιεστότητος ὁρίζεται ὡς :

$$k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{5.7.4}$$

Κατ' ἀναλογίαν ὁρίζεται ὁ *ἰσοεντροπικὸς ἢ ἀδιαβατικὸς συντελεστὴς συμπιεστότητος* ὡς :

$$k_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \tag{5.7.5}$$

Οἱ δύο συντελεσταὶ συνδέονται ὡς ἀκολούθως, διὰ χρησιμοποιήσεως τῶν ἐξισώσεων (Π. 1.7) καὶ (Π. 1.11) :

$$\frac{k_S}{k_T}=\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}=\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}=\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}=\frac{C_V}{C_P} \tag{5.7.6}$$

Ἡ ἐξίσωσις (6) συνδυαζομένη πρὸς τὴν (3) γράφεται ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$k_S=k_T-\frac{VT\alpha^2}{C_P} \tag{5.7.7}$$

Ἐκ τῆς τελευταίας προκύπτει ὅτι $k_T > k_S$.

Ἡ ταχύτης c διαδόσεως τῶν ἠχητικῶν κυμάτων εἰς ἰσότροπον μέσον δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$c^2=\frac{v}{Mk_S} \tag{5.7.8}$$

ὅπου v ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος καὶ M ἡ γραμμομοριακὴ μᾶζα τοῦ μέσου. Διὰ συνδυασμοῦ τῶν (6), (7) καὶ (8) λαμβάνομεν:

$$\frac{c_P}{c_V}-1=\frac{\alpha^2 TMc^2}{c_P} \tag{5.7.9}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη εἶναι ἡ περισσότερον κατάλληλος πρὸς ὑπολογισμὸν τοῦ λόγου $\frac{c_P}{c_V}$, δεδομένου ὅτι ὅλα τὰ μεγέθη τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς αὐτῆς εἶναι εὐκόλως μετρήσιμα, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν c_V καί, εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν στερεῶν, τὸν k_T.

§ 5.8. Ἐξισώσεις Gibbs - Helmholtz

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως ὁρισμοῦ τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας $F=U-TS$ ἀπαλείφοντες τὴν S διὰ τῆς (5.6.20) ἔχομεν τήν:

$$U=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{5.8.1}$$

ἡ ὁποία εὐκόλως μετατρέπεται εἰς τὴν ἐξίσωσιν:

$$U=-T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_V \tag{5.8.2}$$

ἢ τὴν ἰσοδύναμον:

$$U=\left[\frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_V \tag{5.8.3}$$

Ἐὰν ἐφαρμόσωμεν τὴν ἐξίσωσιν (1) εἰς τελικὴν κατάστασιν 2 καὶ ἀρχικὴν 1 οἱασδήποτε ἰσοθέρμου μεταβολῆς καὶ ἀφαιρέσωμεν κατὰ μέλη, λαμβάνομεν τήν:

$$\Delta U=\Delta F-T\Delta\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V_2,\,V_1}=\Delta F-T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_{V_2,\,V_1} \tag{5.8.4}$$

Αὕτη εὐκόλως μετατρέπεται εἰς τὰς ἀναλόγους τῶν ἐξισώσεων (2) καὶ (3):

$$\Delta U=-T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta F}{T}\right)\right]_{V_2,\,V_1} \tag{5.8.5}$$

$$\Delta U=\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta F}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_{V_2,\,V_1} \tag{5.8.6}$$

Κατ᾿ ἀνάλογον τρόπον ἐκ τῆς ἐξισώσεως ὁρισμοῦ τῆς ἐλευθέρας ἐνθαλπίας $G=H-TS$ ἀπαλείφοντες τὴν S μέσῳ τῆς (5.6.7), ἔχομεν:

$$H=G-T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \tag{5.8.7}$$

Ἐκ ταύτης λαμβάνομεν τὰς ἰσοδυνάμους ἐξισώσεις:

$$H=-T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_P \tag{5.8.8}$$

$$H=\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_P \tag{5.8.9}$$

Τέλος, δι᾿ ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (7) εἰς δύο καταστάσεις οἱασδήποτε ἰσοθέρμου μεταβολῆς λαμβάνομεν δι᾿ ἀφαιρέσεως κατὰ μέλη τήν: