

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ V

ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΓΕΝΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΛΕΙΣΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ

§ 5.1. Θεμελιώδης εξίσωσις εἰς ἐνεργειακὴν ἀπεικόνισιν

Θεωρήσωμεν ὁμοιογενὲς σύστημα κλειστόν, δηλαδὴ σύστημα ἀποτελούμενον ἐκ μιᾶς φάσεως περιβαλλομένης ἀπὸ τοιχώματα ἀδιαπέρατα εἰς ὕλην. Συνδυασμὸς τῶν ἐξισώσεων (3.5.17-18) καὶ τῆς (4.2.23) δίδει διὰ τὸ σύστημα τοῦτο τὰς ἐξισώσεις :

$$dU = TdS - \sum_1^{n-1} X_i dx_i \quad (5.1.1)$$

$$dU = TdS - PdV \quad (5.1.2)$$

*Ὁλοκλήρωσις τῆς ἐξισώσεως (1) δίδει ὡς λύσιν ἐξίσωσιν τῆς μορφῆς :

$$U = U(S, x_1, \dots, x_{n-1}) \quad (5.1.3)$$

*Ἡ τελευταία ἐξίσωσις ὀνομάζεται *θεμελιώδης ἐξίσωσις εἰς ἐνεργειακὴν ἀπεικόνισιν*, αἱ δὲ βασικαὶ ιδιότητες ταύτης εἶναι αἱ ἀκόλουθοι :

α) Αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ εἶναι ἡ ἔντροπία, ὡς μὴ παραμορφωτική, καὶ αἱ παραμορφωτικαὶ x_1, \dots, x_{n-1} . Ἄπασαι αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ εἶναι ιδιότητες ἑκτατικά.

β) Ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια εἶναι συνάρτησις ὁμοιογενὲς πρώτου βαθμοῦ ὄλων τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν. Τοῦτο προκύπτει ἐκ τοῦ προσθετικοῦ χαρακτήρος τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Οὕτως ἐὰν θεωρήσωμεν λ ἀκριβῆ ἀντίγραφα ἑνὸς ὁμοιογενοῦς συστήματος, αἱ τιμαὶ τῶν ἑκτατικῶν ιδιοτήτων τοῦ συνόλου τῶν λ ἀντιγράφων πολλαπλασιάζονται ἐπὶ τὸν ἀριθμὸν λ . Ἐπομένως ἐὰν αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ εἰς τὴν ἐξίσωσιν (3) πολλαπλασιασθοῦν

ἐπὶ λ , ἡ ἔσωτερικὴ ἐνέργεια πολλαπλασιάζεται ἐπὶ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν, δηλαδὴ ἰσχύει :

$$\lambda U(S, x_1, \dots, x_{n-1}) = U(\lambda S, \lambda x_1, \dots, \lambda x_{n-1}) \quad (5.1.4)$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις ἀποτελεῖ ἀπόδειξιν ὅτι ἡ ἔσωτερικὴ ἐνέργεια εἶναι ὁμοιογενὴς συνάρτησις πρώτου βαθμοῦ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν της (βλέπε Π. § 3).

γ) Ἐὰν ἡ ἐξίσωσις (3) εἶναι γνωστή, οἰαδήποτε μακροσκοπικὴ πληροφορία ἀφορῶσα εἰς τὸ σύστημα τοῦτο δύναται νὰ προκύψῃ ἐκ τῆς θεμελιώδους ταύτης ἐξισώσεως. Οὕτω, διὰ μερικῆς παραγωγίσεως ταύτης ὡς πρὸς ἐκάστην τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, προκύπτουν αἱ ἐντατικά μεταβληταὶ $T, X_1, X_2, \dots, X_{n-1}$ ὡς συναρτήσεις τῶν αὐτῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως. Προκύπτουν δηλαδὴ n ἐξισώσεις τῆς μορφῆς :

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T = T(S, x_1, \dots, x_{n-1}) \quad (5.1.5)$$

$$\frac{\partial U}{\partial x_i} = -X_i = X_i(S, x_1, \dots, x_{n-1}) \quad (i = 1, \dots, n-1)$$

Αἱ ἐξισώσεις (5) ἀποτελοῦν τὰς καταστατικὰς ἐξισώσεις τοῦ συστήματος. Ἐτεροι καταστατικά ἐξισώσεις δύναται νὰ προκύψουν διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (3) καὶ (5).

Ἐστω ὁμοιογενὲς σύστημα μὲ μοναδικὴν παραμορφωτικὴν συντεταγμένην τὸν ὄγκον V . Ἡ θεμελιώδης ἐξίσωσις τοῦ συστήματος εἶναι :

$$U = U(S, V) \quad (5.1.6)$$

αἱ δὲ ἐκ ταύτης προκύπτουσαι καταστατικαὶ ἐξισώσεις λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (2) εἶναι αἱ :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T = T(S, V) \quad (5.1.7)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P = P(S, V) \quad (5.1.8)$$

Ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν ἐξίσωσιν (7) λελυμένην ὡς πρὸς S καὶ συνδυάσωμεν ταύτην μὲ τὴν (8), ἔχομεν τὴν ἐξίσωσιν :

$$f(P, V, T) = 0 \quad (5.1.9)$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τὴν πλέον συνήθη καταστατικὴν ἐξίσωσιν. Ἀνάλογος συνδυασμὸς τῶν ἐξισώσεων (6) καὶ (7) δίδει τὴν ἐξίσωσιν :

$$U = U(V, T) \quad (5.1.10)$$

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:

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

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

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

§ 5.2. Θεμελιώδης ἐξίσωσις εις έντροπικὴν 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:

$$dS = \frac{dU}{T} + \sum_1^{n-1} \frac{X_i}{T} dx_i \quad (5.2.1)$$

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

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

Αἱ ἀντιστοιχοὶ τῶν (5.1.5) καταστατικαὶ ἐξισώσεις εἶναι:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = \frac{1}{T}(U, x_1, \dots, x_{n-1}) \quad (5.2.3)$$

$$\frac{\partial S}{\partial x_i} = \frac{X_i}{T} = \frac{X_i}{T}(U, x_1, \dots, x_{n-1}) \quad (i = 1, \dots, n-1)$$

των δὲ (5.1.7 - 8) αἱ:

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

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

§ 5.3. Θεμελιώδεις ἐξισώσεις ἐκ μετασχηματισμοῦ Legendre

Εἰς τὰς προηγηθείσας δύο παραγράφους εἰσήχθησαν αἱ δύο ἰσοδύναμοι θεμελιώδεις ἐξισώσεις, εἰς ἐνεργειακὴν ἀπεικόνισιν ἢ πρώτη καὶ εἰς ἐντροπικὴν ἢ δευτέρα. Μεγαλυτέραν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν φαινομενολογικὴν θερμοδυναμικὴν εὐρίσκει ἡ πρώτη, ἐνῶ ἡ δευτέρα προτιμᾶται εἰς τὴν στατιστικὴν θερμοδυναμικὴν. Ἀπὸ θεωρητικῆς πλευρᾶς ἐκάστη τούτων εἶναι ἱκανὴ καὶ ἀναγκαία διὰ τὴν κάλυψιν ὄλων τῶν προβλημάτων τῆς θερμοδυναμικῆς. Ἐν τούτοις ἀπὸ πειραματικῆς πλευρᾶς αἱ ἐξισώσεις αὗται μειονεκτοῦν εἰς τὸ γεγονός 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. Ἄλλ' εἶναι προφανὲς ὅτι ἡ τελευταία αὕτη οὔτε εἰς ἄμεσον μέτρησιν ὑπόκειται, οὔτε νὰ τηρηθῇ σταθερὰ εἰς προκαθορισμένην τιμὴν δύναται. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὸν ὄγκον, ἢ διατήρησις τοῦ ὁποίου εἰς σταθερὰν τιμὴν παρουσιάζει σημαντικὰς τεχνικὰς δυσχερείας, αἱ ὁποῖαι εἰς τὴν περίπτωσιν συμπεπυκνωμένων φάσεων εἶναι πολλὰκις ἀνυπερβλήτοι. Ἀντιθέτως αἱ ἐντατικαὶ μεταβληταί, καὶ ἰδιαίτερος ἡ θερμοκρασία καὶ ἡ πίεσις, πλεονεκτοῦν ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταί. Ἀμφότεραι δύναται εὐχερῶς νὰ μετρηθοῦν, ἀλλὰ καὶ νὰ παραμείνουν σταθεραὶ κατὰ τὴν διάρκειαν ἐνὸς πειράματος, δι' ἀπλῆς 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 ἀπλῶν συστημάτων, ἢ ἀπορροφουμένη θερμότης ἀποτελεῖ τὸ μέτρον τῆς μεταβολῆς τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τῶν συστημάτων τούτων.

Ὡς εἰδείχθη εἰς τὴν παράγραφον (5.1) τοῦ κεφαλαίου τούτου, ἡ συνάρτησις $U(V, T)$ (ἐξίσωσις 5.1.10) εὐκόλως προκύπτει ἐκ τῆς θεμελιώδους ἐξίσωσως (5.1.6). Αὕτη ὁμῶς εἶναι καταστατικὴ ἐξίσωσις καὶ ἐπομένως φυσικῶς

καὶ μαθηματικῶς μὴ ἰσοδύναμος πρὸς τὴν θεμελιώδη ἐκ τῆς ὁποίας προέκυψεν. Τίθεται ἐπομένως τὸ πρόβλημα τῆς ἀντικαταστάσεως, μερικῶς ἢ ὀλικῶς, 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 ὀλικῆς ἀντικαταστάσεως τῶν ἀνεξαρτήτων ἐκτατικῶν μεταβλητῶν αὐτῆς ὑπὸ τῶν μερικῶν παραγῶγων τῆς, δηλαδὴ ὑπὸ ἐντατικῶν μεταβλητῶν. Ὡς ἀποδεικνύεται, ὑπάρχει πλήρης ἰσοδυναμία, μαθηματικὴ καὶ φυσικὴ, μεταξὺ τῆς ἀρχικῆς καὶ τῆς διὰ καταλλήλου μετασχηματισμοῦ εἰσαγομένης νέας συναρτήσεως. Ἐπομένως 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 :

$$\Psi = y - P^*x \quad (5.3.1)$$

$$\Psi_k = y - \sum_1^k P_i^* x_i \quad (5.3.2)$$

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 (ἐπομένως $k \leq n$), 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 μετασχηματισμὸν.

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 :

$$\Psi \equiv H = U + PV \quad (5.3.3)$$

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

$$\Psi \equiv H = U + \sum_1^{n-1} X_i x_i \quad (5.3.4)$$

Τὴν προκύψασαν ἐκ τοῦ μερικοῦ τούτου μετασχηματισμοῦ συνάρτησιν Ψ , (ἢ ἀνεξάρτητος μεταβλητὴ S παρέμεινεν ὡς τοιαύτη εἰς τὴν νέαν συνάρτησιν), ὀνομάζομεν *ἐνθαλπία*ν τοῦ συστήματος καὶ συμβολίζομεν ὡς H . Τὰ διαφορικά τῶν ἔξισώσεων (3) καὶ (4) εἶναι :

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (5.3.5)$$

$$dH = dU + \sum_1^{n-1} X_i dx_i + \sum_1^{n-1} x_i dX_i \quad (5.3.6)$$

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

$$dH = TdS + VdP \quad (5.3.7)$$

$$dH = TdS + \sum_1^{n-1} x_i dX_i \quad (5.3.8)$$

Αἱ ἔξισώσεις (7) καὶ (8) ἀποτελοῦν προφανῶς τὰ διαφορικά τῶν ἔξισώσεων :

$$H = H(S, P) \quad (5.3.9)$$

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

Αἱ ἔξισώσεις (9) καὶ (10), ἢ ὑπὸ διαφορικὴν μορφήν αἱ (7) καὶ (8), ἀποτελοῦν τὰς θεμελιώδεις ἔξισώσεις τῆς συναρτήσεως τῆς ἐνθαλπίας διὰ συστήματα ἐκ δύο μεταβλητῶν καὶ διὰ γενικευμένα τοιαῦτα ἀντιστοίχως. Ἡ ἰσοδυναμία τῶν θεμελιωδῶν τούτων ἔξισώσεων 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 ἔξισωσις ἐλευθέρως ἐνεργείας. Κατ' ἀνάλογον τρόπον, δηλαδὴ μὲ ἀφαιρηθῆσαν τὴν (5.1.6) καὶ μὲ μετασχηματισμὸν μόνον ὡς πρὸς τὴν S , δεδομένου ὅτι ἡ μερική παράγωγος τῆς U ὡς πρὸς S εἶναι ἡ T (ἔξισωσις 5.1.7), λαμβάνομεν ἐκ τῆς (5.3.1) τὴν :

$$\Psi \equiv F = U - TS \quad (5.3.11)$$

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

θέρας ενεργείας, εις ανεξαρτήτους μεταβλητάς T και V , αποτελεί, ως έκ του τρόπου εισαγωγής της, θεμελιώδη εξίσωσιν. Τοῦτο δύναται επίσης νὰ δειχθῆ, ἐὰν τὸ διαφορικὸν τῆς (11):

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (5.3.12)$$

συνδυασθῆ μετὰ τὴν (5.1.2), ὅτε προκύπτει ἡ εξίσωσις:

$$dF = - SdT - PdV \quad (5.3.13)$$

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

$$F = F(T, V) \quad (5.3.14)$$

δηλαδή ἡ συνάρτησις F εἰς ανεξαρτήτους μεταβλητάς T και V . Ἐπίσης εὐκόλως ἀποδεικνύεται ὅτι μετὰ ἀφετηρίαν τὴν (13) και ἀπαλοιφὴν τοῦ διαφορικοῦ dF μέσῳ τῆς (12) ἐπανακτᾶται ἡ θεμελιώδης διαφορικὴ εξίσωσις (5.1.2), ἀποδεικνυομένης οὕτω τῆς ἰσοδυναμίας τῶν (13) και (5.1.2).

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

$$\Psi \equiv G \equiv U + PV - TS = H - TS \quad (5.3.15)$$

Ἡ συνάρτησις G , γνωστὴ ὡς *συνάρτησις Gibbs* ἢ ἄλλως *συνάρτησις ἐλευθέρας ἐνθαλπίας*, εἶναι θεμελιώδης εξίσωσις, ἐὰν ἀναφέρεται εἰς ανεξαρτήτους μεταβλητάς T και P , ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ τρόπου εισαγωγῆς της. Ἄλλὰ και συνδυασμὸς τοῦ διαφορικοῦ τῆς (15), δηλαδή τῆς εξισώσεως:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (5.3.16)$$

μετὰ τὴν (5.1.2), δίδει τὴν εξίσωσιν:

$$dG = - SdT + VdP \quad (5.3.17)$$

ἢ ὁποία ἀποτελεῖ τὸ διαφορικὸν τῆς συναρτήσεως:

$$G = G(T, P) \quad (5.3.18)$$

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

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

Ἀνάλογοι θεμελιώδεις συναρτήσεις προκύπτουν διὰ μετασχηματισμοῦ

Legendre της επίσης θεμελιώδους εξισώσεως (5.2.2). Αί ούτω προκύπτουσαι συναρτήσεις είναι γνωσταί ως *συναρτήσεις Massieu*.

§ 5.4. Σχέσεις μεταξύ έργου και μεταβολών εις τὰς συναρτήσεις U, H, F και G.

Ἐκ τῶν σημαντικῶν ιδιοτήτων τῶν συναρτήσεων U, H, F και G εἶναι τὸ γεγονός ὅτι, τὸ ὑπὸ τοῦ συστήματος ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας παραγόμενον ἔργον ταυτίζεται μὲ μεταβολὰς εἰς τὰς προαναφερθεῖσας συναρτήσεις. Τὸ ὑπὸ τοῦ συστήματος παραγόμενον ἔργον θὰ διακρίνωμεν εἰς ἔργον ἔκτονώσεως w_v , δηλαδὴ ἔργον ὀφειλόμενον εἰς τὴν μεταβολὴν τοῦ ὄγκου τοῦ συστήματος, και εἰς ἔργον w_x ὀφειλόμενον εἰς μεταβολὴν ἑτέρας, ἀκαθορίστου, παραμορφωτικῆς συντεταγμένης, συμπεριλαμβανομένου και ἔργου ὀφειλομένου εἰς χημικὴν ἀντίδρασιν λαμβάνουσαν χώραν εἰς τὸ σύστημα.

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

$$\Delta U = q - w_v - w_x \quad (5.4.1)$$

*Υπὸ ἀδιαβατικῆς συνθήκας ἔχομεν :

$$\Delta U = -w_v - w_x \quad dq = 0 \quad (5.4.2)$$

*Υπὸ πρόσθετον συνθήκην σταθερότητος τοῦ ὄγκου λαμβάνομεν :

$$\Delta U = -w_x \quad dq = 0, \quad dV = 0 \quad (5.4.3)$$

Αἱ ὡς ἄνω εξισώσεις ἰσχύουν γενικῶς δι' ἀντιστρεπτάς ἢ μὴ διεργασίας.

Ἐὰν ἡ διεργασία εἶναι συγχρόνως και ἀντιστρεπτή, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν : $\Delta U = \int_A^B T ds - w_v - w_x$ και ἐπομένως :

$$(\Delta U)_{s, v} = -w_x \quad (5.4.4.)$$

Γενικῶς $(\Delta U)_{v, s} \leq (\Delta U)_{v, dq=0}$ διότι ἀδιαβατικαὶ διεργασίαι συμπίπτουσαι ὡς πρὸς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν και τὴν διαφορὰν τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων διαφοροποιοῦνται ὡς πρὸς τὰς μὴ παραμορφωτικὰς (ἔσωτερικὴν ἐνέργειαν, πίεσιν κλπ.) ἀιολόγως τοῦ παραχθέντος ἔργου, δηλαδὴ ἀπὸ τὸν βαθμὸν ἀντιστρεπτότητος τῆς διεργασίας.

Θεωρήσωμεν δύο καταστάσεις συστήματος κειμένας ἐπὶ τῆς αὐτῆς ἰσοβαροῦς και μίαν διεργασίαν μεταξὺ τῶν δύο τούτων καταστάσεων. Ἐκ τῆς

ἐξισώσεως ὀρισμοῦ τῆς ἐνθαλπίας (5.3.3) καὶ δεδομένου ὅτι αἱ δύο καταστάσεις εὐρίσκονται ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν, ἔχομεν :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (5.4.5)$$

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

$$\Delta H = q - w_v - w_x + P\Delta V \quad (5.4.6)$$

*Ἐὰν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς διεργασίας τὸ σύστημα εὐρίσκεται ὑπὸ σταθερῶν ἐξωτερικῆν πίεσιν, ἴσην πρὸς P, ἔχομεν :

$$w_v = P\Delta V \quad P = \text{σταθ.} \quad (5.4.7)$$

καὶ ἐπομένως ἡ (6) γράφεται :

$$\Delta H = q - w_x \quad P = \text{σταθ.} \quad (5.4.8)$$

καὶ ὑπὸ ἀδιαβατικῆς συνθήκας :

$$\Delta H = -w_x \quad P = \text{σταθ.}, \quad dq = 0 \quad (5.4.9)$$

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

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

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

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

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (5.4.11)$$

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

$$\Delta F = q - w_v - w_x - T\Delta S \quad T = \text{σταθ.} \quad (5.4.12)$$

*Ἐὰν ἡ διεργασία διεξαχθῆ ἀντιστρεπτῶς, ἔχομεν :

$$q = T\Delta S \quad (5.4.13)$$

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

$$\Delta F = -w_v - w_x \quad (5.4.14)$$

Ἐὰν ἡ διεργασία διεξαχθῆ συγχρόνως καὶ ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον, ἔχομεν :
 $w_v = 0$ καὶ ἐπομένως :

$$(\Delta F)_{T, v} = -w_x \quad (5.4.15)$$

(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 ἐπομένως ἀντὶ τῶν (14) καὶ (15) ἔχομεν τὰς ἀνισότητας :

$$-(\Delta F) > w_v + w_x \quad (5.4.16)$$

$$-(\Delta F)_{T, v} > w_x \quad (5.4.17)$$

Οὕτως εἰς μὴ ἀντιστρεπτὰς ἰσοθέρμους διεργασίας ἡ μείωσις τῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας εἶναι μεγαλύτερα τοῦ ὑπὸ τοῦ συστήματος παραγομένου ἔργου, τὸ δὲ μέγιστον ἔργον, τὸ δυνάμενον νὰ ἐπιτευχθῆ 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 διεξαχθῆ συγχρόνως καὶ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, τότε ἐφαρμογὴ τῆς (5.3.15) δίδει :

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \quad (5.4.18)$$

ἡ ὁποία διὰ χρησιμοποίησεως τῆς (1) γράφεται :

$$\Delta G = q - w_v - w_x + P\Delta V - T\Delta S \quad (5.4.19)$$

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

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

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

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

Ἐπομένως τὸ μέγιστον ἔργον, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ παραχθῆ 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 ἐκτωνώσεως ἐπιτυγχανόμενον ἔργον ἰσοῦται μὲ τὴν μείωσιν τῆς ἀντιστοίχου συναρτήσεως, ἡ ὁποία ἀποτελεῖ θεμελιώδη ἐξίσωσιν ὡς πρὸς τὰς

ανεξαρτήτους μεταβλητάς, αἱ ὁποῖαι ἐτηρηθήσαν σταθεραὶ κατὰ τὴν θεωρουμένην διεργασίαν, καὶ ἐπομένως 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 ἐπομένως διὰ δύο ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, αἱ θεμελιώδεις διαφορικαὶ ἐξισώσεις (5.1.2, 5.3.7, 5.3.13, 5.3.17) εἶναι αἱ:

$$dU = TdS - PdV \quad (5.5.1)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (5.5.2)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (5.5.3)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (5.5.4)$$

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:

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

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

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

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

Αἱ τελευταῖαι τέσσαρες σχέσεις εἶναι γνωσταὶ ὡς *σχέσεις Maxwell*. Ἐκ τούτων ἰδιαίτερος 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 θερμοκῆς 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' ἀπλῆς

μαθηματικῆς ὁδοῦ. Τοῦτο ἐρμηνεύεται 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 ὠρισμένων συναρτήσεων ὡς πρὸς τὴν πίεσιν ἔχουν ἀπλὴν φυσικὴν ἐρμηνείαν καὶ ἐπομένως εἶναι εὐχρηστοί.

Ἐκ τῆς (5.5.4) προκύπτει ἡ :

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

ἐκ δὲ τῆς (5.5.8) ἔχομεν :

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

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

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

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

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

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

$$F = G - PV \quad (5.6.5)$$

Διὰ παραγωγίσεως τῆς τελευταίας ὡς πρὸς P λαμβάνομεν τὴν :

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

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 μεταβλητὰς.

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

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

Πρακτικωτέρα ἐν τούτοις ἐξάρτησις θὰ δοθῆ κατωτέρω διὰ τῆς ἐξίσωσως Gibbs - Helmholtz.

Ἡ ἐξάρτησις τῆς H ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξίσωσως (3.7.10), ἥτοι :

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

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 παραγῶγων, ἐν τούτοις δὲν παρουσιάζουν πρακτικὸν ἐνδιαφέρον.

Ἡ ἐξάρτησις τῆς ἐντροπίας ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν παρέχει πρόσθετον ἐνδιαφέρον ἐκ τῆς δυνατότητος ἐνὸς γενικωτέρου ὀρισμοῦ τῆς θερμοχωρητικότητος.

Ἐκ τοῦ δευτέρου νόμου ἔχομεν δι' ἀντιστρεπτὰς ἀπειροστὰς διεργασίας :

$$dq = TdS \quad (5.6.9)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἰσχύει γενικῶς, οἰασδήποτε ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς καὶ ἂν ἐπιλέξωμεν διὰ τὴν ἐντροπίαν. Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ σύστημα χαρακτηρίζεται ἀπὸ δύο ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς, δυνάμεθα νὰ ἐπιλέξωμεν, ὡς συνήθως, τὴν T καὶ P ἢ τὴν T καὶ V . Δυνάμεθα ὁμως νὰ ὀρίσωμεν 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 ἢ (9) γράφεται :

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

καὶ ἐπομένως :

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

Είς ανεξαρτήτους μεταβλητάς T , V κατ' ανάλογον τρόπον έχομεν :

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

Γενικώτερον, εάν ώς ανεξάρτητοι μεταβληται επιλεγούν η T και η ώς άνω αυθαιρέτως όρισθεΐσα συνάρτησις Z , έχομεν :

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

*Η συνθήκη $Z = \text{σταθ.}$ εκφράζει γεωμετρικώς τόν δρόμον, κατά μήκος του οποίου η διεργασία λαμβάνει χώραν. Ούτως η μερική παράγωγος τής έντροπίας ώς πρός τήν θερμοκρασίαν άποτελεί βάση του γενικωτέρου δυνατού όρισμού τής θερμοχωρητικότητας, διαφοροποιουμένης βεβαίως εκ τής εκλογής τής έτέρας ανεξαρτήτου μεταβλητής (P , V ή γενικώς Z).

Ούτω δια τήν εξάρτησιν τής έντροπίας από τήν θερμοκρασίαν έχομεν εκ τής (11):

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

Τα διαφορικά dH και dS εις ανεξαρτήτους μεταβλητάς T και P δίδονται υπό τών έξισώσεων :

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

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

***Εξάρτησις από τόν όγκον.** Είς τήν περίπτωσην κατά τήν οποίαν επιλεγούν ώς ανεξάρτητοι μεταβληται ο όγκος και η θερμοκρασία, ώς ένιοτε συμβαίνει εις τά άέρια, άπαιτείται η γνώσις τής εξαρτήσεως τών θερμοδυναμικών συναρτήσεων από τας μεταβλητάς ταύτας.

Πρακτικήν σημασίαν έχουν αι παράγωγοι τών F , S και U . *Εκ τής (5.5.3) έχομεν :

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

*Επίσης εκ τής (5.5.7) :

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

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

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

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

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

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

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

Τέλος διὰ τὰ διαφορικὰ dU καὶ dS ἔχομεν τὰς ἐξισώσεις :

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

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

Έξαρτησις 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 $T = \text{σταθ.}$, ἔχομεν :

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

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

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

§ 5.7. Σχέσις μεταξύ C_P και C_V .

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

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

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

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

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

$$C_P = C_V + TV \frac{\alpha^2}{k_T} \quad (5.7.3)$$

Ἡ ἔξιωσις (3) εὕρισκε 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' οἰανδήποτε εὐσταθῆ φάσιν, προκύπτει ὅτι $C_P > C_V$. Δι' οὐσίας ἐμφανιζούσας μέγιστον (ἢ ἐλάχιστον) εἰς τὴν συνάρτησιν $V = f(T)$, διὰ $P = \text{σταθ.}$, 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 ἔξιώσεως (3.8.4) ὁ ἰσόθερμος συντελεστὴς συμπιεστότητος ὀρίζεται ὡς :

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

Κατ' ἀναλογίαν ὀρίζεται ὁ ἰσοεντροπικὸς ἢ ἀδιαβατικὸς συντελεστὴς συμπιεστότητος ὡς :

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

Οἱ δύο συντελεσταὶ συνδέονται ὡς ἀκολούθως, διὰ χρησιμοποίησεως τῶν ἔξι-
ώσεων (Π. 1.7) καὶ (Π. 1.11) :

$$\frac{k_s}{k_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_s}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{C_v}{C_P} \quad (5.7.6)$$

Ή Ήξιώσις (6) συνδυαζομένη πρὸς τὴν (3) γράφεται ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$k_s = k_T - \frac{VT\alpha^2}{C_P} \quad (5.7.7)$$

Ἐκ τῆς τελευταίας προκύπτει ὅτι $k_T > k_s$.

Ή ταχύτης c διαδόσεως τῶν ἠχητικῶν κυμάτων εἰς ἰσότροπον μέσον δίδεται ὑπὸ τῆς Ήξιώσεως :

$$c^2 = \frac{v}{Mk_s} \quad (5.7.8)$$

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

$$\frac{C_P}{C_v} - 1 = \frac{\alpha^2 T M c^2}{C_P} \quad (5.7.9)$$

Ή Ήξιώσις 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. Ήξιώσεις Gibbs - Helmholtz

Ἐκ τῆς Ήξιώσεως ὁρισμοῦ τῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας $F = U - TS$ ἀπαλείφοντες τὴν S διὰ τῆς (5.6.20) ἔχομεν τὴν :

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

ἡ ὁποία εὐκόλως μετατρέπεται εἰς τὴν Ήξιώσιν :

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

ἢ τὴν ἰσοδύναμον :

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

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

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

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

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

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

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

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

Ἐκ ταύτης λαμβάνομεν τὰς ἰσοδυνάμους ἐξισώσεις :

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

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

Τέλος, δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (7) εἰς δύο καταστάσεις οἷασδήποτε ἰσοθέρμου μεταβολῆς λαμβάνομεν δι' ἀφαιρέσεως κατὰ μέλη τὴν :

$$\Delta H = \Delta G - T \Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P_2, P_1} = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{P_2, P_1} \quad (5.8.10)$$

Ἐκ ταύτης λαμβάνομεν τὰς ἀντιστοιχοῦς τῶν (8) καὶ (9) ξεσιώσεις:

$$\Delta H = - T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_{P_2, P_1} \quad (5.8.11)$$

$$\Delta H = \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{P_2, P_1} \quad (5.8.12)$$

Αἱ ξεσιώσεις τῆς παραγράφου ταύτης εἶναι γνωσταὶ ὡς ξεσιώσεις *Gibbs - Helmholtz*.