ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ VI

ΓΕΝΙΚΑΙ ΣΥΝΘΗΚΑΙ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΚΑΙ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑΣ ΚΛΕΙΣΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

§ 6.1. Ἀρχὴ ἐντροπικοῦ μεγίστου

Διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῶν συναρτήσεων ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, ἐντροπίας καὶ ἀπολύτου θερμοκρασίας συνεπληρώθησαν αἱ βασικαὶ θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις, αἱ ἀπαραίτητοι διὰ τὴν ἀνάπτυξιν μιᾶς φαινομενολογικῆς μακροσκοπικῆς θεωρίας. Ἤδη προκειμένου περὶ κλειστῶν συστημάτων ἐδείχθη εἰς τὸ προηγούμενον κεφάλαιον μὲ ἀφετηρίαν τὰς ἐξισώσεις :

$$dU = dq - \sum_{1}^{n-1} X_i \, dx_i \,, \qquad dq = TdS \tag{6.1.1}$$

ἡ ὕπαρξις τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων, χαρακτηριστικῶν ἑκάστου συστήματος. Ἐκ τῶν τελευταίων τούτων παρέχεται, κατ' ἀρχήν, ἡ δυνατότης ὑπολογισμοῦ οἱασδήποτε μακροσκοπικῆς ἰδιότητος τῶν συστημάτων, εἰς τὰ ὁποῖα αἱ ἐξισώσεις αὗται ἀναφέρονται. Ἡ χαρακτηριστικὴ δομὴ τῶν ἐξισώσεων τούτων δὲν προκύπτει ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς, ἡ ὁποία ἐν τούτοις ὑποδεικνύει τὸν τρόπον κατασκευῆς τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων ἐκ πειραματικῶν δεδομένων. Οὕτως ἐκ τῶν ἀντιστοίχων διαφορικῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων, ἐν συνδυασμῷ μὲ πειραματικὰ δεδομένα, ὁδηγούμεθα δι' ὁλοκληρώσεως εἰς τὰς θεμελιώδεις ἐξισώσεις. Πρὸς τούτοις αἱ ἐκ τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων προκύπτουσαι ἐξισώσεις γενικῆς ἰσχύος, τινὲς τῶν ὁποίων ἀναγράφονται εἰς τὸ προηγούμενον κεφάλαιον, καθιστοῦν δυνατήν, ὡς τοῦτο θὰ δειχθῇ πληρέστερον εἰς ἑπόμενα κεφάλαια, τὴν πλέον ἱκανοποιητικὴν ἀξιοποίησιν πειραματικῶν δεδομένων, εἰς τρόπον ὥστε νὰ μειοῦνται εἰς τὸ ἐλάχιστον αἱ ἀπαιτούμεναι πειραματικαὶ πληροφορίαι διὰ τὴν πλήρη μακροσκοπικὴν μελέτην τῶν συστημάτων.

Ὡς προϋπόθεσις πρὸς θεμελίωσιν τῆς θερμοδυναμικῆς θεωρίας ἐτέθη ἡ ὕπαρξις ἰσορροπίας. Ὑπενθυμίζομεν ὅτι τόσον ἡ ἐντροπία ὅσον καὶ ἡ θερμοκρασία ὁρίζονται *μόνον* διὰ καταστάσεις ἰσορροπίας. Ὡς ἐκ τούτου ἓν ἐκ τῶν βασικωτέρων προβλημάτων τῆς θερμοδυναμικῆς εἶναι ὁ χαρακτηρισμὸς τῆς καταστάσεως ἰσορροπίας, ὡς καταστάσεως ἰδιαζούσης μεταξὺ τοῦ συνόλου τῶν δυνατῶν καὶ ἑπομένως ἐπιτρεπομένων καταστάσεων, μὴ φυσικῶν ὅμως, (ὡς λεπτομερέστερον τοῦτο ἐξετέθη εἰς τὴν παράγραφον 4.1), καθ' ὃ ἀντιτιθεμένων εἰς τὸν δεύτερον νόμον.

Εἰς τὸ παρὸν κεφάλαιον τὸ πρόβλημα τῆς ἰσορροπίας θὰ διερευνηθῇ ἐπὶ τῇ βάσει τῶν δεδομένων τοῦ δευτέρου νόμου. Πρὸς τοῦτο ὡς ἀφετηρία θὰ χρησιμοποιηθῇ, ἀντὶ τῆς ἰσότητος (1), ἡ ἀνισότης:

$$dS > \frac{dq}{T} \tag{6.1.2}$$

Συμφώνως πρὸς τὴν ἀνισότητα ταύτην, κατὰ μίαν ἀπειροστὴν μὴ ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν συστήματος μεταξὺ καταστάσεων ἰσορροπίας, ἡ αὔξησις dS εἶναι μεγαλυτέρα τοῦ ὑπὸ τοῦ συστήματος ἀπορροφουμένου στοιχειώδους ποσοῦ θερμότητος, διαιρεθέντος διὰ τῆς ἀντιστοίχου θερμοκρασίας. Ἡ ἀνισότης (2), παρὰ τὸν ἀπολύτως γενικὸν χαρακτῆρα της, ἀποτελεῖ μᾶλλον ἐκ τῶν ὑστέρων ἔλεγχον μὴ ἀντιστρεπτότητος, παρὰ πρόβλεψιν, δεδομένου ὅτι ἡ ἐφαρμογή της προϋποθέτει διεξαγωγὴν τῆς διεργασίας πρὸς μέτρησιν τοῦ ἀπορροφουμένου ποσοῦ θερμότητος.

Ἡ (2) ἀναφερομένη ἐπὶ ἀδιαβατικῶν διεργασιῶν γράφεται:

$$dS > 0, \quad \Delta S > 0 \tag{6.1.3}$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἡ ἀνισότης εἶναι βεβαίως ὀλιγώτερον γενική, ὡς ἀναφερομένη εἰς μίαν τάξιν μόνον διεργασιῶν, τῶν ἀδιαβατικῶν, εἶναι ὅμως περισσότερον συγκεκριμένη τῆς (2), δεδομένου ὅτι παρέχει τὴν δυνατότητα προβλέψεως. Οὕτως ἡ γνῶσις τῆς τιμῆς τῆς ἐντροπίας συστήματος εἰς δύο καταστάσεις καθορίζει τὴν δυνατότητα προσεγγίσεως ἢ μὴ τῆς μιᾶς ἐκ τῆς ἄλλης δι' ἀδιαβατικῆς διεργασίας. Ἐκ δεδομένης ὅμως ἀρχικῆς καταστάσεως προσεγγίζεται ἀδιαβατικῶς ἓν σύνολον καταστάσεων, διαφοροποιουμένων ἐκ τοῦ ἔργου τοῦ παραχθέντος κατὰ τὴν ἀδιαβατικὴν διεργασίαν. Οὕτω δὲν εἶναι δυνατὴ πρόβλεψις τῆς καταστάσεως, ἡ ὁποία θὰ προκύψῃ ἔκ τινος ἀρχικῆς δι' ἀδιαβατικῆς διεργασίας, κειμένη ἐπὶ δεδομένης ἰσοχώρου ἢ γενικώτερον ἰσομετρικῆς ἐπιφανείας. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι ἡ ἀδιαβατικὴ διεργασία δὲν εἶναι μία αὐστηρῶς καθωρισμένη διεργασία (ὡς π.χ. ἡ ἰσόθερμος, ἡ ἰσοεντροπικὴ κλπ.), ἀλλὰ μία γενικὴ κατηγορία διεργασιῶν, χαρακτηριζομένη ἀποκλειστικῶς ἀπὸ μηχανικὰς ἀλληλεπιδράσεις.

Ἡ ἀνισότης (3), ὡς ἰσχύουσα γενικῶς εἰς ἀδιαβατικὰς διεργασίας, ἰσχύει προφανῶς καὶ εἰς τὴν εἰδικωτέραν περίπτωσιν διεργασιῶν εἰς ἀπομεμονωμένα συστήματα, δεδομένου ὅτι τὰ τελευταῖα ὁρίζονται διὰ τῶν ἐξισώσεων:

$$dq = 0, \quad dw = 0 \tag{6.1.4}$$

Αἱ τελευταῖαι ἐξισώσεις συνεπάγονται τάς:

$$dU = 0, \quad dx_i = 0 \quad (i = 1, \ldots, n-1) \tag{6.1.5}$$

Ἑπομένως εἰς ἀπομεμονωμένον σύστημα τόσον ἡ τιμὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ὅσον καὶ αἱ τιμαὶ τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων τηροῦνται σταθεραί. Εἰς σύστημα ὅμως ἀπομεμονωμένον τοῦ περιβάλλοντος καὶ εὑρισκόμενον ἤδη ἐν ἰσορροπίᾳ διεργασία αὐθόρμητος εἶναι ἀδύνατος, ἐὰν βεβαίως θεωρήσωμεν τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας ὡς μίαν ἰδιάζουσαν καὶ χαρακτηριστικὴν τοῦ συστήματος καὶ ὄχι ὡς μίαν τυχαίαν τοιαύτην. Εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν ὁ δεύτερος νόμος εἶναι μᾶλλον ἀμφίβολον ἐὰν θὰ ὑφίστατο. Μία πρώτη περίπτωσις ὑπάρξεως διεργασίας εἰς ἀπομεμονωμένον σύστημα εἶναι ἡ περίπτωσις κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ σύστημα ἀπεμονώθη τοῦ περιβάλλοντος καθ' ὃν χρόνον, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ τελευταίου, ἐξειλίσσετο εἰς τὸ σύστημα διεργασία, ἡ ὁποία συνεχίζεται καὶ μετὰ τὴν ἀπομόνωσιν τούτου. Μετὰ πάροδον ἱκανοῦ χρόνου ἀπὸ τῆς ἀπομονώσεώς του τὸ σύστημα φέρεται εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως ταύτην ἡ ἀνισότης (3) δὲν ἔχει ἐφαρμογήν. Ὑπάρχει βεβαίως τελικὴ κατάστασις ἰσορροπίας, δὲν ὑπάρχει ὅμως ἀρχική, ἢ ἔστω ἐνδιάμεσος, ἡ δὲ ἐντροπία δὲν ὁρίζεται διὰ καταστάσεις μὴ ἐν ἰσορροπίᾳ. Οὕτως ἀγόμεθα εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ ἀρχὴ τῆς αὐξήσεως τῆς ἐντροπίας (§ 4.3) δὲν ἔχει ἐφαρμογὴν εἰς διεργασίας ἐπὶ ἀπομεμονωμένων συστημάτων. Ἐν τούτοις ἡ ἀρχὴ δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ καὶ ἐπὶ τοιούτων συστημάτων, καὶ μάλιστα μὲ πολὺ ἐνδιαφέροντα ἀποτελέσματα, ἐὰν τὰ συστήματα ταῦτα εἶναι σύνθετα, δηλαδὴ περιέχουν ἐσωτερικὰ διαχωρίσματα.

Ἂς θεωρήσωμεν τὸ σύνθετον σύστημα, τὸ ἀπεικονιζόμενον εἰς τὸ σχῆμα (4.1.2). Τοῦτο, ὡς σύνθετον σύστημα $\alpha + \beta$, εἶναι πλήρως ἀπομεμονωμένον. Τὸ ἐσωτερικὸν διαχώρισμα Γ ἀπομονώνει ἀμοιβαίως τὰ ὁμοιογενῆ συστήματα α καὶ β. Ἔστω τυχοῦσα ἀρχικὴ κατάστασις ἰσορροπίας τῶν α καὶ β. Ἡ ἐντροπία τούτων ἔστω S'^{α} καὶ S'^{β} ἀντιστοίχως, ἡ δὲ ἐντροπία τοῦ συνθέτου συστήματος $\alpha + \beta$, λόγῳ τῆς προσθετικῆς ἰδιότητος τῆς ἐντροπίας, $S'^{\alpha} + S'^{\beta}$.

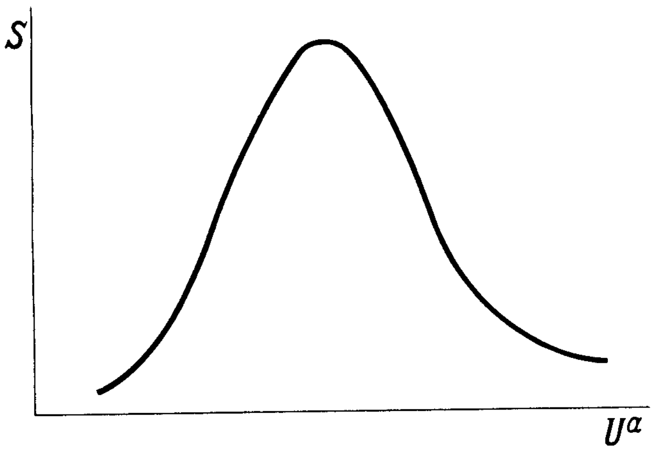
Ἂς τροποποιήσωμεν μερικῶς τὸ διαχώρισμα Γ, εἰς τρόπον ὥστε τοῦτο νὰ καταστῇ διαθερμικόν, παραμένον ὅμως ἀδιαπέρατον εἰς ὕλην καὶ ἀκίνητον. Θὰ δώσωμεν οὕτω γενικῶς ἀφορμὴν εἰς ἔναρξιν μιᾶς αὐθορμήτου διεργασίας, ἡ ὁποία θὰ ὁδηγήσῃ τὸ σύνθετον σύστημα εἰς μίαν νέαν κατάστασιν ἰσορροπίας, εἰς τὴν ὁποίαν αἱ ἐντροπίαι τῶν συστημάτων α, β καὶ τοῦ συνθέτου $\alpha+\beta$ θὰ εἶναι S''^{α}, S''^{β} καὶ S'' ἀντιστοίχως, θὰ ἰσχύῃ δὲ μεταξὺ τούτων ἡ ἐξίσωσις προσθετικότητος $S''=S''^{\alpha}+S''^{\beta}$. Δοθέντος ὅτι ἡ διεργασία ἔλαβε χώραν εἰς ἀπομεμονωμένον σύστημα καὶ ἑπομένως καὶ ἀδιαβατικῶς, θὰ ἰσχύσῃ ἡ ἀνισότης (3). Οὕτω δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$S''^{\alpha}+S''^{\beta}=S''>S'^{\alpha}+S'^{\beta}=S' \tag{6.1.6}$$

Διὰ τὴν διεργασίαν ταύτην, λόγῳ τῆς ἀπομονώσεως τοῦ συστήματος καὶ τῆς σταθερότητος τοῦ διαχωρίσματος, ἰσχύουν αἱ ἐξισώσεις:

$$U'^{\alpha}+U'^{\beta}=U''^{\alpha}+U''^{\beta}, \quad V,\ V^{\alpha},\ V^{\beta}=\text{σταθ.} \tag{6.1.7}$$

Κατὰ τὴν ἐν λόγῳ διεργασίαν ἔλαβε χώραν ἀνακατανομὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, μεταξὺ τῶν συστημάτων α καὶ β, διὰ μεταφορᾶς ἐνεργείας (θερμότητος) διὰ μέσου τοῦ διαθερμικοῦ διαχωρίσματος. Δυνάμεθα εἰς κατάλληλον διάγραμμα S, U^{α} (σχ. 1) νὰ ἀπεικονίσωμεν τὰς δύο καταστάσεις ἰσορροπίας καὶ οὕτω νὰ ἔχωμεν μίαν ἀτελῆ περιγραφὴν τῆς διεργασίας, δεδομένου ὅτι θὰ σημειοῦνται μόνον ἡ ἀρχικὴ καὶ ἡ τελικὴ κατάστασις αὐτῆς. Ἡ περιγραφὴ τῆς διεργασίας ταύτης δύναται νὰ καταστῇ πληρεστέρα κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον: τὸ διαχώρισμα Γ καθίσταται, προσωρινῶς, διαθερμικόν, πρὶν δὲ ἀποκατασταθῇ ἰσορροπία καθίσταται καὶ πάλιν ἀδιαβατικόν. Οὕτω δύναται



Σχῆμα 6.1.1. Σχηματικὴ παράστασις τῆς συναρτήσεως $S=f(U^{\alpha})$.

νὰ μετρηθῇ, μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας, ἡ ἐντροπία τῶν συστημάτων α καὶ β καὶ ἑπομένως καὶ τοῦ συνθέτου συστήματος. Θὰ διαπιστωθῇ οὕτω μεταβολὴ εἰς τὴν τιμὴν τῆς ἐντροπίας ὡς πρὸς τὴν ἀρχικήν, θὰ ἰσχύῃ δὲ ἀνισότης ἀνάλογος τῆς (6). Ἡ προσωρινὴ τροποποίησις τοῦ διαχωρίσματος εἰς διαθερμικὸν δύναται νὰ συνεχισθῇ κατὰ τὸν ἐκτεθέντα τρόπον, μέχρις οὗ περαιτέρω τροποποίησις δὲν δίδη ἀφορμὴν εἰς αὐθόρμητον διεργασίαν, δηλαδὴ μέχρις οὗ ἀντὶ τῆς ἀνισότητος (6) ἰσχύσῃ ἡ ἰσότης $\Delta S = 0$. Οὕτως εἰς τὸ διάγραμμα $S = f(U^{\alpha})$ θὰ σημειωθοῦν καταστάσεις τοῦ συνθέτου συστήματος, διατεταγμέναι κατ' αὔξουσαν τιμὴν ἐντροπίας αὐτοῦ. Θὰ ἠδυνάμεθα νὰ συμπληρώσωμεν τὸ διάγραμμα, ὥστε νὰ συμπεριληφθοῦν καὶ καταστάσεις πέραν τῆς ὡς ἄνω ἐπιτευχθείσης τελικῆς καταστάσεως, διὰ τοῦ ἀκολούθου μηχανισμοῦ. Μετὰ τὴν συμπλήρωσιν τοῦ ἀνιόντος κλάδου τῆς καμπύλης τοῦ σχήματος (1), τὸ διαχώρισμα καθίσταται ἀδιαβατικόν. Μὲ τὴν βοήθειαν ἐξωτερικοῦ συστήματος Σ (σχ. 2), ὑποβαλλομένου εἰς ἀντιστρεπτὴν κυκλικὴν διεργασίαν κατὰ Clausius, εἶναι δυνατὸν νὰ ἀφαιρεθῇ ἐκ τοῦ συστήματος α ἐνέργεια $\Delta U^{\alpha} = q_{\alpha}$ καὶ νὰ προστεθῇ εἰς τὸ σύστημα β ἐνέργεια $\Delta U^{\beta} = q_{\beta} = q_{\alpha} + |w|$ ($|w|$ ἀπόλυτος τιμὴ ἔργου). Δεδομένου ὅτι ἡ διεργασία αὕτη εἶναι ἀδιαβατικὴ καὶ ἀντιστρεπτή, ἰσχύει:

$$\Delta S^{\alpha} + \Delta S^{\beta} = 0 \tag{6.1.8}$$

Ἡ ἐνέργεια τοῦ συνθέτου συστήματος ηὐξήθη κατὰ τὸ δαπανηθὲν ἔργον w.

Ἐν συνεχείᾳ ἐκ τοῦ συστήματος β ἀφαιρεῖται ἀντιστρεπτῶς θερμότης ἴση πρὸς τὸ ἔργον $|w|$. Οὕτως ἡ κατάστασις αὕτη τοῦ συνθέτου συστήματος κατέστη ἰσοενεργειακὴ πρὸς τὰς μέχρι τοῦδε ἐπιτευχθείσας. Ἡ ἐντροπία ὅμως τοῦ συστήματος β, μετ' ἀφαίρεσιν θερμότητος $q_{\beta} - q_{\alpha}$, ἴσης πρὸς τὸ ἔξωθεν δαπανηθὲν ἔργον $|w|$, ἐμειώθη καὶ ἑπομένως ἀντὶ τῆς (8) ἰσχύει ἡ ἀνισότης:

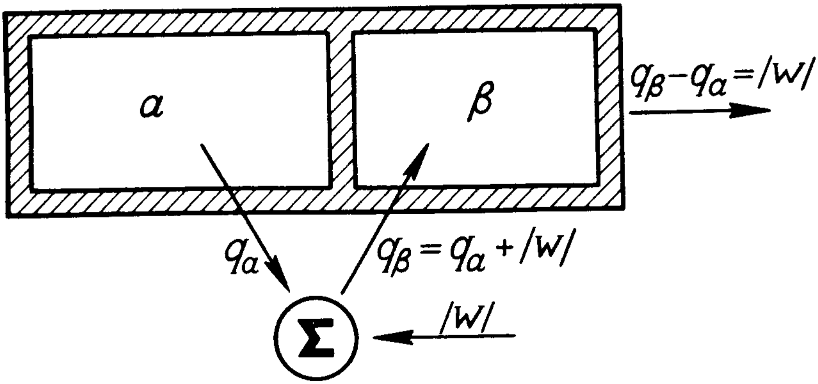
$$\Delta S^{\alpha} + \Delta S^{\beta} < 0 \tag{6.1.9}$$

Ἡ τελευταία συνεπάγεται τὴν ἀνισότητα:

$$S''^{\alpha} + S''^{\beta} = S'' < S'^{\alpha} + S'^{\beta} = S' \tag{6.1.10}$$

ὅπου S'' εἶναι ἡ ἐντροπία ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος τὴν ἐπιτευχθεῖσαν κατὰ τὸν ὡς ἄνω περιγραφέντα τρόπον.

Διὰ τῆς ἐπαναλήψεως τῆς περιγραφείσης διεργασίας εἶναι δυνατὸν νὰ ληφθοῦν ἰσοενεργειακαὶ καταστάσεις διατεταγμέναι κατὰ φθίνουσαν τάξιν ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς ἐντροπίας τοῦ συνθέτου συστήματος, τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὴν κατάστασιν ἐκείνην, εἰς τὴν ὁποίαν τροποποίησις τοῦ διαχωρίσματος εἰς διαθερμικὸν δὲν εἶχεν ἐπίδρασιν. Εἶναι προφανὲς ὅτι αἱ τελευταῖαι αὗται καταστάσεις δὲν ἐπετεύχθησαν δι' αὐθορμήτων διεργασιῶν, ἀλλὰ ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ περιβάλλοντος, δεδομένου ὅτι μηχανικὸν σύστημα προσέφερεν ἔργον $|w|$, τὸ ὁποῖον τελικῶς ἀπεδόθη ὡς ἰσοδύναμον ποσὸν θερμότητος εἰς τὸ περιβάλλον. Θὰ ἦτο ὅμως δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθῇ τὸ βοηθητικὸν σύστημα Σ διὰ τὴν μεταφορὰν τοῦ συνθέτου συστήματος εἰς μίαν ἰσοενεργειακὴν κατάστασιν ἐπὶ τοῦ κατιόντος κλάδου καὶ ἀκολούθως, διὰ τῆς μεθόδου τῆς περιγραφείσης πρὸς κατασκευὴν τοῦ ἀνιόντος κλάδου, δηλαδὴ διὰ προσωρινῆς ἑκάστοτε τροποποιήσεως τοῦ διαχωρίσματος εἰς δια-



Σχῆμα 6.1.2. Σχηματικὴ πειραματικὴ διάταξις διὰ τὴν συμπλήρωσιν τοῦ κατιόντος κλάδου τοῦ σχήματος (1).

θερμικόν, νὰ ληφθοῦν καταστάσεις, ἀλλὰ τὴν φορὰν αὐτὴν δι᾽ αὐθορμήτων διεργασιῶν καὶ ἑπομένως διατεταγμέναι κατὰ αὔξουσαν τάξιν ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς ἐντροπίας τοῦ συνθέτου συστήματος, ἐκ τοῦ ὁποίου προέκυψαν.

Ὡς συμπέρασμα τῶν προαναφερθέντων πειραμάτων προκύπτει ὅτι, ἐὰν εἰς σύνθετον ἀπομεμονωμένον σύστημα τροποποιηθῇ ἡ ἰδιότης ἐσωτερικοῦ διαχωρίσματος, οὕτως ὥστε νὰ ἐπιτραπῇ ἡ ἀνακατανομὴ μιᾶς ἐκτατικῆς ἰδιότητος (εἰς τὴν ὡς ἄνω ἐξετασθεῖσαν περίπτωσιν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας) μεταξὺ τῶν ἁπλῶν συστημάτων ἐκ τῶν ὁποίων τοῦτο ἀποτελεῖται, τὸ σύστημα φέρεται εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὴν μεγίστην τιμὴν τῆς ἐντροπίας ἐν συγκρίσει πρὸς ὅλας τὰς δυνατὰς καταστάσεις τοῦ συνθέτου ἀπομεμονωμένου συστήματος, τὰς φυσικῶς μὴ ἐπιτρεπομένας, δυναμένας ὅμως νὰ πραγματοποιηθοῦν *μόνον* κατὰ τὸν ἐκτεθέντα τρόπον διὰ τῆς παρουσίας τοῦ καταλλήλου διαχωρίσματος.

Τὰ ἀποτελέσματα δύνανται νὰ διερευνηθοῦν πληρέστερον, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων τῶν συστημάτων α καὶ β, ὡς ἀκολούθως: ἔστωσαν αἱ θεμελιώδεις ἐξισώσεις τῶν α καὶ β, $S^\alpha = S^\alpha(U^\alpha, V^\alpha)$ καὶ $S^\beta = S^\beta(U^\beta, V^\beta)$. Ἡ θεμελιώδης ἐξίσωσις τοῦ συνθέτου συστήματος, λαμβανομένης ὑπ᾽ ὄψιν τῆς προσθετικότητος τῆς ἐντροπίας, εἶναι:

$$S = S^\alpha + S^\beta = S^\alpha(U^\alpha, V^\alpha) + S^\beta(U^\beta, V^\beta) \qquad (6\ 1.11)$$

Δοθέντος ὅτι $U^\alpha + U^\beta =$ σταθ., $V^\alpha + V^\beta =$ σταθ. (συνθῆκαι ἀπομονώσεως), ἀλλὰ καὶ $V^\alpha =$ σταθ., $V^\beta =$ σταθ., λόγῳ τῆς σταθερότητος τοῦ διαχωρίσματος, ἡ ἐξίσωσις (11) γράφεται:

$$S = S(U^\alpha) \tag{6.1.12}$$

Ἡ μορφὴ τῆς ἐξισώσεως ταύτης πρέπει νὰ εἶναι τοιαύτη, ὥστε ἡ θέσις ἰσορροπίας τοῦ συνθέτου συστήματος, μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν τοῦ διαχωρίσματος τοῦ ὁδηγοῦντος εἰς τὴν ἀνακατανομὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, νὰ ἀντιστοιχῇ εἰς ἐκείνην τὴν τιμὴν U^α, ἡ ὁποία μεγιστοποιεῖ τὴν τιμὴν τῆς συναρτήσεως S, δηλαδὴ μεγιστοποιεῖ τὴν ἐντροπίαν τοῦ συνθέτου συστήματος.

Ἐάν, παραλλήλως πρὸς τὴν ἀνακατανομὴν τῆς ἐκτατικῆς ἰδιότητος τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, ἐλάμβανε χώραν καὶ ἀνακατανομὴ τοῦ ὄγκου ἢ καὶ γενικώτερον οἱασδήποτε ἑτέρας ἐκτατικῆς ἀνεξαρτήτου μεταβλητῆς τῶν ὁμοιογενῶν συστημάτων τῶν ἀποτελούντων τὸ σύνθετον σύστημα, δι' ἀντιστοίχου τροποποιήσεως τῶν διαχωρισμάτων (εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὄγκου θὰ ἐτροποποιοῦντο ταῦτα πρὸς κινητά), ἡ ἐξίσωσις τοῦ συνθέτου συστήματος θὰ ἐγράφετο :

$$S = \sum_{\alpha}^{p} S^\gamma (U^\gamma, x_1^\gamma, \ldots, x_{n-1}^\gamma) \tag{6.1.13}$$

τοῦ ἀθροίσματος λαμβανομένου ἐφ' ὅλων τῶν ὁμοιογενῶν συστημάτων α, . . . , p τοῦ συνθέτου συστήματος. Ἡ ἀπομόνωσις τοῦ συνθέτου συστήματος ἐπιβάλλει τὰς ἀκολούθους συνθήκας :

$$U = \sum_{\alpha}^{p} U^\gamma = \text{σταθ.} \quad x_i = \sum_{\alpha}^{p} x_i^\gamma = \text{σταθ.} \quad (i=1, \ldots, n-1) \tag{6.1.14}$$

τῶν ἀθροισμάτων λαμβανομένων ἐφ' ὅλων τῶν ὁμοιογενῶν περιοχῶν τοῦ συνθέτου συστήματος. Πρόσθετοι συνθῆκαι δυνατὸν νὰ ἔχουν ἐπιβληθῆ, λόγῳ μερικῆς μόνον τροποποιήσεως τῶν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ περιγραφέντος πειράματος, ὅπου αἱ πρόσθετοι συνθῆκαι ἦσαν $V^\alpha = \text{σταθ.}$, $V^\beta = \text{σταθ.}$

Ἐὰν ἐκ τοῦ συνόλου τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, τῶν ὑπεισερχομένων εἰς τὴν ἐξίσωσιν (13), ἀφαιρεθῇ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐξισώσεων ὁ ἐκφράζων τὰς ἐπιβεβλημένας συνθήκας, ὁ προκύπτων ἀριθμὸς f παριστᾶ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν ἢ ἐσωτερικῶν παραμέτρων τοῦ συνθέτου συστήματος. Οὕτω, συμβολίζοντες τὰς τελευταίας ταύτας διὰ $\Psi_1, \ldots, \Psi_f$, δυνάμεθα ἀντὶ τῆς (13) νὰ γράψωμεν :

$$S = S(\Psi_1, \Psi_2, \ldots, \Psi_f) \tag{6.1.15}$$

Διὰ τῆς συναρτήσεως ταύτης ἡ θέσις ἰσορροπίας καθορίζεται ὡς ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τιμὰς τῶν μεταβλητῶν $\Psi_1, \ldots, \Psi_f$, διὰ τὰς ὁποίας ἡ τιμὴ τῆς S καθίσταται μεγίστη. Αἱ καταστάσεις αἱ ἀντιστοιχοῦσαι εἰς τυχούσας τιμὰς τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν Ψ, ἀποτελοῦν τὰς δυνατὰς καταστάσεις συγκρίσεως εἰς τὸ πρόβλημα μεγιστοποιήσεως τῆς ἐντροπίας.

Οὕτως ἡ — ἀσθενεστέρα μᾶλλον — ἀρχὴ αὐξήσεως τῆς ἐντροπίας εἰς ἀδιαβατικὰς μὴ ἀντιστρεπτὰς διεργασίας ὁδηγεῖ εἰς τὴν ἀκόλουθον ἰσχυροτέραν ἀρχήν :

Ἀρχὴ ἐντροπικοῦ μεγίστου. *Ἀπομεμονωμένον σύνθετον σύστημα τείνει, μετὰ* ***τροποποίησιν*** *ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων, πρὸς κατάστασιν ἰσορροπίας, καθοριζομένην ἀπὸ ἐκείνας τὰς τιμὰς τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν αὐτοῦ, τὰς προκυπτούσας ὡς λύσεις ἑνὸς προβλήματος μεγίστου τῆς ἐξισώσεως (15). Αἱ ἐλεύθεραι μεταβληταὶ περιγράφουν δυνατὰς καταστάσεις, ἐπιτυγχανομένας μόνον παρουσίᾳ διαχωρισμάτων.*

Ἑπομένως εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας ἰσχύει :

$$dS = 0 \quad (S = \text{μέγιστον}) \tag{6.1.16}$$

ὑπὸ ἐπιβεβλημένας συνθήκας :

$$dU = \sum_{\alpha}^{p} dU^{\gamma} = 0, \quad dx_i = \sum_{\alpha}^{p} dx_i^{\gamma} = 0 \quad (i = 1, \ldots, n-1) \tag{6.1.17}$$

αἱ ὁποῖαι εἶναι ἰσοδύναμοι τῶν συνθηκῶν (6.1.14).

§ 6.2. Ἀρχὴ ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου

Εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον τὸ πρόβλημα τῆς ἰσορροπίας διηρευνήθη εἰς ἐντροπικὴν ἀπεικόνισιν, δηλαδὴ διὰ χρησιμοποιήσεως τῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως (5.2.2). Εἶναι δυνατὸν τὸ αὐτὸ πρόβλημα νὰ διερευνηθῇ εἰς ἐνεργειακὴν ἀπεικόνισιν, διὰ χρησιμοποιήσεως τῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως (5.1.3), δηλαδὴ τῆς ἐξισώσεως :

$$U = U(S, x_1, \ldots, x_{n-1}) \tag{6.2.1}$$

Διὰ σύνθετον σύστημα, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς προσθετικότητος τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, ἡ ἐξίσωσις (1) γράφεται :

$$U = \sum_{\alpha}^{p} U^{\gamma} (S^{\gamma}, x_1^{\gamma}, \ldots, x_{n-1}^{\gamma}) \tag{6.2.2}$$

τοῦ ἀθροίσματος λαμβανομένου ἐφ' ὅλων τῶν ὁμοιογενῶν τμημάτων τοῦ συνθέτου συστήματος.

Ἀντὶ τῶν συνθηκῶν πλήρους ἀπομονώσεως τοῦ συνθέτου συστήματος (ἐξισώσεις 6.1.14) θεωρήσωμεν ὡς ἐπιβεβλημένας συνθήκας τὰς ἐκφραζομένας διὰ τῶν ἐξισώσεων :

$$S = \sum_{\alpha}^{p} S^{\gamma} = \sigma\tau\alpha\vartheta., \quad x_i = \sum_{\alpha}^{p} x_i^{\gamma} = \sigma\tau\alpha\vartheta. \quad (i = 1, \ldots, n-1) \qquad (6.2.3)$$

Πρόσθετοι συνθῆκαι δυνατὸν νὰ ἐπιβληθοῦν λόγῳ μερικῆς μόνον τροποποιήσεως τῶν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων. Οὕτως ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῆς ἐξισώσεως (2) καὶ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἐξισώσεων, τῶν ἐκφραζουσῶν τὰς ἐπιβεβλημένας συνθήκας, προκύπτει ὁ ἀριθμὸς f τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν Ψ_i τοῦ συνθέτου συστήματος. Ἑπομένως, ἀντὶ τῆς ἐξισώσεως (6.1.15), δυνάμεθα νὰ γράψωμεν εἰς ἐνεργειακὴν ἀπεικόνισιν τὴν ἐξίσωσιν:

$$U = U(\Psi_1, \ldots, \Psi_f) \qquad (6.2.4)$$

Θὰ δείξωμεν ὅτι ἐκ τῆς τελευταίας συναρτήσεως ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας καθορίζεται ὡς ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὰς τιμὰς ἐκείνας τῶν μεταβλητῶν $\Psi_1, \ldots, \Psi_f$, αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς ἐλάχιστον τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τοῦ συνθέτου συστήματος καὶ ἑπομένως ὅτι ἰσχύει ἡ ἀκόλουθος ἀρχή:

Ἀρχὴ ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου. *Σύνθετον σύστημα ὑπὸ σταθερὰς τιμὰς ἐντροπίας καὶ παραμορφωτικῶν συντεταγμένων (συνθῆκαι ἐξισώσεων (3)), τείνει, μετὰ τροποποίησιν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων, πρὸς κατάστασιν ἰσορροπίας, καθοριζομένην ἀπὸ ἐκείνας τὰς τιμὰς τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν αὐτοῦ, τὰς προκυπτούσας ὡς λύσεις ἑνὸς προβλήματος ἐλαχίστου τῆς ἐξισώσεως (4). Αἱ ἐλεύθεραι μεταβληταὶ περιγράφουν δυνατὰς καταστάσεις ἐπιτυγχανομένας μόνον παρουσίᾳ διαχωρισμάτων.*

Ἡ ἰσχὺς τῆς ὡς ἄνω προτάσεως θὰ δειχθῇ ἐκ τῆς ἰσοδυναμίας πρὸς τὴν ἀρχὴν τοῦ ἐντροπικοῦ μεγίστου.

Ἔστω κατάστασις ἰσορροπίας προκύψασα ἐκ συνθέτου ἀπομεμονωμένου συστήματος δι' ἀφαιρέσεως τῶν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων. Διὰ τὴν κατάστασιν ταύτην ὑπὸ τὰς ἐπιβεβλημένας συνθήκας τῶν ἐξισώσεων (6.1.17) ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις (6.1.16), ἤτοι:

$$dS = 0 \quad (S = \mu\acute{\varepsilon}\gamma\iota\sigma\tau o\nu) \qquad (6.2.5)$$

Θὰ δείξωμεν ὅτι διὰ τὴν αὐτὴν ὡς ἄνω κατάστασιν ἰσορροπίας ἰσχύει:

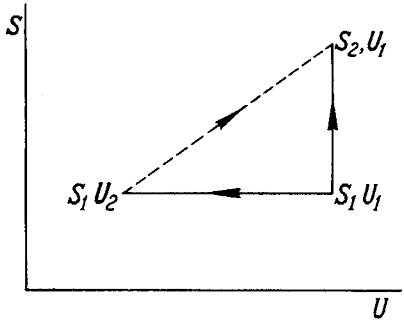
$$dU = 0 \quad (U = \grave{\varepsilon}\lambda\acute{\alpha}\chi\iota\sigma\tau o\nu) \qquad (6.2.6)$$

μὲ ἐπιβεβλημένας ὅμως συνθήκας τάς:

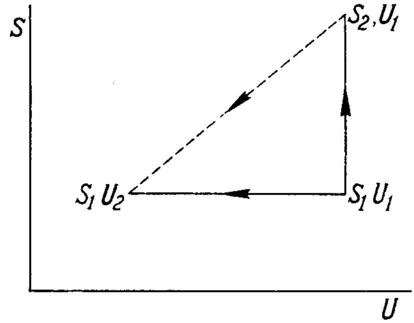
$$dS = \sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} = 0, \quad dx_i = \sum_{\alpha}^{p} dx_i^{\gamma} = 0, \quad (i = 1, \ldots, n-1) \qquad (6.2.7)$$

δηλαδὴ σταθερότητος τῆς ἐντροπίας καὶ τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων τοῦ συνθέτου συστήματος.

Ἔστω εἰς διάγραμμα S, U κατάστασις περιγραφομένη ἀπὸ τιμὰς S_1, U_1 (σχ. 1 α). Αἱ παραμορφωτικαὶ συντεταγμέναι δὲν ἀναφέρονται, δεδομένου ὅτι αὗται, εἰς ὅλας τὰς σημειουμένας διεργασίας, παραμένουν σταθεραὶ (δευτέρα ἐξίσωσις τῶν (7)).



α



β

Σχῆμα 6.2.1. Διαγράμματα πρὸς ἀπόδειξιν τῆς ἰσοδυναμίας τῶν ἀρχῶν ἐντροπικοῦ μεγίστου καὶ ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου.

Ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ κατάστασις αὕτη ἱκανοποιεῖ τὴν ἀρχὴν ἐντροπικοῦ μεγίστου, ἀντιστοιχεῖ ἑπομένως εἰς τὴν μεγίστην δυνατὴν τιμὴν ἐντροπίας μεταξὺ τῶν ἰσοενεργειακῶν, δὲν ἱκανοποιεῖ ὅμως τὴν ἀρχὴν τοῦ ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει θὰ ὑπάρχῃ ἑτέρα κατάστασις, ἔστω ἡ S_1, U_2, μὲ μικροτέραν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν, κειμένη ἐπὶ τῆς διὰ τῆς καταστάσεως S_1, U_1 διερχομένης ἰσοεντροπικῆς. Εἶναι δυνατὸν νὰ ἀχθῇ τὸ σύστημα εἰς τὴν κατάστασιν ταύτην διὰ περαιτέρω ἀφαιρέσεως ἐνεργείας ἰσοεντροπικῶς. Ἐκ ταύτης, διὰ προσθήκης ποσοῦ θερμότητος ἴσου πρὸς τὴν ἀφαιρεθεῖσαν ἐνέργειαν, τὸ σύστημα δύναται νὰ ἀχθῇ καὶ πάλιν ἐπὶ τῆς ἰσοενεργειακῆς U_1. Ἡ προσφορὰ ὅμως θερμότητος ηὔξησε τὴν ἐντροπίαν τοῦ συστήματος καὶ ἑπομένως ἡ νέα κατάστασις εἶναι ἡ S_2, U_1. Οὕτω διὰ τῶν ὡς ἄνω διεργασιῶν τὸ σύστημα ἤχθη εἰς κατάστασιν ἰσοενεργειακὴν πρὸς τὴν ἀρχικήν, μεγαλυτέρας ὅμως ἐντροπίας. Ἑπομένως ἐκ τῆς παραδοχῆς ὅτι ἡ ἀρχικὴ κατάστασις S_1, U_1 δὲν ἀνταπεκρίνετο εἰς ἐνεργειακὸν ἐλάχιστον, ἤχθημεν εἰς παραβίασιν τῆς ἀρχῆς τοῦ ἐντροπικοῦ μεγίστου. Ἀντιστρόφως θεωρήσωμεν, εἰς τὸ σχῆμα (1 β), τὴν αὐτὴν κατάστασιν, ἱκανοποιοῦσαν τὴν ἀρχὴν ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου, παραβιάζουσαν ὅμως τὴν ἀρχὴν ἐντροπικοῦ μεγίστου. Ἂς δεχθῶμεν δηλαδὴ ὅτι ἐπὶ τῆς ἰσοενεργειακῆς U_1 ὑπάρχει κατάστασις μεγαλυτέρας ἐντροπίας, ἡ S_2, U_1. Δύναται ἑπομένως τὸ σύστημα, διὰ περαιτέρω αὐξήσεως τῆς ἐντροπίας ἰσοενεργειακῶς, νὰ ἀχθῇ εἰς τὴν κατάστασιν ταύτην. Ἐντεῦθεν τὸ σύστημα, δι' ἀφαιρέσεως θερμότητος καὶ ἑπομένως μειώσεως τῆς ἐντροπίας, φέρεται καὶ πάλιν ἐπὶ τῆς ἰσοεντροπικῆς S_1. Ἡ ἀφαίρεσις ὅμως θερμότητος συνεπάγεται μείωσιν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Ἑπομένως ἡ νέα κατάστασις S_1, U_2 δὲν θὰ κεῖται ἐπὶ τῆς ἰσοενεργειακῆς U_1, ἀντιστοιχούσης ἐκ παραδοχῆς εἰς ἐνεργειακὸν ἐλάχιστον, ἀλλὰ ἐπὶ τῆς ἰσοενεργειακῆς U_2, μικροτέρας ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ὑπόθεσις ὅτι ἡ ἀρχὴ τοῦ ἐντροπικοῦ μεγίστου δὲν ἰσχύει, ὁδηγεῖ εἰς παραβίασιν τῆς ἀρχῆς τοῦ ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου. Οὕτως ἐδείχθη ἡ ἰσοδυναμία τῶν δύο ἀρχῶν.

§ 6.3. Ἀρχαὶ ἐλαχίστου εἰς τὰς θεμελιώδεις συναρτήσεις H, F καὶ G

Ὡς ἐδείχθη εἰς τὴν παράγραφον (5.3) αἱ συναρτήσεις H, F καὶ G ἀναφερόμεναι εἰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς (S,P), (V,T) καὶ (P,T) ἀντιστοίχως, εἶναι θεμελιώδεις, ὡς προερχόμεναι ἐκ τῆς θεμελιώδους συναρτήσεως U (S,V) διὰ μετασχηματισμοῦ Legendre. Εἰς τὴν παράγραφον ταύτην θὰ θεωρήσωμεν τὰς τυχὸν ὑπαρχούσας παραμορφωτικὰς συντεταγμένας, πλὴν τοῦ ὄγκου, σταθερὰς καὶ ἑπομένως δὲν θὰ σημειοῦμεν ταύτας εἰς τὰς ἀντιστοίχους ἐξισώσεις Θὰ δείξωμεν ὅτι αἱ θεμελιώδεις αὗται συναρτήσεις; ἀναφερόμεναι εἰς σύνθετον σύστημα, χαρακτηρίζουν τὴν θέσιν ἰσορροπίας ὡς θέσιν ἐλαχίστου.

Ἀρχὴ ἐλαχίστου συναρτήσεως H(S, P). Ἔστω σύνθετον σύστημα περιβαλλόμενον ἀπὸ ἀδιαβατικὰ τοιχώματα κινητὰ καὶ εὑρισκόμενον εἰς περιβάλλον R, τὸ ὁποῖον ἀσκεῖ ἐπὶ τοῦ συστήματος τούτου σταθερὰν καὶ ὁμοιόμορφον πίεσιν P_R. Τὸ περιβάλλον R θεωρεῖται ὡς σύστημα ἀπείρου ὄγκου, οὕτως ὥστε τυχὸν ἀνακατανομὴ τοῦ ὄγκου μεταξὺ τούτου καὶ τοῦ συνθέτου συστήματος δὲν μεταβάλλει αἰσθητῶς τὴν πίεσιν P_R. Πρὸς τούτοις τὰ τοιχώματα τοῦ περιβάλλοντος R θεωροῦνται ἀδιαβατικὰ καὶ ἀμετακίνητα. Οὕτω τὸ σύνθετον σύστημα Σ καὶ τὸ περιβάλλον R ἀποτελοῦν σύστημα $\Sigma + R$, εὑρισκόμενον ἐν τῷ συνόλῳ του ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον. Θεωρήσωμεν ὅτι ἀφαιρεῖται ἐσωτερικὸν διαχώρισμα τοῦ συνθέτου συστήματος Σ, λαμβάνει δὲ χώραν **αὐθόρμητος διεργασία, τηρουμένης τῆς ἐντροπίας καὶ τῆς πιέσεως τοῦ συστήματος Σ σταθερᾶς.**

Οὕτως αἱ ἐπιβαλλόμεναι ἐπὶ τοῦ $\Sigma + R$ συνθῆκαι εἶναι:

$$dS = dS_\Sigma + dS_R = dS_\Sigma = 0, \quad dV = dV_\Sigma + dV_R = 0 \tag{6.3.1}$$

($dS_R = 0$, δεδομένου ὅτι τὸ σύστημα R εἶναι καθαρῶς μηχανικόν).

Βάσει τῆς ἀρχῆς ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου ἡ θέσις, εἰς τὴν ὁποίαν θὰ ὁδηγηθῇ τὸ σύστημα $\Sigma + R$, χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν:

$$dU = d(U_\Sigma + U_R) = 0 \qquad (U = \text{ἐλάχιστον}) \tag{6.3.2}$$

Κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην τὸ περιβάλλον R (ἀποθήκη ὄγκου) μεταβάλλει τὴν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν αὐτοῦ μόνον λόγῳ ἔργου dw_R ἐκτελεσθέντος ἐπὶ τούτου (τὰ κινητὰ τοιχώματα μεταξὺ συστήματος καὶ περιβάλλοντος εἶναι ἀδιαβατικά). Οὕτως ἔχομεν:

$$dU_R = -P_R\, dV_R \tag{6.3.3}$$

Λόγῳ ὅμως τῆς δευτέρας τῶν ἐξισώσεων (1) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$dU_R = P_R\, dV_\Sigma \tag{6.3.4}$$

Εἰσάγοντες τὴν (4) εἰς τὴν (2) λαμβάνομεν:

$$dU = dU_\Sigma + P_R\, dV_\Sigma = 0 \tag{6.3.5}$$

Ἐπειδὴ ὅμως $P = P_\Sigma = P_R =$ σταθ., ἡ (5) γράφεται:

$$dU = dU_\Sigma + d(P_\Sigma V_\Sigma) = d(U_\Sigma + P_\Sigma V_\Sigma) = 0 \tag{6.3.6}$$

Ἀλλὰ $U_\Sigma + P_\Sigma V_\Sigma = H_\Sigma$ καὶ ἑπομένως:

$$dU = dH_\Sigma = 0 \quad (H_\Sigma = \text{ἐλάχιστον, λόγῳ τῆς (2)}) \tag{6.3.7}$$

Δυνάμεθα ἑπομένως νὰ διατυπώσωμεν τὴν ἀκόλουθον ἀρχήν:

Ἀρχὴ ἐλαχίστου ἐνθαλπίας. Σύνθετον σύστημα εὑρισκόμενον ὑπὸ σταθερὰν ***πίεσιν*** *καὶ ἐντροπίαν φέρεται, μετὰ* ***τροποποίησιν ἐσωτερικῶν*** *διαχωρισμάτων, εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας, χαρακτηριζομένην ἀπὸ ἐκείνας τὰς τιμὰς τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν, αἱ ὁποῖαι ἐλαχιστοποιοῦν τὴν τιμὴν τῆς συναρτήσεως τῆς ἐνθαλπίας αὐτοῦ.*

Ἀρχὴ ἐλαχίστου συναρτήσεως F(V, T). Τὸ σύνθετον σύστημα Σ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, περιβαλλόμενον ὑπὸ σταθερῶν διαθερμικῶν τοιχωμάτων, εὑρίσκεται ἐντὸς ἀποθήκης θερμότητος R θερμοκρασίας T_R. Δεδομένου ὅτι ἡ ἀποθήκη θερμότητος περιβάλλεται ἐπίσης ἀπὸ ἀμετακίνητα τοιχώματα, ἔχομεν ὡς ἐπιβεβλημένας συνθήκας διὰ τὸ σύστημα $\Sigma + R$ τὰς ἐξισώσεις:

$$dS = dS_\Sigma + dS_R = 0, \quad dV = 0 \ (dV_\Sigma = 0,\ dV_R = 0) \tag{6.3.8}$$

Ἐφαρμόζοντες τὴν ἀρχὴν ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν τῆς καταστάσεως ἰσορροπίας, μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων εἰς τὸ σύνθετον σύστημα $\Sigma + R$, ἔχομεν:

$$dU = dU_\Sigma + dU_R = 0 \quad (U = \text{ἐλάχιστον}) \tag{6.3.9}$$

Ἀλλὰ

$$dU_R = dq_R = T_R\, dS_R \tag{6.3.10}$$

δεδομένου ὅτι ἐξ ὁρισμοῦ ἡ ἀποθήκη θερμότητος δύναται μόνον θερμότητα νὰ ἀνταλλάξῃ καὶ μάλιστα ἀντιστρεπτῶς.

Ἐκ τῆς συνθήκης (8) ἔχομεν $dS_R = -dS_\Sigma$ καὶ οὕτως ἡ (9) γράφεται:

$$dU = dU_\Sigma - T_R\, dS_\Sigma = 0 \tag{6.3.11}$$

καὶ ἐπειδὴ $T_R = T_\Sigma =$ σταθ., ἡ (11) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$dU = dU_\Sigma - d(T_\Sigma S_\Sigma) = d(U_\Sigma - T_\Sigma S_\Sigma) \tag{6.3.12}$$

Ἀλλὰ $\quad U_\Sigma - T_\Sigma S_\Sigma = F_\Sigma \quad$ καὶ ἑπομένως ἔχομεν:

$$dU = dF_\Sigma = 0 \qquad (F_\Sigma = \text{ἐλάχιστον, λόγῳ τῆς (9)}) \tag{6.3.13}$$

Οὕτω διατυποῦται ἡ ἀκόλουθος ἀρχή:

Ἀρχὴ ἐλαχίστου ἐλευθέρας ἐνεργείας. Σύνθετον σύστημα εὑρισκόμενον ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον καὶ θερμοκρασίαν φέρεται, μετὰ τροποποίησιν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων, εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας, χαρακτηριζομένην ἀπὸ ἐκείνας τὰς τιμὰς ἐλευθέρων μεταβλητῶν, αἱ ὁποῖαι ἐλαχιστοποιοῦν τὴν τιμὴν τῆς συναρτήσεως τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας αὐτοῦ.

Ἀρχὴ ἐλαχίστου συναρτήσεως G(P,T). Ἡ τελευταία αὕτη περίπτωσις ἀποτελεῖ συνδυασμὸν τῶν δύο προηγουμένων. Τὸ σύνθετον σύστημα Σ περιβάλλεται ἀπὸ κινητὰ καὶ διαθερμικὰ τοιχώματα, εὑρίσκεται δὲ ἐν ἐπαφῇ πρὸς ἀποθήκην ὄγκου R_1 καὶ ἀποθήκην θερμότητος R_2, αἱ ὁποῖαι ἐξασφαλίζουν εἰς αὐτὸ σταθερότητα πιέσεως P_{R_1} καὶ θερμοκρασίας T_{R_2}.

Αἱ ἐπιβεβλημέναι συνθῆκαι εἰς τὸ σύστημα $\Sigma + R_1 + R_2$ εἶναι:

$$dS = dS_\Sigma + dS_{R_2} = 0 \quad (dS_{R_1} = 0,\ R_1 \text{ μηχανικὸν σύστημα}) \tag{6.3.14}$$

$$dV = dV_\Sigma + dV_{R_1} = 0, \quad dV_{R_2} = 0 \tag{6.3.15}$$

Ἐκ τῆς ἀρχῆς ἐνεργειακοῦ ἐλαχίστου διὰ τὸ σύστημα $\Sigma + R_1 + R_2$ ἔχομεν:

$$dU = dU_\Sigma + dU_{R_1} + dU_{R_2} = 0 \qquad (U = \text{ἐλάχιστον}) \tag{6.3.16}$$

Ἀλλὰ ἐκ τῶν (3) καὶ (10) ἔχομεν:

$$dU_{R_1} = -P_{R_1} dV_{R_1} \quad \text{καὶ} \quad dU_{R_2} = T_{R_2} dS_{R_2}.$$

Δεδομένου δὲ ὅτι $P_{R_1} = P_\Sigma$ καὶ $T_{R_2} = T_\Sigma$, αἱ τελευταῖαι ἐξισώσεις γράφονται:

$$dU_{R_1} = -P_\Sigma dV_{R_1}, \quad dU_{R_2} = T_\Sigma dS_{R_2} \tag{6.3.17}$$

Εἰσαγωγὴ τῶν (17) εἰς τὴν (16), λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν (14) καὶ (15), δίδει:

$$dU = dU_\Sigma + P_\Sigma dV_\Sigma - T_\Sigma dS_\Sigma = 0 \tag{6.3.18}$$

Ἡ σταθερότης τῶν P_Σ καὶ T_Σ ἐπιτρέπει νὰ γράψωμεν τὴν (18) ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$dU = dU_\Sigma + d(P_\Sigma V_\Sigma) - d(T_\Sigma S_\Sigma) = d(U_\Sigma + P_\Sigma V_\Sigma - T_\Sigma S_\Sigma) = 0 \tag{6.3.19}$$

Ἀλλὰ $U_\Sigma + P_\Sigma V_\Sigma - T_\Sigma S_\Sigma = G_\Sigma$ καὶ ἑπομένως:

$$dU = dG_\Sigma = 0 \quad (G_\Sigma = \text{ἐλάχιστον, λόγῳ τῆς (16)}) \tag{6.3.20}$$

Δυνάμεθα ἑπομένως νὰ διατυπώσωμεν τὴν ἀρχήν:

Ἀρχὴ ἐλαχίστου ἐλευθέρας ἐνθαλπίας. Σύνθετον σύστημα εὑρισκόμενον ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν φέρεται, μετὰ τροποποίησιν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων, εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας, χαρακτηριζομένην ἀπὸ ἐκείνας τὰς τιμὰς ἐλευθέρων μεταβλητῶν, αἱ ὁποῖαι ἐλαχιστοποιοῦν τὴν τιμὴν τῆς συναρτήσεως τῆς ἐλευθέρας ἐνθαλπίας αὐτοῦ.

Ὡς προκύπτει ἐκ τῶν ἐξισώσεων (7), (13) καὶ (20), ἡ ἐλαχιστοποίησις τῶν συναρτήσεων H, F καὶ G ἀποτελεῖ ἁπλῶς μίαν ἄλλην ἔκφρασιν τῆς ἐλαχιστοποιήσεως τῆς συναρτήσεως U, ἀναφερομένης ὅμως εἰς τὸ σύστημα τὸ περιλαμβάνον τὸ σύνθετον σύστημα καὶ τὰς ἀντιστοίχους ἀποθήκας. Μὲ ἄλλας λέξεις, ἡ μεταβολὴ εἰς τὰς συναρτήσεις H, F καὶ G τοῦ συνθέτου συστήματος ἰσοῦται μὲ τὴν μεταβολὴν εἰς τὴν συνάρτησιν U τοῦ συνθέτου συστήματος ὁμοῦ μετὰ τῶν ἀποθηκῶν. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἡ θέσις ἰσορροπίας τοῦ ὑπερσυστήματος $\Sigma + R_1 + R_2$, ὑπὸ ἐπιβεβλημένας συνθήκας σταθερότητος τῆς ἐντροπίας καὶ τοῦ ὄγκου αὐτοῦ, δύναται νὰ ἐκφρασθῇ ὡς θέσις ἐλαχίστου τῶν συναρτήσεων H, F καὶ G, ἀναφερομένων ὅμως εἰς τὸ σύνθετον μόνον σύστημα καὶ ὑπὸ ἐπιβεβλημένας συνθήκας σταθερότητος τῶν (P, S), (V, T) καὶ (P, T) ἀντιστοίχως. Ἰδιαιτέρως πρακτικῆς σημασίας εἶναι αἱ δύο τελευταῖαι ἀρχαί, ὡς ἀναφερόμεναι εἰς τὰς μᾶλλον εὐχρήστους ἐπιβεβλημένας συνθήκας, δηλ. σταθερότητος τῶν (V, T) καὶ (P, T) ἀντιστοίχως.

Τὰς ἀκολούθους παρατηρήσεις δὲν θεωροῦμεν ὡς πλεοναζούσας:

α) Ἡ κατάστασις ἰσορροπίας ἑνὸς συστήματος χαρακτηρίζεται πλήρως ἀπὸ τὰς τιμὰς τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν αὐτοῦ. Εἶναι ἑπομένως πλεονασμὸς ἡ προσθήκη στοιχείων ἀναφερομένων εἰς τὴν φύσιν τῶν τοιχωμάτων. Οὕτω σύστημα ἀπομεμονωμένον εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας, εἰσαγόμενον εἰς θερμοστάτην θερμοκρασίας ἴσης πρὸς τὴν τιμὴν τῆς θερμοκρασίας τοῦ συστήματος, δύναται νὰ ὑποστῇ τροποποίησιν τῶν τοιχωμάτων του εἰς διαθερμικά, χωρὶς μεταβολὴν εἰς τὴν κατάστασίν του, καὶ ἀντιστρόφως. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὴν μετατροπὴν τῶν τοιχωμάτων του εἰς κινητά, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι θὰ εὑρεθῇ εἰς περιβάλλον ἀσκοῦν πίεσιν ἴσην πρὸς τὴν πίεσιν τὴν χαρακτηρίζουσαν τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας αὐτοῦ κ.ο.κ.

β) Ἡ φύσις τῶν τοιχωμάτων ἔχει βεβαίως σημασίαν καὶ πρέπει νὰ ἀναφέρεται εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ σύστημα ὑφίσταται διεργασίαν.

γ) Εἰς σύστημα εὑρισκόμενον ἐν ἰσορροπίᾳ ἰσχύουν διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν ταύτης ὅλαι αἱ διατυπωθεῖσαι ἀρχαί. Οὕτω δύναται ἡ κατάστασις ἰσορροπίας νὰ χαρακτηρισθῇ ὡς μέγιστον ἐντροπίας, θεωρουμένη ὡς ἐπιτευχθεῖσα ἰσοενεργειακῶς καὶ ἰσομετρικῶς, δηλαδὴ ὑπὸ σταθερότητα τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων, ἐκ καταστάσεως μικροτέρας ἐντροπίας. Ἐπίσης ὡς ἐπιτευχθεῖσα ἰσοεντροπικῶς (μὲ τιμὴν ἐντροπίας τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας) καὶ ἰσομετρικῶς ἀπὸ προηγουμένην κατάστασιν μεγαλυτέρας ἐνεργείας. Εἴτε ἀκόμη ἰσοχώρως καὶ ἰσοθέρμως, ἀπὸ καταστάσιν μεγαλυτέρας ἐλευθέρας ἐνεργείας, ἢ τέλος ἰσοβαρῶς καὶ ἰσοθέρμως ἀπὸ κατάστασιν μεγαλυτέρας ἐλευθέρας ἐνθαλπίας. Αἱ διάφοροι διεργασίαι, διὰ τῶν ὁποίων ἤχθη τὸ σύστημα εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας, ἀφοροῦν ἁπλῶς διαφόρους μεθόδους διὰ τῶν ὁποίων δυνατὸν νὰ ἐπετεύχθη δεδομένη κατάστασις ἰσορροπίας. Ἐκ μόνου τοῦ γεγονότος, ὅτι τὸ σύστημα εὑρίσκεται εἰς δεδομένην κατάστασιν ἰσορροπίας, δὲν ὑφίσταται τρόπος διαγνώσεως τῆς διεργασίας διὰ τῆς ὁποίας προέκυψεν αὕτη. Βεβαίως καταστάσεις ἰσορροπίας ἐπιτευχθεῖσαι ἐκ συνθέτου συστήματος κατὰ τὰς προαναφερθείσας μεθόδους γενικῶς διαφέρουν μεταξύ των.

Ἴσως αἱ ὡς ἄνω παρατηρήσεις καθίστανται σαφέστεραι ἀπὸ τὸ ἀκόλουθον γεωμετρικὸν ἀνάλογον: ὁ κύκλος δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς τὸ ἐπίπεδον γεωμετρικὸν σχῆμα μὲ τὴν μεγαλυτέραν ἐπιφάνειαν μεταξὺ ἐπιπέδων σχημάτων τῆς αὐτῆς περιμέτρου. Ἐπίσης δύναται νὰ χαρακτηρισθῇ ὡς τὸ σχῆμα μὲ τὴν μικροτέραν περίμετρον μεταξὺ ἐπιπέδων σχημάτων τῆς αὐτῆς ἐπιφανείας. Οἱ δύο ὡς ἄνω χαρακτηρισμοὶ ἀφοροῦν εἰς δύο μεθόδους κατασκευῆς τοῦ κύκλου. Ἑκάστη τῶν μεθόδων ὁδηγεῖ βεβαίως εἰς τὴν κατασκευὴν διαφόρου κύκλου. Ἐφ'ὅσον ὅμως εὑρισκόμεθα πρὸ δεδομένου κύκλου, οὐδὲν στοιχεῖον ἔχομεν πρὸς διάγνωσιν τῆς διὰ τὴν κατασκευήν του χρησιμοποιηθείσης μεθόδου. Δυνάμεθα ἑπομένως νὰ θεωρήσωμεν τὸν κύκλον εἴτε ὡς προκύψαντα ἐκ σχημάτων τῆς αὐτῆς περιμέτρου μὲ τὸν δεδομένον κύκλον, ἀλλὰ μικροτέρου ἐμβαδοῦ, δι' αὐξήσεως τοῦ ἐμβαδοῦ, μέχρις οὗ καταστῇ τοῦτο μέγιστον, εἴτε ὡς προκύψαντα ἐκ σχημάτων τοῦ αὐτοῦ πρὸς τὸν δοθέντα κύκλον ἐμβαδοῦ διὰ μειώσεως τῆς περιμέτρου μέχρι τῆς εἰς αὐτὸν ἀντιστοιχούσης τιμῆς. Κατόπιν τούτου διὰ τὸν δεδομένον κύκλον ἰσχύουν ἀμφότεροι οἱ ὡς ἄνω χαρακτηρισμοὶ (ἐλάχιστον καὶ μέγιστον).

§ 6.4. Συνθήκη θερμικῆς ἰσορροπίας

Ὡς ἀποτέλεσμα τῶν γενικῶν συνθηκῶν ἰσορροπίας (μέγιστον ἢ ἐλάχιστον τῶν ἀντιστοίχων θεμελιωδῶν συναρτήσεων εἰς σύστημα ἐν ἰσορροπίᾳ) αἱ ἐντατικαὶ μεταβληταί, αἱ προκύπτουσαι ὡς μερικαὶ παράγωγοι τῆς θεμελιώδους συναρτήσεως U ὡς πρὸς τὰς ἀντιστοίχους ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς, πρέπει νὰ ἔχουν τὴν αὐτὴν τιμὴν καθ᾽ ὅλην τὴν ἔκτασιν τοῦ συστήματος. Εἰς τὴν παράγραφον ταύτην θὰ δειχθῇ τοῦτο ὡς πρὸς τὴν ἐντατικὴν μεταβλητὴν $T = \dfrac{\partial U}{\partial S}$.

Ἔστω πρὸς τοῦτο σύνθετον ἀπομεμονωμένον σύστημα διαχωριζόμενον εἰς δύο ὁμοιογενῆ τμήματα α καὶ β διὰ σταθεροῦ, ἀδιαπεράτου καὶ ἀδιαβατικοῦ τοιχώματος. Τὸ τελευταῖον τροποποιεῖται εἰς διαθερμικὸν καὶ τὸ σύστημα ἀφίεται νὰ ἀχθῇ εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας. Ἐπιβεβλημέναι συνθῆκαι, ἐκ τῶν ἐξισώσεων (6.1.17), εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην εἶναι αἱ:

$$dU^\alpha + dU^\beta = 0,\quad dV = dV^\alpha = dV^\beta = 0 \tag{6.4.1}$$

Ἡ συνθήκη ἰσορροπίας (ἐξίσωσις 6.1.16) εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην γράφεται:

$$dS = dS^\alpha + dS^\beta = 0 \tag{6.4.2}$$

Ἡ S^α εἶναι μόνον συνάρτησις τῆς U^α καὶ ἡ S^β μόνον τῆς U^β (οἱ V^α καὶ V^β τηροῦνται σταθεροί). Ἐπομένως ἡ (6.4.2) γράφεται:

$$\frac{\partial S^\alpha}{\partial U^\alpha} dU^\alpha + \frac{\partial S^\beta}{\partial U^\beta} dU^\beta = 0 \tag{6.4.3}$$

Ἀλλὰ $\dfrac{\partial S^\alpha}{\partial U^\alpha} = \dfrac{1}{T^\alpha}$, $\dfrac{\partial S^\beta}{\partial U^\beta} = \dfrac{1}{T^\beta}$ καὶ $dU^\beta = -dU^\alpha$ (ἐκ τῆς 1). Ἐπομένως:

$$\left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta}\right) dU^\alpha = 0 \tag{6.4.4}$$

Διὰ νὰ ἰσχύῃ ἡ (4) γενικῶς, δηλαδὴ δι᾽ οἱασδήποτε τιμὰς τῆς ἀνεξαρτήτου μεταβλητῆς dU^α, πρέπει:

$$\frac{1}{T^\alpha} = \frac{1}{T^\beta} \quad \text{ἢ} \quad T^\alpha = T^\beta \tag{6.4.5}$$

Ἡ (5) ἀποτελεῖ τὴν *συνθήκην θερμικῆς ἰσορροπίας.*

Ἐὰν τὸ σύστημα δὲν εὑρίσκεται ἀκριβῶς εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας, ἐγγύτατα ὅμως ταύτης, θὰ ἰσχύῃ ἀντὶ τῆς (2) ἡ:

$$\Delta S > 0 \tag{6.4.6}$$

Ἀναπτύσσοντες τὴν ΔS εἰς σειρὰν κατὰ Taylor καὶ ἀπορρίπτοντες τοὺς ὑπολοίπους πέραν τοῦ πρώτου ὅρους ἔχομεν, ἀντὶ τῆς (4), ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν (6):

$$\Delta S \simeq \left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}}\right)\delta U^{\alpha} > 0 \tag{6.4.7}$$

Ἑπομένως ἰσχύει ὅτι:

$$\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} > 0, \quad \delta U^{\alpha} > 0 \quad \text{ἢ} \quad \frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} < 0, \quad \delta U^{\alpha} < 0.$$

Ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι $\delta U^{\alpha} > 0$, δηλαδὴ ὅτι ἐνέργεια μεταφέρεται ἐκ τοῦ β εἰς τὸ α, ἔχομεν $\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} > 0$ καὶ ἑπομένως $T^{\beta} > T^{\alpha}$. Οὕτως ἐνέργεια (θερμότης) μεταφέρεται ἐκ τῆς περιοχῆς μεγαλυτέρας θερμοκρασίας εἰς περιοχὴν μικροτέρας θερμοκρασίας.

Ἡ γενίκευσις τῆς συνθήκης θερμικῆς ἰσορροπίας (5) εἰς σύνθετον σύστημα, διαχωριζόμενον εἰς p τμήματα, δίδεται ὡς ἀκολούθως. Αἱ ἐξισώσεις (1) καὶ (2) γράφονται:

$$\sum_{\alpha}^{p} dU^{\gamma} = 0, \quad \sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} = 0 \tag{6.4.8}$$

Χρησιμοποιοῦντες τὴν μέθοδον τῶν ἀπροσδιορίστων πολλαπλασιαστῶν τοῦ Lagrange, δηλαδὴ πολλαπλασιάζοντες τὴν πρώτην τῶν ἐξισώσεων ἐπὶ τὸν παράγοντα λ καὶ ἀφαιροῦντες τὴν προκύπτουσαν ἐκ τῆς δευτέρας, ἔχομεν:

$$\sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} - \lambda \sum_{\alpha}^{p} dU^{\gamma} = 0 \tag{6.4.9}$$

Δεδομένου δὲ ὅτι $\sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} = \sum_{\alpha}^{p} \frac{\partial S^{\gamma}}{\partial U^{\gamma}} dU^{\gamma}$ ἡ (9) γράφεται:

$$\sum_{\alpha}^{p} \left(\frac{\partial S^{\gamma}}{\partial U^{\gamma}} - \lambda\right) dU^{\gamma} = 0 \tag{6.4.10}$$

Ἂν ἡ τιμὴ τοῦ λ ἐπιλεγῇ τοιαύτη, ὥστε εἷς τῶν συντελεστῶν εἰς τὴν (10) νὰ μηδενίζεται, καὶ δεδομένου ὅτι αἱ ὑπόλοιποι μεταβληταὶ εἶναι ἀνεξάρτητοι, διὰ νὰ ἰσχύῃ γενικῶς ἡ ἐξίσωσις (10) πρέπει:

$$\frac{\partial S^{\gamma}}{\partial U^{\gamma}} = \lambda \quad (\gamma = \alpha, \ldots, p) \tag{6.4.11}$$

ἢ ἄλλως:

$$\lambda = \frac{1}{T^{\alpha}} = \frac{1}{T^{\beta}} = \ldots = \frac{1}{T^{p}} = \frac{1}{T}$$

$$\text{ἢ} \qquad T^{\alpha} = T^{\beta} = \ldots = T^{p} = T \tag{6.4.12}$$

Ἡ (12) ἐκφράζει τὴν συνθήκην θερμικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν p ὁμοιογενῶν περιοχῶν συνθέτου συστήματος.

§ 6.5. Συνθήκη μηχανικῆς ἰσορροπίας

Εἰς τὸ προηγούμενον σύστημα ἐκ p ὁμοιογενῶν περιοχῶν θὰ τροποποιήσωμεν τὰ διαχωρίσματα εἰς διαθερμικὰ καὶ κινητά. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἐπιβεβλημέναι συνθῆκαι εἶναι αἱ:

$$\sum_{\alpha}^{p} dU^{\gamma} = 0, \quad \sum_{\alpha}^{p} dV^{\gamma} = 0 \tag{6.5.1}$$

συνθήκη δὲ ἰσορροπίας ἡ:

$$\sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} = 0 \tag{6.5.2}$$

Πολλαπλασιάζοντες τὴν πρώτην τῶν (1) ἐπὶ τὸν πολλαπλασιαστὴν λ_1, τὴν δὲ δευτέραν ἐπὶ τὸν λ_2 καὶ ἀφαιροῦντες τὰς προκυπτούσας ἐξισώσεις ἐκ τῆς (2) ἔχομεν:

$$\sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} - \lambda_1 \sum_{\alpha}^{p} dU^{\gamma} - \lambda_2 \sum_{\alpha}^{p} dV^{\gamma} = 0 \tag{6.5.3}$$

Ἀλλὰ δοθέντος ὅτι ἡ S^{γ} εἶναι εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν συνάρτησις δύο μεταβλητῶν, τῶν U^{γ} καὶ V^{γ}, ἡ (2) γράφεται:

$$\sum_{\alpha}^{p} \frac{\partial S^{\gamma}}{\partial U^{\gamma}} dU^{\gamma} + \sum_{\alpha}^{p} \frac{\partial S^{\gamma}}{\partial V^{\gamma}} dV^{\gamma} = 0 \tag{6.5.4}$$

καὶ ἑπομένως ἡ (3) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\sum_{\alpha}^{p} \left(\frac{\partial S^{\gamma}}{\partial U^{\gamma}} - \lambda_1 \right) dU^{\gamma} + \sum_{\alpha}^{p} \left(\frac{\partial S^{\gamma}}{\partial V^{\gamma}} - \lambda_2 \right) dV^{\gamma} = 0 \tag{6.5.5}$$

Ἂν τὰς τιμὰς τῶν λ_1 καὶ λ_2 ἐκλέξωμεν τοιαύτας, ὥστε εἰς ἕκαστον ἄθροισμα νὰ μηδενισθῇ εἷς ἐκ τῶν συντελεστῶν τῶν προσθετέων τοῦ ἀθροίσματος, καὶ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι αἱ παραμένουσαι μεταβληταὶ dU^γ καὶ dV^γ εἰς ἕκαστον ἄθροισμα εἶναι ἀνεξάρτητοι, διὰ νὰ ἰσχύῃ γενικῶς ἡ (5) πρέπει:

$$\frac{\partial S^\gamma}{\partial U^\gamma} = \lambda_1 \ (\gamma = \alpha, \ldots, p) \tag{6.5.6}$$

$$\frac{\partial S^\gamma}{\partial V^\gamma} = \lambda_2 \ (\gamma = \alpha, \ldots, p) \tag{6.5.7}$$

Ἀλλὰ $\quad \dfrac{\partial S^\gamma}{\partial U^\gamma} = \dfrac{1}{T^\gamma}, \quad \dfrac{\partial S^\gamma}{\partial V^\gamma} = \dfrac{P^\gamma}{T^\gamma}$ (ἐξισώσεις 5.2.4 - 5)

Οὕτω
$$\lambda_1 = \frac{1}{T^\alpha} = \frac{1}{T^\beta} = \ldots = \frac{1}{T^p} = \frac{1}{T} \tag{6.5.8}$$

καὶ
$$\lambda_2 = \frac{P^\alpha}{T^\alpha} = \frac{P^\beta}{T^\beta} = \ldots = \frac{P^p}{T^p} = \frac{P}{T} \tag{6.5.9}$$

ἄρα
$$P^\alpha = P^\beta = \ldots = P^p = P \tag{6.5.10}$$

Ἐκ τῆς (8) προκύπτει καὶ πάλιν ἡ συνθήκη θερμικῆς ἰσορροπίας ἐκ δὲ τῆς (9) ἡ *συνθήκη μηχανικῆς ἰσορροπίας*, δηλαδὴ τῆς ἰσότητος τῶν πιέσεων καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τοῦ συνθέτου συστήματος.

Ἴσως γεννηθῇ τὸ ἐρώτημα, διατί πρὸς ἀπόδειξιν τῆς συνθήκης μηχανικῆς ἰσορροπίας δὲν ἐχρησιμοποιήθη ἡ ἁπλουστέρα μέθοδος, ἡ ἀκολουθηθεῖσα εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς θερμικῆς ἰσορροπίας, δηλαδὴ τὰ ἐσωτερικὰ διαχωρίσματα νὰ καταστοῦν κινητά, ἀλλὰ νὰ διατηρηθοῦν ἀδιαβατικά. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην τὸ πρόβλημα μηχανικῆς ἰσορροπίας δὲν θὰ εἶχε μοναδικὴν λύσιν. Πρὸς πληρεστέραν κατανόησιν τῶν δυσκολιῶν, ἔστω κύλινδρος ἐξ ἀδιαβατικῶν τοιχωμάτων διαχωριζόμενος διὰ κινητοῦ καὶ ἀδιαβατικοῦ ἐμβόλου εἰς δύο τμήματα, εἰς ἕκαστον τῶν ὁποίων ὑπάρχουν δύο ρευστὰ (π. χ. ἀέρια). Ἀρχικῶς τὸ ἔμβολον εἶναι σταθεροποιημένον εἰς τυχοῦσαν θέσιν, αἱ δὲ πιέσεις τῶν ἑκατέρωθεν ἀερίων διάφοροι. Ὅταν τὸ ἔμβολον ἐλευθερωθῇ, θὰ κινηθῇ πρὸς τὴν πλευρὰν τοῦ ἀερίου μὲ τὴν μικροτέραν πίεσιν. Ἐὰν τὸ σύστημα ἦτο καθαρῶς μηχανικόν, ἔπρεπε νὰ ἐκτελῇ μὴ ἀποσβεννυμένην ταλάντωσιν. Δεδομένου ὅμως ὅτι δὲν πρόκειται περὶ μηχανικοῦ συστήματος, θὰ ἔχωμεν συνεχῆ ἀπόσβεσιν τῶν ταλαντώσεων, δηλαδὴ μετατροπὴν τῆς κινητικῆς ἐνεργείας τοῦ ἐμβόλου εἰς ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν κατανεμομένην μεταξὺ τῶν δύο συστημάτων. Τὸ εἶδος ὅμως τῆς ἀποσβέσεως ὡς καὶ ἡ κατανομὴ τῆς ἐνεργείας μεταξὺ τῶν δύο τμημάτων θὰ ἐξαρτηθῇ ἀπὸ τὴν σχέσιν τῶν συντελεστῶν ἰξώδους τῶν δύο συστημάτων, ὡς καὶ ἀπὸ πολλοὺς ἄλλους παράγοντας ὑδροδυναμικοῦ χαρακτῆρος. Ἑπομένως μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας ἀσφαλῶς αἱ πιέσεις ἑκατέρωθεν τοῦ ἐμβόλου θὰ ἐξισωθοῦν, ἡ θέσις ὅμως ἰσορροπίας, δηλαδὴ ἡ ἀνακατανομὴ τοῦ ὄγκου μεταξὺ τῶν συστημάτων, θὰ ἐξαρτηθῇ ἀπὸ τὴν κατανομὴν τῆς κινητικῆς ἐνεργείας μεταξὺ τῶν δύο τμημάτων, ἡ ὁποία, ὡς ἐλέχθη, δὲν καθορίζεται. Οὕτως ἡ θερμοκρασία τῶν τμημάτων θὰ αὐξηθῇ, ἀλλὰ εἰς σχέσιν μὴ καθοριζομένην. Ἐὰν ὅμως τὸ ἔμβολον εἶναι συγχρόνως καὶ διαθερμικόν, λόγῳ τῆς δυνατότητος ἀποκαταστάσεως θερμικῆς ἰσορροπίας, δηλαδὴ ἀνακατανομῆς τῆς ἐνεργείας διὰ τοῦ διαθερμικοῦ ἐμβόλου, ἡ θέσις τούτου καθορίζεται μονοσημάντως. Πάντως τὸ πρόβλημα τοῦτο ἐκφεύγει τῶν ὁρίων τῆς θερμοδυναμικῆς, ἀνῆκον εἰς τὴν περιοχὴν τῆς ὑδροδυναμικῆς.

§ 6.6. Γενικαὶ συνθῆκαι εὐσταθείας

Συνοψίζοντες τὰς γενικὰς συνθήκας ἰσορροπίας κλειστῶν συστημάτων ἔχομεν:

Ὑπὸ ἐπιβεβλημένας συνθήκας

$$dU = \sum_{\alpha}^{p} dU^{\gamma} = 0, \quad dx_i = \sum_{\alpha}^{p} dx_i^{\gamma} = 0 \quad (i = 1, \ldots, n-1):$$

$$dS = 0 \quad (S = \text{μέγιστον}) \tag{6.6.1}$$

Ὑπὸ ἐπιβεβλημένας συνθήκας

$$dS = \sum_{\alpha}^{p} dS^{\gamma} = 0, \quad dx_i = \sum_{\alpha}^{p} dx_i^{\gamma} = 0 \quad (i = 1, \ldots, n-1):$$

$$dU = 0 \quad (U = \text{ἐλάχιστον}) \tag{6.6.2}$$

Ὑπὸ ἐπιβεβλημένας συνθήκας $dS = 0$, $dP = 0$:

$$dH = 0 \quad (H = \text{ἐλάχιστον}) \tag{6.6.3}$$

Ὑπὸ ἐπιβεβλημένας συνθήκας $dV = 0$, $dT = 0$:

$$dF = 0 \quad (F = \text{ἐλάχιστον}) \tag{6.6.4}$$

Τέλος ὑπὸ ἐπιβεβλημένας συνθήκας $dT = 0$, $dP = 0$:

$$dG = 0 \quad (G = \text{ἐλάχιστον}) \tag{6.6.5}$$

Ὑποθέσωμεν ὅτι ὁμοιογενὲς σύστημα εὑρισκόμενον ἐν ἰσορροπίᾳ ὑφίσταται δυνατὴν μετακίνησιν, ἔστω ὑπὸ τὰς ἐπιβεβλημένας συνθήκας τῆς ἐξισώσεως (1), καθοριζομένην ἀπὸ τυχούσας τιμὰς τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν τοῦ συστήματος. Οὕτω τὸ σύστημα φέρεται εἰς μίαν δυνατήν, ἀλλὰ μὴ φυσικήν, κατάστασιν, πραγματοποιουμένην μόνον παρουσίᾳ τῶν ἀντιστοίχων διαχωρισμάτων. Ἡ ἀντιστοιχοῦσα μεταβολὴ εἰς τὴν ἐντροπίαν εἶναι (βλέπε II.2.5):

$$\Delta S = dS + (1/2)\, d^2S + \dots \tag{6.6.6}$$

Ἡ ὕπαρξις ἰσορροπίας ὑπὸ τὴν εὐρυτέραν ἔννοιαν χαρακτηρίζεται ὑπὸ τῆς συνθήκης:

$$dS = 0 \tag{6.6.7}$$

ἰσχυούσης δι' ὅλας τὰς ἀπειροστὰς δυνατὰς μετακινήσεις.

Αἱ καταστάσεις ἰσορροπίας διαφοροποιοῦνται περαιτέρω διὰ τῶν ἀκολούθων συνθηκῶν:

$$\Delta S \leqslant 0 \tag{6.6.8}$$

$$d^2S < 0 \tag{6.6.9}$$

$$d^2S = 0 \tag{6.6.10}$$

$$d^2S > 0 \tag{6.6.11}$$

Οὕτως ἔχομεν:

1. *Ἰσορροπία γενικῶς*. Ἡ ἐξίσωσις (7) ἰσχύει δι' ὅλας τὰς δυνατὰς ἀπειροστὰς μετακινήσεις.

2. *Εὐσταθὴς ἰσορροπία*. Αἱ ἐξισώσεις (7) καὶ (8) ἰσχύουν δι' ὅλας τὰς δυνατὰς μετακινήσεις. Ἐὰν συγχρόνως ἰσχύῃ καὶ ἡ (9) δι' ὅλας τὰς δυνατὰς μετακινήσεις, ἡ εὐσταθὴς ἰσορροπία ὀνομάζεται *κανονική*. Ἐὰν ἰσχύῃ ἡ (10) διά τινας μετακινήσεις, ἡ εὐσταθὴς ἰσορροπία ὀνομάζεται *κρίσιμος*.

3. *Μετασταθὴς ἰσορροπία*. Αἱ ἐξισώσεις (7) καὶ (9) ἰσχύουν δι' ὅλας τὰς δυνατὰς μετακινήσεις, ἡ (8) ὅμως δὲν ἰσχύει δι' ὡρισμένας, ἔστω, ἐξ αὐτῶν.

4. *Ἀσταθὴς ἰσορροπία*. Ἡ ἐξίσωσις (7) ἰσχύει δι' ὅλας τὰς μετακινήσεις, ἡ δὲ ἐξίσωσις (11) ἰσχύει διά τινας ἐξ αὐτῶν.

Μὲ ἀφετηρίαν τὴν συνθήκην (2) ἡ ἰσορροπία διαφοροποιεῖται ὡς ἀκολούθως, μὲ τὰς αὐτὰς ἐπὶ μέρους παρατηρήσεις:

1. Ἰσορροπία γενικῶς $\quad dU = 0 \qquad (6.6.12)$

2. Εὐσταθὴς ἰσορροπία $\quad dU = 0,\ \Delta U \geqslant 0 \qquad (6.6.13)$

   Διὰ $d^2U > 0$ κανονική, διὰ $d^2U = 0$ κρίσιμος

3. Μετασταθὴς ἰσορροπία $\quad dU = 0,\ d^2U > 0$ γενικῶς

   $\Delta U < 0$ διά τινας μετακινήσεις $\qquad (6.6.14)$

4. Ἀσταθὴς ἰσορροπία $\quad dU = 0$

   $d^2U < 0$ διά τινας μετακινήσεις $\qquad (6.6.15)$

Ἐκ τῶν συνθηκῶν τῶν ἐξισώσεων (3), (4) καὶ (5) ἔχομεν:

Ἰσορροπία γενικῶς: $dH = 0,\ dF = 0,\ dG = 0$ (6.6.16)

Εὐσταθὴς ἰσορροπία: $dH = 0,\ \Delta H \geqslant 0,$

Διὰ $d^2H > 0$ (κανονική), διὰ $d^2H = 0$ (κρίσιμος) (6.6.17)

$dF = 0,\ \Delta F \geqslant 0,$

Διὰ $d^2F > 0$ (κανονική), διὰ $d^2F = 0$ (κρίσιμος) (6.6.18)

$dG = 0,\ \Delta G \geqslant 0,$

Διὰ $d^2G > 0$ (κανονική), διὰ $d^2G = 0$ (κρίσιμος) (6.6.19)

Μετασταθὴς ἰσορροπία: $dH = 0,\ d^2H > 0,\ \Delta H < 0$ (6.6.20)

$dF = 0,\ d^2F > 0,\ \Delta F < 0$ (6.6.21)

$dG = 0,\ d^2G > 0,\ \Delta G < 0$ (6.6.22)

Ἀσταθὴς ἰσορροπία: $dH = 0,\ d^2H < 0$ (6.6.23)

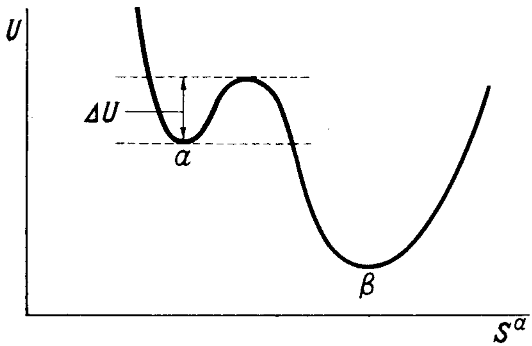
$dF = 0,\ d^2F < 0$ (6.6.24)

$dG = 0,\ d^2G < 0$ (6.6.25)

Δι' αὐθορμήτους ἢ φυσικὰς ἀπειροστὰς διεργασίας ἰσχύουν κατ' ἀναλογίαν αἱ ἀνισότητες:

$$\left.\begin{aligned} dS &> 0 \\ dU &< 0 \\ dH &< 0 \\ dF &< 0 \\ dG &< 0 \end{aligned}\right\} \qquad (6.6.26)$$

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι αἱ συνθῆκαι μεταξὺ εὐσταθοῦς καὶ μετασταθοῦς ἰσορροπίας δὲν διαφοροποιοῦνται σαφῶς. Οὕτω δι' ἀμφοτέρας ἰσχύουν αἱ ἐξισώσεις $dU = 0$, $d^2U > 0$. Διὰ τὴν εὐσταθῆ ἰσορροπίαν ἰσχύει περαιτέρω $\Delta U > 0$, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ὑποδηλοῖ ὅτι ὁσονδήποτε μεγάλη καὶ ἂν εἶναι ἡ μετακίνησις ἐκ τῆς θέσεως ἰσορροπίας, ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια αὐξάνεται. Εἰς τὴν μετασταθῆ ἰσορροπίαν τὸ τελευταῖον δὲν ἰσχύει γενικῶς. Θὰ ὑπάρξουν ἄρα δυναταὶ μετακινήσεις, μεγέθους μὴ καθοριζομένου, διὰ τὰς ὁποίας ἰσχύει $\Delta U < 0$, καὶ ἑπομένως τὸ σύστημα θὰ ἐγκαταλείψῃ τὴν προηγουμένην θέσιν ἰσορροπίας, διὰ νὰ ἀχθῇ εἰς νέαν θέσιν μικροτέρας ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Τὸ ἀπαιτούμενον πρὸς τοῦτο μέγεθος τῆς μεταβολῆς πρὸς ἔξοδον ἐκ τῆς ἀρχικῆς ἰσορροπίας, ἀποτελοῦν τὸ ὅριον μετασταθείας, δὲν ὁρίζεται. Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίστανται τὰ ἀνωτέρω διὰ τῆς γραφικῆς ἀποδόσεως τῆς συναρτήσεως $U = f(S^\alpha)$, ὅπου U παριστᾶ τὴν τιμὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας συνθέτου συστήματος διὰ διαφόρους τιμὰς τῆς ἐλευθέρας μεταβλητῆς S^α. Σύστημα εἰς τὴν κατάστασιν α θεωρεῖται ὡς εὑρισκόμενον εἰς μετασταθῆ ἰσορροπίαν. Πράγματι, ἰσχύουν αἱ συνθῆκαι $dU = 0$ καὶ $d^2U > 0$. Ἐὰν ὅμως ἡ μετακίνησις εἶναι μεγέθους τοιούτου, ὥστε ἡ αὔξησις τῆς U νὰ ὑπερβῆ τὴν σημειουμένην ἐπὶ τοῦ σχήματος ὁριακὴν τιμὴν ΔU, τὸ σύστημα ὁδηγεῖται πρὸς τὴν εὐσταθεστέραν κατάστασιν β.



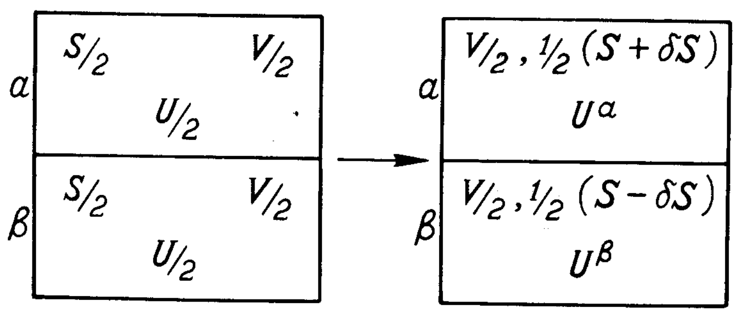
Σχῆμα 6.6.1. Σχηματικὴ παράστασις εὐσταθοῦς καὶ μετασταθοῦς καταστάσεως ἰσορροπίας.

§ 6.7. Θερμικὴ καὶ ὑδροστατικὴ εὐστάθεια

Θεωρήσωμεν κλειστὴν ὁμοιογενῆ φάσιν ρευστοῦ, εὑρισκομένην εἰς κατάστασιν εὐσταθοῦς ἢ μετασταθοῦς ἰσορροπίας καὶ χαρακτηριζομένην ἀπὸ ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς, τὴν ἐντροπίαν καὶ τὸν ὄγκον. Τοιοῦτον σύστημα ὀνομάζεται συνήθως *ὑδροστατικόν*. Δι' εὐσταθῆ (κανονικὴν) ἢ μετασταθῆ ἰσορροπίαν, συμφώνως πρὸς τὰς ἐξισώσεις (6.6.13) καὶ (6.6.14) ἰσχύουν αἱ συνθῆκαι:

$$dU = 0, \quad d^2U > 0 \tag{6.7.1}$$

Ὑποθέσωμεν τὴν φάσιν διχοτομημένην διὰ σταθεροῦ διαθερμικοῦ διαχωρί-



Σχῆμα 6.7.1. Κατάστασις ἰσορροπίας μετακινηθεῖσα πρὸς δυνατὴν κατάστασιν μὲ ἐλευθέραν μεταβλητὴν τὴν ἐντροπίαν.

σματος εἰς δύο ἴσα τμήματα α καὶ β. Ἑκάστου τμήματος ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια, ἡ ἐντροπία καὶ ὁ ὄγκος εἶναι $\frac{U}{2}$, $\frac{S}{2}$, $\frac{V}{2}$. Θεωρήσωμεν δυνατὴν μετακίνησιν ἐκ τῆς θέσεως ἰσορροπίας πρὸς κατάστασιν περιγραφομένην ἀπὸ τιμὰς μεταβλητῶν:

$$V^\alpha = V^\beta = \frac{V}{2} \quad \text{καὶ} \quad S^\alpha = \frac{1}{2}(S + \delta S), \quad S^\beta = \frac{1}{2}(S - \delta S) \quad (\text{σχ. } 1).$$

Ἡ ὁλικὴ αὔξησις τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας δίδεται διὰ τῆς ἀναλόγου πρὸς τὴν (6.6.6) ἐξισώσεως, ἤτοι:

$$\Delta U = dU + (1/2)\, d^2U + \ldots \tag{6.7.2}$$

Αἱ αὐξήσεις ΔU^α καὶ ΔU^β εἰς τὰς φάσεις α καὶ β δίδονται, δι' ἀναπτύξεως κατὰ Taylor, ὑπὸ τῶν ἐξισώσεων:

$$\Delta U^\alpha = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + \ldots\right] \tag{6.7.3}$$

$$\Delta U^\beta = \frac{1}{2}\left[-\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 - \ldots\right] \tag{6.7.4}$$

Προσθέτοντες κατὰ μέλη τὰς (3) καὶ (4) λαμβάνομεν:

$$\Delta U = \Delta U^\alpha + \Delta U^\beta = 0 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + \ldots \tag{6.7.5}$$

Συγκρίνοντες τὴν (5) μὲ τὴν (2) ἔχομεν:

$$dU = 0, \quad d^2U = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 \tag{6.7.6}$$

Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (1) ἡ (6) γράφεται:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V > 0 \tag{6.7.7}$$

Ἀλλὰ $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ (ἐξίσωσις 5.1.7) καὶ ἑπομένως:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > 0 \quad \text{ἢ} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V > 0 \quad (T > 0) \tag{6.7.8}$$

Δεδομένου ὅτι $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$ (ἐξίσωσις 5.6.22), ἔχομεν:

$$C_V > 0 \tag{6.7.9}$$

Ἡ φυσικὴ σημασία τῆς (9) εἶναι ὅτι, ὅταν ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον ἀπορροφᾶται θερμότης ὑπὸ εὐσταθοῦς ἢ μετασταθοῦς φάσεως, ἡ θερμοκρασία ταύτης αὐξάνεται. Ἡ ἐξίσωσις (9) ἀποτελεῖ τὴν μερικὴν *συνθήκην θερμικῆς εὐσταθείας ἢ μετασταθείας* μιᾶς φάσεως.

Ἡ δευτέρα ἐπὶ μέρους συνθήκη θὰ προέκυπτεν ἐὰν κατὰ τὴν ὡς ἄνω μετακίνησιν ἐκ τῆς θέσεως ἰσορροπίας μετεβάλλετο συγχρόνως καὶ ὁ ὄγκος, ἐφ' ὅσον τὸ διαχώρισμα καθίστατο συγχρόνως καὶ κινητόν. Ἡ μαθηματικὴ ὅμως ἀνάλυσις τοῦ προβλήματος θὰ ἦτο δυσχερεστέρα. Πρὸς τούτοις, ἡ μερικὴ περίπτωσις διαχωρίσματος κινητοῦ, ἀλλὰ ἀδιαβατικοῦ, συμφώνως πρὸς τὰ λεχθέντα εἰς τὸ τέλος τῆς παραγράφου (6.5), δὲν ὁδηγεῖ εἰς μονοσημάντως καθοριζομένην κατάστασιν. Διὰ τοῦτο θὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς θεμελιώδης ἐξίσωσις τοῦ συστήματος ἡ ἐξίσωσις ἐλευθέρας ἐνεργείας καὶ ἑπομένως διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν τῆς εὐσταθοῦς ἢ μετασταθοῦς ἰσορροπίας, ἐκ τῶν συνθηκῶν (6.6.18) καὶ (6.6.21), ἰσχύουν αἱ:

$$dF = 0, \quad d^2F > 0 \tag{6.7.10}$$

Ἕκαστον τμῆμα τῆς διὰ διαθερμικοῦ καὶ κινητοῦ διαχωρίσματος διχοτομηθείσης φάσεως θὰ ἔχῃ εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας τιμὰς ἐλευθέρας ἐνεργείας, ὄγκου καὶ θερμοκρασίας $\frac{F}{2}$, $\frac{V}{2}$, T, μετὰ δὲ τὴν μετακίνησιν τιμὰς F^α, $\frac{1}{2}(V + \delta V)$, T καὶ F^β, $\frac{1}{2}(V - \delta V)$, T, εἰς τὰ τμήματα α καὶ β ἀντιστοίχως. Γράφοντες ἀντὶ τῆς ἐξισώσεως (2) τήν:

$$\Delta F = dF + (1/2)\, d^2F + \dots \tag{6.7.11}$$

καὶ ἀναπτύσσοντες τὰς αὐξήσεις ΔF^α καὶ ΔF^β κατὰ Taylor, ἔχομεν διὰ τὴν ὁλικὴν αὔξησιν τῆς ΔF:

$$\Delta F = \Delta F^\alpha + \Delta F^\beta = 0 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta V)^2 + \dots \tag{6.7.12}$$

καὶ ἐκ τῆς (11):

$$d^2F = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta V)^2 \tag{6.7.13}$$

Ἡ τελευταία, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (10), δίδει:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T > 0 \tag{6.7.14}$$

Ἀλλὰ ἐκ τῆς (5.6.17) ἔχομεν $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$ καὶ ἑπομένως ἡ (14) γράφεται:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0 \quad \text{ἢ} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0 \tag{6.7.15}$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις ἀποτελεῖ τὴν *συνθήκην ὑδροστατικῆς ἢ μηχανικῆς εὐσταθείας* μιᾶς φάσεως, ἡ φυσικὴ δὲ σημασία ταύτης εἶναι ὅτι, ὅταν ἡ πίεσις ἐπὶ μιᾶς εὐσταθοῦς ἢ μετασταθοῦς φάσεως αὐξηθῇ, ὁ ὄγκος αὐτῆς ἐλαττοῦται. Ἑπομένως ὁ ἰσόθερμος συντελεστὴς συμπιεστότητος k_T εἶναι πάντοτε θετικὸς εἰς εὐσταθεῖς ἢ μετασταθεῖς φάσεις.

Οὕτως ἔχομεν:

$$k_T > 0 \quad \text{δι' εὐσταθεῖς ἢ μετασταθεῖς φάσεις} \tag{6.7.16}$$

Συνδυασμὸς τῶν ἐξισώσεων (5.7.3), (5.7.6) μετὰ τῶν (9) καὶ (16) δίδει:

$$C_P > 0 \tag{6.7.17}$$

$$k_S > 0 \tag{6.7.18}$$

$$C_P - C_V \geqslant 0 \tag{6.7.19}$$

Αἱ συνθῆκαι (17) καὶ (18) δὲν εἶναι ἀνεξάρτητοι, ἀλλὰ προκύπτουν συνεπείᾳ τῶν συνθηκῶν (9) καὶ (16).