

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ VII

ΑΝΟΙΚΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

§ 7.1. Γενίκευσις τοῦ δευτέρου νόμου. Χημικὸν δυναμικὸν

Οἱ νόμοι τῆς θερμοδυναμικῆς προέκυψαν ὡς γενικεύσεις ἐκ περιορισμένου ἀριθμοῦ παρατηρήσεων ἀναφερομένων ἐπὶ διεργασιῶν εἰς κλειστὰ συστήματα. Τὸ χημικὸν περιεχόμενον τῶν συστημάτων ἐθεωρήθη δεδομένον καὶ παρέμεινεν ἀμετάβλητον κατὰ τὰς διεργασίας εἰς τὰς ὁποίας ὑπεβάλλετο τὸ σύστημα. Οὕτω μεταβληταὶ διαφοροποιοῦσαι τὸ σύστημα, ὡς πρὸς τὸ χημικὸν περιεχόμενον τούτου, δὲν ὑπείσερχονται εἰς τὰς μέχρι τοῦδε συναρτήσεις καὶ ἐξισώσεις.

Περίπτωσις χημικῆς ἀντιδράσεως μεταξὺ μερικῶν ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ συστήματος δὲν ἀποκλείεται, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ ταχύτις αὐτῆς εἶναι μεγάλη, ὥστε νὰ ἀποκαθίσταται ἰσορροπία ἐντὸς τῶν χρονικῶν ὀρίων τοῦ πειράματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, ἂν καὶ ἡ ὅλική μᾶζα τοῦ συστήματος παραμένει σταθερά, τὸ σύστημα διαφοροποιεῖται ὡς πρὸς τὴν σύνθεσιν. Αἱ μεταβληταὶ ὅμως συνθέσεως, ἐφ' ὅσον τὸ σύστημα εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπία, δὲν εἶναι ἀνεξάρτητοι. Ἐξαρτῶνται ἐκ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ κλειστοῦ συστήματος, τῶν ἀπαραιτήτων καὶ ἂν ἀκόμη τὰ συστατικὰ τούτου ἐθεωροῦντο χημικῶς ἀδρανῆ. Οὕτω καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν χημικῆς ἀντιδράσεως, ὑπὸ τὰς ὡς ἄνω προϋποθέσεις δὲν ὑπείσερχονται ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ αἱ μεταβληταὶ συνθέσεως τοῦ χημικοῦ περιεχομένου τοῦ συστήματος. Βεβαίως τὸ πρόβλημα τοῦ χαρακτηρισμοῦ τῆς καταστάσεως τῆς χημικῆς ἰσορροπίας, δηλαδὴ τῆς ἀνευρέσεως τῶν καθοριζουσῶν ταύτην συνθηκῶν, παραμένει εἰσέτι ἀνοικτόν, εἶναι δὲ συνυφασμένον μὲ τὴν θερμοδυναμικὴν τῶν ἀνοικτῶν συστημάτων.

Ὡς ἀνοικτὴ φάσις ἢ, γενικώτερον, ἀνοικτὸν σύστημα ὠρίσθη τὸ σύστημα τὸ δυνάμενον νὰ ἀνταλλάξῃ καὶ ὕλην μὲ ἄλλας φάσεις ἢ συστήματα. Εἶναι προφανὲς ἐκ τοῦ ὀρισμοῦ των, ὅτι αἱ μέχρι τοῦδε χρησιμοποιηθεῖσαι διὰ τὸν

καθορισμὸν τῆς καταστάσεως ἑνὸς συστήματος ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ δὲν ἐπαρκοῦν. Πρέπει εἰς τὰς τελευταίας νὰ προστεθοῦν αἱ ἀναγκαῖαι καὶ ἐπαρκεῖς μεταβληταὶ διὰ τὸν καθορισμὸν τοῦ χημικοῦ περιεχομένου τοῦ συστήματος, δηλαδὴ τῆς ἐσωτερικῆς μακροσκοπικῆς δομῆς τούτου. Ἐκ τοῦ πειράματος ἀποδεικνύεται ὅτι ἕκαστη φάσις, καὶ κατ' ἐπέκτασιν ἕκαστον σύστημα, συνίσταται ἐκ πεπερασμένου ἀριθμοῦ χημικῶν εἰδῶν, ἕκαστον τῶν ὁποίων ἀνταποκρίνεται εἰς συγκεκριμένον δομικὸν τύπον. Ἐκαστον τῶν χημικῶν εἰδῶν θεωρεῖται, κατ' ἀρχήν, ὡς δυνάμενον νὰ ἀπομονωθῆ εἰς καθαρὰν κατάστασιν καὶ ἐπομένως εἶναι μακροσκοπικῶς μετρήσιμος φυσικὴ ποσότης. Ἐν θερμοδυναμικὸν σύστημα δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς προκύπτον δι' ἀναμίξεως δεδομένων μαζῶν ὄρισμένων χημικῶν εἰδῶν. Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ εἶδη τὰ ἰποτελοῦντα τὸ σύστημα εἶναι χημικῶς ἀδρανῆ, ἢ ἡ τυχὸν μεταξὺ τούτων ἀντίδρασις εἶναι βραδυτάτη, ὥστε ἡ ἐπίδρασις τῆς ἑντὸς τῶν χρονικῶν ὁρίων πειράματος νὰ εἶναι ἀμελητέα (συνθῆκη τὴν ὁποίαν πρὸς τὸ παρὸν θὰ θεωρήσωμεν ἰσχύουσαν), ἅπαντα τὰ χημικὰ εἶδη τοῦ συστήματος εἶναι ἀνεξάρτητα συστατικά τούτου. Πρὸς καθορισμὸν ἐπομένως τοῦ χημικοῦ περιεχομένου μιᾶς ἀνοικτῆς φάσεως ἐκ c ἀνεξαρτήτων συστατικῶν ἀπαιτοῦνται c ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ m_i , ὅπου m_i ἡ μάζα τοῦ συστατικοῦ i . Εἶναι ὅμως προτιμότερον, ἀντὶ τῆς μάζης, νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὸν καθορισμὸν τοῦ χημικοῦ περιεχομένου τὸ ποσὸν οὐσίας, ἢ ἀριθμητικὴ τιμὴ τοῦ ὁποίου εἶναι ὁ ἀριθμὸς γραμμομορίων n_i συνδεδόμενος μετὰ τῆς μάζης m_i διὰ τῆς σχέσεως:

$$m_i = M_i n_i \quad (7.1.1)$$

ὅπου M_i ἡ γραμμομορική μάζα τοῦ συστατικοῦ i . Οὕτω διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς καταστάσεως μιᾶς ἀνοικτῆς φάσεως ἀπαιτοῦνται, πέραν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῶν ἀπαραιτήτων διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς καταστάσεως ταύτης, θεωρουμένης τῆς φάσεως ὡς κλειστῆς, c μεταβληταὶ n_i διὰ τὸν καθορισμὸν τοῦ χημικοῦ περιεχομένου αὐτῆς, θεωρουμένης ὡς ἀνοικτῆς. Κατὰ ταῦτα διὰ μίαν ἐξηρητημένην θερμοδυναμικὴν μεταβλητὴν Z κλειστῆς φάσεως α , δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$Z = Z(x_1, \dots, x_n) \quad (7.1.2)$$

Διὰ τὴν αὐτὴν ἐξηρητημένην μεταβλητὴν τῆς αὐτῆς φάσεως, θεωρουμένης ὅμως ἀνοικτῆς, πρέπει νὰ γράψωμεν:

$$Z = Z(x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (7.1.3)$$

Αἱ μεταβληταὶ n_1, \dots, n_c εἶναι ἑκτατικά, ὡς ἐκ τῆς προσθετικότητος τῆς μάζης. Ἐπειδὴ εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ἀνοικτῶν συστημάτων ἐνδιαφέρον κυρίως παρουσιάζουν τὰ ὑδροστατικὸν χαρακτήρος τοιαῦτα (δηλαδὴ συστή-

ματα τῶν ὁποίων αἱ ἀνοικταὶ φάσεις εἶναι ρευστὰ ἢ στερεὰ ἰσότροπα εὐρισκόμενα ὑπὸ ὁμοίμορφον σταθερὰν πίεσιν), ἐκ τῶν n ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν ἐνὸς γενικευμένου συστήματος δύο μόνον εἶναι ἀπαραίτητοι, π.χ. ὁ ὄγκος καὶ ἡ θερμοκρασία εἴτε ἡ πίεσις καὶ ἡ θερμοκρασία κλπ., καὶ ἡ ἐξίσωσις (7.1.3) γράφεται :

$$Z = Z(T, V, p_1, \dots, p_c) \quad (7.1.4)$$

ἐὰν ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ ἐπιλεγοῦν, πέραν τῶν p_i , ἡ θερμοκρασία καὶ ὁ ὄγκος τῆς φάσεως.

Ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ πρώτου καὶ ἰδιαίτερος τοῦ δευτέρου νόμου εἰς ἀνοικτὰ συστήματα παρουσιάζει δυσχερείας. Ὡς πρὸς τὸν πρῶτον νόμον αἱ δυσχέρειαι περιορίζονται εἰς τὴν ἀδυναμίαν μονοσημάντου ὀρισμοῦ τῶν ποσοτήτων θερμότητος καὶ ἔργου. Ὡς ἀπορροφούμενον ποσὸν θερμότητος ὑπὸ κλειστῆς φάσεως ἢ συστήματος, κατὰ μίαν συγκεκριμένην διεργασίαν τούτου μεταξὺ δεδομένων καταστάσεων, ὠρίσθη ἡ διαφορὰ τοῦ ἐπὶ τοῦ συστήματος ἐκτελουμένου ἔργου κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην, ἀπὸ τὸ ἔργον τὸ ἐκτελούμενον κατὰ τὴν ἀδιαβατικὴν σύνδεσιν τῶν καταστάσεων τούτων. Εἰς περίπτωσιν ὅμως ἀνοικτῆς φάσεως τοιοῦτος ὀρισμὸς εἶναι προφανῶς ἀδύνατος. Ἀδιαβατικὴ διεργασία εἰς ἀνοικτὴν φάσιν εἶναι ἀδύνατος. Οὕτως ὁ πρῶτος νόμος δὲν δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν συνήθη μορφήν τῆς ἐξισώσεως (3.4.2), δηλαδὴ ὑπὸ τὴν μορφήν $\Delta U = q - w$. Ἡ μορφή αὕτη τῆς ἐξισώσεως δύναται νὰ διατηρηθῇ, ἐὰν ὀρισθῇ ἐκ νέου τὸ ἀπορροφούμενον ποσὸν θερμότητος κατὰ συγκεκριμένον, ἀλλ' αὐθαίρετον τρόπον. Ἐν τούτοις ἡ δυσχέρεια αὕτη, ἀφορῶσα μόνον εἰς διεργασίας, δὲν ὑφίσταται, ἐφ' ὅσον συγκρίνομεν καταστάσεις ἀνοικτῶν συστημάτων. Περισσότερον ἐπομένως ἐνδιαφέρον παρουσιάζει, ὡς πρὸς τὴν ἐφαρμογὴν τοῦ πρώτου νόμου, ἡ ὑπαρξίς τῆς συναρτήσεως τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας εἰς ἀνοικτὰ συστήματα. Τοῦτο θὰ δειχθῇ ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ αὔξησις τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ΔU φάσεως α , ἡ συνοδούσα τὴν αὔξησιν τοῦ χημικοῦ περιεχομένου αὐτῆς, δύναται κατ' ἀρχὴν νὰ μετρηθῇ. Πρὸς τοῦτο ἔστω φάσις α , δεδομένου χημικοῦ περιεχομένου, περιβαλλομένη ὑπὸ ἀδιαβατικῶν τοιχωμάτων καὶ εὐρισκομένη εἰς συγκεκριμένην κατάστασιν ἰσορροπίας. Ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια αὐτῆς U^α , ἐν συγκρίσει πρὸς αὐθαίρετον κατάστασιν ἀναφορᾶς, δύναται νὰ μετρηθῇ ἐκ τοῦ ἀδιαβατικοῦ ἔργου τοῦ ἐκτελουμένου κατὰ τὴν σύνδεσιν τῆς πρὸς τὴν κατάστασιν ἀναφορᾶς. Τὸ χημικὸν περιεχόμενον, κατὰ τὸ ἴδιον πρόκειται νὰ αὔξηθῇ ἢ φάσις α , ἔστω ὅτι ἀποτελεῖ φάσιν β , περιβαλλομένην ἐπίσης ἀπὸ ἀδιαβατικὰ τοιχώματα τῆς ὁποίας ἐπομένως ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια U^β δύναται νὰ μετρηθῇ ἔναντι μιᾶς καταστάσεως ἀναφορᾶς. Φέρομεν εἰς ἐπαφὴν τὰς φάσεις α καὶ β , σχηματιζομένου οὕτω συστήματος μὲ ἐσωτερικὸν διαχώρισμα τὸ κοινὸν τοίχωμα. Ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια τοῦ συστήματος, λόγῳ τῆς προσθετικότητος

αὐτῆς, εἶναι $U = U^a + U^b$. Ἀφαιροῦμεν τὸ ἐσωτερικὸν διαχώρισμα, τηροῦντες τὰ τοιχώματα τοῦ συστήματος σταθερά, εἰς τρόπον ὥστε τὸ σύστημα νὰ καταστῇ ἀπομεμονωμένον. Μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν τοῦ διαχωρίσματος ἐπέρχεται ἀνάμειξις τῶν δύο φάσεων (μὲ πιθανὴν αὐξήσιν τῆς πίεσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας), τελικῶς δὲ τὸ σύστημα ἰσορροπεῖ. Δεδομένου ὅτι ἡ διεργασία αὕτη ἐγένετο ὑπὸ συνθήκας ἀπομονώσεως, ἡ τελικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος εἶναι ἰσοενεργειακὴ πρὸς τὴν πρὸ τῆς ἀναμίξεως τοιαύτην. Ἐπομένως ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια εἰς τὴν κατάστασιν ταύτην εἶναι πάλιν ἴση πρὸς $U^a + U^b$. Προφανῶς κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην τὸ χημικὸν περιεχόμενον τῆς φάσεως α ἠϋξήθη κατὰ τὸ χημικὸν περιεχόμενον τῆς φάσεως β καὶ οὕτως ἡ αὐξήσις ΔU^a δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$\Delta U^a = U - U^a \quad (7.1.5)$$

Τὰ ποσὰ εἰς τὴν δευτέραν πλευρὰν τῆς ἐξισώσεως ταύτης εἶναι γνωστὰ καὶ ἐπομένως ἡ αὐξήσις τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ΔU^a τῆς φάσεως α, κατὰ τὴν δεδομένην αὐξήσιν τοῦ χημικοῦ περιεχομένου της, μετρεῖται. Οὕτως ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια ἀνοικτῆς φάσεως ὀρίζεται.

Ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ δευτέρου νόμου εἰς ἀνοικτὰ συστήματα παρουσιάζει δυσχερείας θεμελιώδους χαρακτήρος. Αἱ δυσχερεῖαι ὀφείλονται εἰς τὸ γεγονός ὅτι αἱ συναρτήσεις ἔντροπίας καὶ θερμοκρασίας δὲν εἶναι ἐκ τῶν προτέρων δεδομένον ἐὰν ὀρίζονται καὶ ἐπομένως ἐὰν ὑφίστανται εἰς ἀνοικτὰ συστήματα, δὲν εἶναι δὲ δυνατόν νὰ δειχθῇ ἡ ὑπαρξίς τούτων διὰ μεθόδου, ἀναλόγου μὲ τὴν χρησιμοποιηθεῖσαν ἀνωτέρω εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Ὡς ἐδείχθη, ἰδιαίτερος εἰς τὴν κατὰ Καραθεοδωρῆ θεμελίωσιν τοῦ δευτέρου νόμου, ἡ ὑπαρξίς τῆς συναρτήσεως τῆς ἐμπειρικῆς ἔντροπίας εἶναι συνυφασμένη μὲ τὴν ὑπαρξίν ἀδιαβατικῶν ἐπιφανειῶν. Εἶναι ὅμως προφανές, ὡς ἐλέχθη εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὀρισμοῦ τοῦ ποσοῦ θερμότητος, ὅτι ἀδιαβατικαὶ διεργασίαι εἰς ἀνοικτὰ συστήματα εἶναι ἀδύνατοι.

Ἡ ἄρσις τῶν ἀναφυομένων δυσχερειῶν εἶναι δυνατόν νὰ δοθῇ: α) διὰ πλήρους ἀναθεωρήσεως τοῦ δευτέρου νόμου, εἰς τρόπον ὥστε νὰ συμπεριληφθοῦν εἰς αὐτὸν καὶ ἀνοικτὰ συστήματα (προσπάθεια ἤδη ἀναληφθεῖσα), β) διὰ μιᾶς γενικεύσεως καὶ διευρύνσεως τοῦ δευτέρου νόμου ἐπὶ φαινομενολογικῆς βάσεως, εἰς τρόπον ὥστε νὰ συμπεριληφθοῦν καὶ ἀνοικτὰ συστήματα. Ἡ ὀρθότης τῆς γενικεύσεως θὰ κριθῇ ἐκ τῶν ὑστέρων, διὰ τῶν ἐφαρμογῶν της. Ἐπὶ τοῦ παρόντος ἡ μέθοδος τῆς γενικεύσεως ἀποτελεῖ μοναδικὸν τρόπον ἄρσεως τῶν δυσχερειῶν, ἔχει δὲ ἀποδειχθῇ ὡς ἀπολύτως ὀρθή. Αὕτη ὀφείλεται εἰς μίαν ἐκ τῶν πλέον ἐξεχουσῶν διανοιῶν εἰς τὴν περιοχὴν τῶν Φυσικῶν Ἐπιστημῶν, τὸν J. Willard Gibbs (1839-1903), ἀποτελεῖ δὲ τὴν οὕτως ὀνομαζομένην *Θερμοδυναμικὴν τοῦ Gibbs*. (The Collected works of J. W. Gibbs, Vol. I, Thermodynamics, Yale

University Press, ἀνατύπωσις 1957). Διὰ τοῦ ἔργου του, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ τὴν βάσιν τῆς συγχρόνου χημικῆς θερμοδυναμικῆς, ὁ Gibbs ἐπέτυχε τὸ ἀπίστευτον ἐπίτευγμα τῆς ἀμέσου ἢ ἐμμέσου ἀντιμετωπίσεως ὄλων σχεδὸν τῶν βασικῶν προβλημάτων, τῶν συνδεομένων ἢ ἐξηρητημένων ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς τῶν ἀνοικτῶν συστημάτων. Τῆς μεθοδολογίας τοῦ Gibbs ἐγένετο ἤδη χρῆσις εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν κλειστῶν συστημάτων καὶ συγκεκριμένως εἰς τὸν χαρακτηρισμὸν τῆς ἰσορροπίας.

Ἡ γενίκευσις καὶ διεύρυνσις τῆς θερμοδυναμικῆς ἐπὶ ἀνοικτῶν συστημάτων περιέχεται εἰς τὰς ἀκολούθους προτάσεις :

α) Μὲ ἐκάστην ἐν ἰσορροπία ἀνοικτὴν φάσιν εἶναι συνυφασμένη μία συνάρτησις τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν αὐτῆς :

$$S^{\gamma} = S^{\gamma}(U^{\gamma}, x_1^{\gamma}, \dots, x_{n-1}^{\gamma}, n_1^{\gamma}, \dots, n_r^{\gamma}) \quad (7.1.6)$$

ὀνομαζομένη ἔντροπία τῆς φάσεως γ .

β) Διὰ τὴν ἔντροπιαν συστήματος ἰσχύει :

$$S = \sum_{\alpha}^p S^{\alpha} \quad (7.1.7)$$

Ἡ ἐξίσωσις (7) ἐκφράζει τὴν προσθετικὴν ιδιότητα τῆς ἔντροπίας, ἐπεκτεινομένην ἐπὶ συστημάτων τῶν ὁποίων αἱ φάσεις εἶναι ἀνοικταί. Ἡ ἔννοια δηλαδὴ τοῦ συνθέτου συστήματος ἐπεκτείνεται καὶ εἰς ἑτερογενῆ συστήματα, εἰς τὰ ὁποῖα αἱ ὁμοιογενεῖς περιοχαὶ δὲν διαχωρίζονται διὰ τεχνητῶν διαχωρισμάτων. Ἡ ἐξίσωσις (7) ἐφαρμοζομένη ἐπὶ μιᾶς φάσεως χωριζομένης γεωμετρικῶς μᾶλλον παρὰ φυσικῶς εἰς τμήματα, ὁδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ ἔντροπία μιᾶς φάσεως εἶναι ὁμοιογενῆς συνάρτησις πρώτου βαθμοῦ ὡς πρὸς τὰς ἑκτατικὰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς.

γ) Εἰς ἀδιαβατικὰς διεργασίας συνθέτου συστήματος ἰσχύει :

$$dS \geq 0 \quad (7.1.8)$$

Ἡ ἰσότης ἀναφέρεται εἰς ἀπειροστὰς ἀντιστρεπτάς διεργασίας, ἡ δὲ ἀνισότης εἰς μὴ ἀντιστρεπτάς. Ἡ σχέση (8) ἀποτελεῖ ἐπέκτασιν τῆς σχέσεως (4.3.55) καὶ εἰς τὰ συστήματα ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦνται ἀπὸ περισσοτέρας τῆς μιᾶς ἀνοικτὰς φάσεις, π.χ. εἰς σύστημα ἀποτελούμενον ἀπὸ ὑγρᾶν καὶ ἀέριον φάσιν καὶ ἐπομένως, κατὰ μίαν ἀδιαβατικὴν διεργασίαν τοῦ συστήματος, δυνατὸν νὰ μεταφέρεται ὕλη ἐκ τῆς μιᾶς φάσεως εἰς τὴν ἄλλην.

δ) Ἡ μερικὴ παράγωγος τῆς συναρτήσεως (6) ὡς πρὸς U ἔχει τὴν αὐτὴν φυσικὴν σημασίαν πρὸς τὴν ἀντίστοιχον (5.2.3) ὀριζομένης οὕτω τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας καὶ δι' ἀνοικτὰς φάσεις, ἦτοι :

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

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

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

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

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

$$S^\gamma = S^\gamma (U^\gamma, V^\gamma, n_1^\gamma, \dots, n_c^\gamma) \quad (7.1.11)$$

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

$$U^\gamma = U^\gamma (S^\gamma, V^\gamma, n_1^\gamma, \dots, n_c^\gamma) \quad (7.1.13)$$

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

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

λαμβάνομεν τὰς θεμελιώδεις ἐξισώσεις:

$$H^\gamma = H^\gamma (S^\gamma, P^\gamma, n_1^\gamma, \dots, n_c^\gamma) \quad (7.1.15)$$

$$F^\gamma = F^\gamma (T^\gamma, V^\gamma, n_1^\gamma, \dots, n_c^\gamma) \quad (7.1.16)$$

$$G^\gamma = G^\gamma (T^\gamma, P^\gamma, n_1^\gamma, \dots, n_c^\gamma) \quad (7.1.17)$$

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

Τὸ διαφορικὸν τῆς (11), ἐν συνδυασμῶ μετὰ τὰς (5.2.5) καὶ (12), γράφεται:

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

Εισάγοντες τὸ ὑπὸ τοῦ Gibbs ὀρισθὲν μέγεθος διὰ τῆς ἐξισώσεως :

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

εἰς τὴν (18) λαμβάνομεν :

$$dS^\gamma = \frac{dU^\gamma}{T^\gamma} + \frac{P^\gamma}{T^\gamma} dV^\gamma - \frac{1}{T^\gamma} \sum_i^c \mu_i^\gamma dn_i^\gamma \quad (7.1.20)$$

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

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

$$dU^\gamma = T^\gamma dS^\gamma - P^\gamma dV^\gamma + \sum_i^c \mu_i^\gamma dn_i^\gamma \quad (7.1.21)$$

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

$$dH^\gamma = T^\gamma dS^\gamma + V^\gamma dP^\gamma + \sum_i^c \mu_i^\gamma dn_i^\gamma \quad (7.1.22)$$

$$dF^\gamma = -S^\gamma dT^\gamma - P^\gamma dV^\gamma + \sum_i^c \mu_i^\gamma dn_i^\gamma \quad (7.1.23)$$

$$dG^\gamma = -S^\gamma dT^\gamma + V^\gamma dP^\gamma + \sum_i^c \mu_i^\gamma dn_i^\gamma \quad (7.1.24)$$

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

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

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

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

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

Ός προκύπτει εκ τών ως άνω εξισώσεων, τὸ χημικὸν δυναμικὸν μιᾶς φάσεως δίδεται ὡς παράγωγος ὡς πρὸς τὸν ἀριθμὸν γραμμομορίων ὄλων τών θεμελιωδῶν συναρτήσεων, εἰς ἐκάστην δὲ περίπτωσιν εἶναι συνάρτησις τών ἰδίων ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν μὲ τὰς τῆς ἀντιστοίχου θεμελιώδους συναρτήσεως. Ἐπομένως κατὰ τοὺς διαφόρους μαθηματικοὺς χειρισμοὺς εἶναι ἀπαραίτητον, ἀφοῦ γίνη συγκεκριμένη ἐκλογή τών ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν εἰς συγκεκριμένον πρόβλημα, τὸ χημικὸν δυναμικὸν νὰ ἐκφράζεται ὡς συνάρτησις τών μεταβλητῶν τούτων. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὴν θερμοκρασίαν ὡς καὶ τὴν ἐντροπίαν π.χ. ἡ θερμοκρασία δύναται νὰ δοθῆ ὡς παράγωγος τῆς U ἢ τῆς H ἢ δὲ ἐντροπία τῆς F ἢ τῆς G .

§ 7.2. Συνθήκαι ἰσορροπίας συνθέτων συστημάτων ἐξ ἀνοικτών φάσεων

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

Πρὸς ἐπέκτασιν τών συνθηκῶν ἰσορροπίας εἰς σύνθετα συστήματα μὲ ἀνοικτὰς φάσεις πρέπει μεταξὺ τών ἐλευθέρων μεταβλητῶν, πρὸς περιγραφὴν τών δυνατῶν καταστάσεων ἔναντι τών ὁποίων ἡ θέσις ἰσορροπίας θὰ χαρα-

κτηρισθῆ ὡς ἀκρότατον, νὰ συμπεριληφθοῦν αἱ ἑκτατικά μεταβληταὶ r_i , αἱ ὁποῖα ἀφοροῦν εἰς τὸν χαρακτηρισμὸν τοῦ χημικοῦ περιεχομένου τῶν φάσεων καὶ αἱ ὁποῖα περιλαμβάνονται μεταξὺ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῶν θεμελιωδῶν ἑξισώσεων. Ἐν ἑκάστη ὁμως περιπτώσει μεταξὺ τῶν ἐπιβεβλημένων συνθηκῶν τοῦ συνθέτου συστήματος θὰ περιληφθοῦν αἱ συνθηκαὶ αἱ ἐκφραζόμεναι διὰ τῶν ἑξισώσεων :

$$\sum_a^p dn_i^r = 0 \quad (i = 1, \dots, c) \quad (7.2.1)$$

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

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

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

1. Μέγιστον ἔντροπίας. Ἐπιβεβλημένα συνθηκαὶ :

$$dU = \sum_a^p dU^r = 0, \quad dV = \sum_a^p dV^r = 0, \quad dn_i = \sum_a^p dn_i^r = 0 \quad (i=1, \dots, c) \quad (7.2.2)$$

Συνθηκαὶ εὐσταθοῦς καὶ μετασταθοῦς ἰσορροπίας :

$$dS = 0, \quad d^2S < 0 \quad (7.2.3)$$

γνωστὰ καὶ ὡς πρῶτον κριτήριον τοῦ Gibbs.

2. Ἐλάχιστον ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Ἐπιβεβλημένα συνθηκαὶ :

$$dS = \sum_a^p dS^r = 0, \quad \sum_a^p dV^r = 0, \quad \sum_a^p dn_i^r = 0 \quad (i=1, \dots, c) \quad (7.2.4)$$

Συνθηκαὶ εὐσταθοῦς καὶ μετασταθοῦς ἰσορροπίας :

$$dU = 0, \quad d^2U > 0 \quad (7.2.5)$$

γνωσταί και ώς δεύτερον κριτήριο του Gibbs.

3. **Έλάχιστον ένθαλπίας.** Έπιβεβλημένα συνθήκαι :

$$\sum_a^p dS^r = 0, \quad dP = 0, \quad \sum_a^p dn_i^r = 0 \quad (i = 1, \dots, c) \quad (7.2.6)$$

Συνθήκαι εϋσταθοϋς και μετασταθοϋς ισορροπίας :

$$dH = 0, \quad d^2H > 0 \quad (7.2.7)$$

4. **Έλάχιστον έλευθέρας ένεργείας.** Έπιβεβλημένα συνθήκαι :

$$dT = 0, \quad \sum_a^p dV^r = 0, \quad \sum_a^p dn_i^r = 0 \quad (i = 1, \dots, c) \quad (7.2.8)$$

Συνθήκαι εϋσταθοϋς και μετασταθοϋς ισορροπίας :

$$dF = 0, \quad d^2F > 0 \quad (7.2.9)$$

5. **Έλάχιστον έλευθέρας ένθαλπίας.** Έπιβεβλημένα συνθήκαι :

$$dT = 0, \quad dP = 0, \quad \sum_a^p dn_i^r = 0 \quad (i = 1, \dots, c) \quad (7.2.10)$$

Συνθήκαι εϋσταθοϋς και μετασταθοϋς ισορροπίας :

$$dG = 0, \quad d^2G > 0 \quad (7.2.11)$$

§ 7.3. Σχέσεις Maxwell εις άνοικτάς φάσεις

Εις την παράγραφον (5.5) δι' εφαρμογής τής συνθήκης (Π.2.2) επί τών θεμελιωδών διαφορικών έξισώσεων προέκυψαν αι σχέσεις (5.5.5 - 8), γνωσταί ώς σχέσεις Maxwell. Κατ' άνάλογον τρόπον, δι' εφαρμογής τής γενικωτέρας συνθήκης (Π.2.3) επί τών έξισώσεων (7.1.21 - 24), ό αριθμός τών σχέσεων αύξάνεται μετά του αριθμού τών συστατικών τής άνοικτής φάσεως. Κατωτέρω δίδομεν τās σχέσεις, τās πέραν τών ήδη αναγραφομένων εις την παράγραφον (5.5), τās προκυπτέουσας εκ τών έξισώσεων (7.1.23) και (7.1.24).

Γράφοντες την (7.1.23) διά τина φάσιν υπό την μορφήν :

$$dF = -SdT - PdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (7.3.1)$$

λαμβάνομεν δι' εφαρμογής τής έξισώσεως (Π.2.3) τās σχέσεις :

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

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

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

Κατ' ανάλογον τρόπον ἐκ τῆς (7.1.24) λαμβάνομεν :

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

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

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

§ 7.4. Γραμμομοριακά κλάσματα

Εἰς πολλὰς περιπτώσεις ἐνδιαφερόμεθα διὰ τὴν ἐντατικὴν κατάστασιν μιᾶς φάσεως ἀνεξαρτήτως τῆς ἐκτάσεως αὐτῆς. Π.χ. διὰ φάσιν ἀποτελουμένην ἀπὸ ὕδωρ καὶ ἀλκοόλην, ἡ ἐντατικὴ κατάσταση τῆς φάσεως περιγράφεται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, τὴν πίεσιν καὶ τὸν γραμμομοριακὸν λόγον

$\frac{n_1}{n_2}$. Βεβαίως ἡ γνῶσις τῶν τιμῶν n_1 καὶ n_2 ὁμοῦ μετὰ τῆς πιέσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας δίδει τὴν πλήρη κατάστασιν τῆς φάσεως.

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

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

τοῦ ἀθροίσματος λαμβανομένου ἐφ' ὅλων τῶν συστατικῶν τῆς φάσεως.

Ἐκ τοῦ ὀρισμοῦ τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος προκύπτει ὅτι :

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

Ήάν ό άριθμός τών άνεξαρτήτων συστατικών (χημικών ειδών) τής φάσεως είναι c , έκ τών $c+2$ μεταβλητών T , P , x_i δυναμένων νά χρησιμοποιηθοϋν διά τήν έντατικήν περιγραφήν τής φάσεως, μόνον $c+1$ είναι άνεξάρτητοι, λόγω τής (2). Τοϋτο έκφράζομεν συνήθως λέγοντες ότι μία φάσις έκ c συστατικών έχει $c+1$ θερμοδυναμικούς βαθμούς έλευθερίας.

§ 7.5. Ήξιώσεις Euler και Gibbs - Duhem

Δεδομένου ότι ή έξιώσις (7.1.13) είναι όμοιογενής πρώτου βαθμού ώς προς τās έκτατικās μεταβλητάς S^γ , V^γ , n_i^γ , δυνάμεθα νά γράψωμεν ώς τοϋτο προκύπτει έκ τών ιδιοτήτων τών όμοιογενών έξιώσεων (Π. 3):

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

$$\text{*Αλλά} \quad \frac{\partial U^\gamma}{\partial S^\gamma} = T^\gamma, \quad \frac{\partial U^\gamma}{\partial V^\gamma} = -P^\gamma \quad \text{και} \quad \frac{\partial U^\gamma}{\partial n_i^\gamma} = \mu_i^\gamma \quad (7.5.2)$$

Ήπομένως ή (1) γράφεται :

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

Ή τελευταία ώς έκ τοϋ όρισμού τών H , F και G (έξιώσεις 7.1.14) γράφεται ύπό τās ισοδυνάμους μορφάς :

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

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

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

Αί έξιώσεις (4 - 6) δύνανται βεβαίως νά προκύψουν δι' έφαρμογής τής ιδιότητος τών όμοιογενών έξιώσεων επί τών αντιστοίχων θεμελιωδών έξιώσεων (7.1.15 - 17). Αί έξιώσεις (3 - 6) όνομάζονται *έξιώσεις Euler*, ώς προκύψασαι δι' έφαρμογής τοϋ θεωρήματος Euler επί τών όμοιογενών έξιώσεων. Ήνομάζονται επίσης και *ώλοκληρωμένα έξιώσεις*, ώς προκύπτουσαι δι' όλοκληρώσεως τών αντιστοίχων διαφορικών θεμελιωδών έξιώσεων (7.1.21 - 24). Ή φυσική έρμηνεία τής όλοκληρώσεως ταύτης είναι ή αύξησις τοϋ χημικού περιεχομένου τής φάσεως διά συγχρόνου προσθήκης

του συνόλου των συστατικών αυτής εις την αναλογίαν εις την οποίαν ευρίσκονται ήδη εις την φάσιν. Ούτως άπασαι αι έκτατικοι ιδιότητες αυξανονται κατά το αυτό ποσοστόν, ενώ αι έντατικοι παραμένουν άμετάβλητοι.

Μεταξύ των εφαρμογών των εξισώσεων Euler είναι και η δυνατότης κατασκευής της θεμελιώδους εξισώσεως, έφ' όσον είναι γνωσται αι αντίστοιχοι καταστατικοί. Ός ήδη έλέχθη, έξ εκάστης θεμελιώδους προκύπτουν τόσαι καταστατικοί όσαι αι παράγωγοι αυτής ώς προς τας έκτατικάς ανεξαρτήτους μεταβλητάς, των οποίων η θεμελιώδης είναι συνάρτησις. Αί παράγωγοι είναι βεβαίως συναρτήσεις των αυτών ανεξαρτήτων μεταβλητών. Ούτω, κατ' αναλογίαν προς τας καταστατικάς εξισώσεις κλειστών φάσεων (εξισώσεις 5.1.5), έχομεν δι' άνοικτάς φάσεις εκ τής (7.1.13) τας καταστατικάς :

$$\left(\frac{\partial U^r}{\partial S^r} \right)_{V^r, n_i^r} = T^r = T^r(S^r, V^r, n_1^r, \dots, n_c^r) \quad (7.5.7)$$

$$\left(\frac{\partial U^r}{\partial V^r} \right)_{S^r, n_i^r} = -P^r = P^r(S^r, V^r, n_1^r, \dots, n_c^r) \quad (7.5.8)$$

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

Ούτω προκύπτουν $c + 2$ καταστατικοί εξισώσεις και έπομένως δι' εισαγωγής τούτων εις την αντίστοιχον εξίσωσιν Euler, εις την προκειμένην περίπτωση την (3), έπανακτάται η θεμελιώδης. Τούτο άποτελεί σαφές παράδειγμα του βαθμού ισοδυναμίας μεταξύ θεμελιώδους και καταστατικών. Η μόν θεμελιώδης δίδει άπάσας τας καταστατικάς, διά την κατασκευήν όμως τής θεμελιώδους άπαιτείται το σύνολον των καταστατικών.

Αί καταστατικοί εξισώσεις (7-9) προέκυψαν διά παραγωγίσεως συναρτήσεως όμοιογενοϋς πρώτου βαθμού, ώς προς τας έκτατικάς μεταβλητάς αυτής. Είναι, ώς εκ τούτου, εξισώσεις μηδενικού βαθμού, ώς προς τας ανεξαρτήτους έκτατικάς μεταβλητάς εις τας όποιάς αναφέρονται. Έπομένως εάν αι έκτατικοί ανεξάρτητοι μεταβληταί τούτων πολλαπλασιασθοϋν επί τον κοινόν παράγοντα λ (βλέπε Π. 3.1) η τιμή των παραμένει άμετάβλητος. Έπομένως θέσωμεν ότι πολλαπλασιάζομεν επί $\lambda = \frac{1}{\sum_1^c n_i^r} = \frac{1}{n^r}$ τας μεταβλητάς

$S^r, V^r, n_1^r, \dots, n_c^r$. Αί (7), (8) και (9) γράφονται :

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

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

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

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

$$\begin{aligned} T^\gamma &= T^\gamma (\bar{s}^\gamma, \bar{v}^\gamma, x_1^\gamma, \dots, x_c^\gamma) \\ -P^\gamma &= P^\gamma (\bar{s}^\gamma, \bar{v}^\gamma, x_1^\gamma, \dots, x_c^\gamma) \end{aligned} \quad (7.5.11)$$

$$\mu_i^\gamma = \mu_i^\gamma (\bar{s}^\gamma, \bar{v}^\gamma, x_1^\gamma, \dots, x_c^\gamma) \quad (i=1, \dots, c)$$

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

$$f(T^\gamma, P^\gamma, \mu_1^\gamma, \dots, \mu_c^\gamma) = 0 \quad (7.5.12)$$

Τὸ συμπέρασμα ἐκ τῆς ἔξιώσεως (12) εἶναι ἰσοδύναμον πρὸς τὸ διατυπωθὲν εἰς τὴν παράγραφον (7.4). Ἦτοι ἐκ τῶν $c+2$ ἔντατικῶν μεταβλητῶν $P^\gamma, T^\gamma, \mu_i^\gamma$ δυναμένων νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν ἔντατικὴν περιγραφὴν μιᾶς φάσεως, μόνον αἱ $c+1$ εἶναι ἀνεξάρτητοι. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν αἱ ἔντατικαὶ μεταβληταί, πλὴν τῶν T^γ καὶ P^γ , εἶναι αἱ μ_i^γ , ἀντὶ τῶν x_i^γ , ἡ δὲ ἔξιωσις (12) ἀποτελεῖ ἀνάλογον ἔξιωσιν τῆς (7.4.2).

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

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

Ἀφαιροῦντες ἐκ ταύτης τὴν (7.1.21) λαμβάνομεν τὴν ἔξιωσιν :

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

Ἡ τελευταία ἔξιωσις εἶναι γνωστὴ ὡς ἔξιωσις τῶν Gibbs - Duhem, ἐκφράζει δὲ ὑπὸ διαφορικὴν μορφήν τὴν ὑπάρχουσαν σχέσιν μεταξὺ τῶν ἔντατικῶν μεταβλητῶν P^γ, T^γ καὶ μ_i^γ . Αὕτη ἀποτελεῖ ἀφετηρίαν σειρᾶς ἔξιώ-

σεων με πολλές ενδιαφερούσας εφαρμογές εις την περιοχήν τῶν διαλυμάτων.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{\partial(\mu_i / T)}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_i}{\partial T} - \frac{\mu_i}{T^2} = - \frac{s_i}{T} - \frac{\mu_i}{T^2} = - \frac{Ts_i - \mu_i}{T^2} = - \frac{h_i}{T^2} \quad (i=1, \dots, c) \quad (7.5.24)$$

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

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

$$Ts_i + \mu_i = h_i \quad (i = 1, \dots, c) \quad (7.5.25)$$

§ 7.6. Ίσορροπία έτερογενούς συστήματος

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

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

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

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

$$dG = 0 \quad (7.6.2)$$

Λόγω τῶν ἐπιβεβλημένων συνθηκῶν ἔχομεν :

$$dT^\alpha = dT^\beta = dT = 0 \quad (7.6.3)$$

$$dP^a = dP^b = dP = 0 \quad (7.6.4)$$

$$dn_k^a = dn_k^b = 0 \quad (k = 1, \dots, c \neq i) \quad (7.6.5)$$

$$dn_i^a + dn_i^b = 0 \quad (7.6.6)$$

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

$$dG^a = \frac{\partial G^a}{\partial n_i^a} dn_i^a, \quad dG^b = \frac{\partial G^b}{\partial n_i^b} dn_i^b \quad (7.6.7)$$

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

$$dG^a = \mu_i^a dn_i^a, \quad dG^b = \mu_i^b dn_i^b \quad (7.6.8)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (8) καὶ (2) ἔχομεν :

$$dG = dG^a + dG^b = \mu_i^a dn_i^a + \mu_i^b dn_i^b = 0 \quad (7.6.9)$$

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

$$(\mu_i^a - \mu_i^b) dn_i^a = 0 \quad (7.6.10)$$

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

$$\mu_i^a = \mu_i^b \quad (7.6.11)$$

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

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

καὶ ἐπομένως, ἀντὶ τῆς (10), ἡ :

$$(\mu_i^a - \mu_i^b) dn_i^a < 0 \quad (7.6.13)$$

Ἐκ τῆς (13) προκύπτει ὅτι ἡ διαφορὰ $\mu_i^a - \mu_i^b$ ἔχει ἀντίθετον πρόσημον τοῦ διαφορικοῦ dn_i^a . Οὕτως ἐὰν ἰσχύη $\mu_i^a > \mu_i^b$, τὸ διαφορικὸν dn_i^a ἔχει ἀρνητικὴν τιμὴν, δηλαδὴ τὸ συστατικὸν i μειοῦται εἰς τὴν φάσιν α καὶ αὐξάνεται εἰς τὴν φάσιν β. Μὲ ἄλλας λέξεις λαμβάνει χώραν διάχυσις τοῦ συστατικοῦ i , ἐκ τῆς φάσεως, εἰς τὴν ὁποῖαν ἡ τιμὴ τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ

του είναι ύψηλοτέρα, πρὸς τὴν φάσιν εἰς τὴν ὁποίαν ἡ τιμὴ του εἶναι χαμηλοτέρα, ἀποκαθίσταται δὲ ἰσορροπία ὡς πρὸς διάχυσιν, ὅταν αἱ τιμαὶ τῶν χημικῶν δυναμικῶν εἰς τὰς δύο φάσεις ἐξισωθοῦν, ὡς τοῦτο προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (11). Ἡ φυσικὴ σημασία ἐπομένως τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν τῆς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως. Διαφορὰ εἰς τὴν θερμοκρασίαν ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἀνακατανομὴν τῆς ἐνεργείας, διὰ ροῆς θερμότητος ἐκ τῆς φάσεως τῆς εὐρισκομένης εἰς ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν πρὸς τὴν φάσιν χαμηλοτέρας θερμοκρασίας. Ἡ διαφορὰ πίεσεως ὀδηγεῖ ἀναλόγως εἰς ἀνακατανομὴν τοῦ ὄγκου διὰ διαστολῆς τῆς φάσεως ὑψηλοτέρας πίεσεως καὶ συστολῆς τῆς φάσεως τῆς εὐρισκομένης ὑπὸ χαμηλοτέραν πίεσιν. Διαφορὰ εἰς τὸ χημικὸν δυναμικὸν ὀδηγεῖ εἰς τὴν ἀνακατανομὴν τοῦ συστατικοῦ εἰς τὸ ὁποῖον τοῦτο ἀναφέρεται, διὰ ροῆς ὕλης (διαχύσεως) πρὸς τὴν κατεϋθύνσιν τῆς φάσεως μὲ τὸ μικρότερον δυναμικόν.

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

$$\sum_{\alpha}^p dS^{\alpha} = 0 \quad (7.6.14)$$

$$\sum_{\alpha}^p dV^{\alpha} = 0 \quad (7.6.15)$$

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

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

$$dU = \sum_{\alpha}^p dU^{\alpha} = 0 \quad (7.6.17)$$

Ἀλλὰ ἐκ τῆς θεμελιώδους ἐνεργειακῆς ἐξισώσεως ἔχομεν δι ἐκάστην τῶν φάσεων :

$$dU^{\alpha} = T^{\alpha} dS^{\alpha} - P^{\alpha} dV^{\alpha} + \sum_1^c \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (7.6.18)$$

$$dU^p = T^p dS^p - P^p dV^p + \sum_1^c \mu_i^p dn_i^p$$

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

$$dU = \sum_{\alpha}^p dU^{\gamma} = \sum_{\alpha}^p T^{\gamma} dS^{\gamma} - \sum_{\alpha}^p P^{\gamma} dV^{\gamma} + \sum_1^c \sum_{\alpha}^p \mu_i^{\gamma} dn_i^{\gamma} = 0 \quad (7.6.19)$$

Ἡ λύσις τοῦ τεθέντος προβλήματος θὰ ὀδηγήσῃ εἰς τὰς ἀναγκαίας συνθήκας διὰ τὴν ὑπαρξιν ἰσορροπίας, ὡς αὕτη ἐκφράζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως (19). Μαθηματικῶς πρόκειται περὶ προβλήματος ἀκροτάτου (ἐλαχίστου εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν) ὑπὸ συνθήκας, ἡ λύσις τοῦ ὁποίου ἐπιτυγχάνεται εὐχερῶς διὰ τῆς μεθόδου τῶν ἀπροσδιορίστων πολλαπλασιαστῶν. Πρὸς τοῦτο πολλαπλασιαζόμεν ἑκάστην τῶν $c + 2$ ἐξισώσεων συνθηκῶν (14 - 16) ἐπὶ ἓνα πρὸς τὸ παρὸν ἀπροσδιόριστον ἀλλὰ σταθερὸν παράγοντα (πολλαπλασιαστήν), ἀκολουθῶς προσθέτομεν ταύτας καὶ τὸ προκύπτον ἄθροισμα ἀφαιροῦμεν ἐκ τῆς (19). Οὕτως ἐὰν ὡς πολλαπλασιασταὶ ἐπιλεγούσιν οἱ $\theta, \sigma, \lambda_i$ ($i = 1, \dots, c$), τὸ ἀποτέλεσμα δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως :

$$\sum_{\alpha}^p (T^{\gamma} - \theta) dS^{\gamma} - \sum_{\alpha}^p (P^{\gamma} + \sigma) dV^{\gamma} + \sum_1^c \sum_{\alpha}^p (\mu_i^{\gamma} - \lambda_i) dn_i^{\gamma} = 0 \quad (7.6.20)$$

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

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

Αἱ $(c + 2)(p - 1)$ ἐξισώσεις (21) ἀποτελοῦν τὴν ἀναγκαίαν συνθήκην ὑπάρξεως ἰσορροπίας εἰς ἑτερογενὲς σύστημα. Ἐπιβάλλουν τὴν ὑπαρξιν θερμοκῆς ἰσορροπίας, ὑδροστατικῆς ἰσορροπίας καὶ ὕλικῆς ἰσορροπίας ἢ ἰσορ-

ροπίας ως προς διάχυσιν. Ἡ τελευταία εκφράζεται διὰ τῶν c ἐξισώσεων χημικῶν δυναμικῶν τῶν (21), αἱ ὁποῖαι ἀπαιτοῦν, ὅπως τὸ χημικὸν δυναμικὸν ἐκάστου τῶν συστατικῶν ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν εἰς ὅλας τὰς φάσεις τοῦ συστήματος.

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

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

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

$$\sum_{\alpha}^p dS^{\gamma} = 0 \quad (7.6.22)$$

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

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

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

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

$$dU = \sum_{\alpha}^p T^{\gamma} dS^{\gamma} + \sum_1^s \sum_{\alpha}^p \mu_i^{\gamma} dn_i^{\gamma} = 0 \quad (7.6.26)$$

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

$$\sum_{\alpha}^p (T^{\gamma} - \theta) dS^{\gamma} + \sum_1^s \sum_{\alpha}^p (\mu_i^{\alpha} - \lambda_i) dn_i^{\alpha} = 0 \quad (7.6.27)$$

Ἐκ τῆς τελευταίας προκύπτουν αἱ συνθήκαι :

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^p = T \quad (7.6.28)$$

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

Οὕτως ἐπικρατεῖ θερμοκὴ ἰσορροπία εἰς τὸ σύστημα, ὡς καὶ ἰσορροπία διαχύσεως ὡς πρὸς τὰ s ἐκ τῶν c συστατικῶν, δὲν ὑφίσταται ὅμως ὑδροστατική ἰσορροπία (ἢ πίεσις εἶναι διάφορος εἰς ἐκάστην φάσιν), ὡς καὶ ἰσορροπία διαχύσεως ὡς πρὸς τὰ $c - s$ συστατικά.

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

Ἐσωτερικὴ εὐστάθεια φάσεως. Ἐν τρίτον κριτήριον εὐσταθείας μιᾶς φάσεως (πέραν τῶν κριτηρίων θερμοκῆς καὶ ὑδροστατικῆς ἰσορροπίας) προκύπτει ἐκ τῆς γενικῆς συνθήκης εὐσταθείας μιᾶς φάσεως, ἐὰν ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν καὶ δυνατὰ μετακινήσεις ἐκ τῆς ἰσορροπίας, ὀφειλόμεναι εἰς μετακινήσεις τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν n_i τῆς φάσεως. Πρὸς τοῦτο θεωρήσωμεν φάσιν ἐν ἰσορροπίᾳ ὑπὸ συνθήκας σταθερᾶς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως, περιβαλλομένην ὑπὸ ἀδιαπεράτων τοιχωμάτων. Ὑποθέσωμεν τὴν φάσιν διηρημένην εἰς δύο ἴσα τμήματα α καὶ β καὶ ἄς θεωρήσωμεν μετακινήσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ συστατικὸν i εἰς τὸ τμήμα α αὐξάνεται εἰς $\frac{1}{2}(n_i + \delta n_i)$

συγχρόνως δὲ εἰς τὸ β μειοῦται εἰς $\frac{1}{2}(n_i - \delta n_i)$, ἐνῶ ἡ πίεσις καὶ ἡ θερμοκρασία παραμένουν σταθεραὶ καὶ ὁμοιόμορφοι καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τῆς φάσεως. Ὡς ἀποτέλεσμα τῆς μετακινήσεως ταύτης ἡ ἐλευθέρη ἐνθαλπία G μεταβάλλεται, τῆς μεταβολῆς παρεχομένης, δι' ἀναπτύξεως κατὰ Taylor, κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸν ἐκτεθέντα εἰς τὴν παράγραφον (6.7). Οὕτω προκύπτει :

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

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

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

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

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

§ 7.7. Χημική Ισορροπία

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

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

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

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

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

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

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

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

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

η χημική αντίδρασις επιβάλλει ώρισμένες συνθήκας μεταξύ τών μεταβλητών τούτων.

Μία χημική αντίδρασις μεταξύ r χημικῶν ειδῶν ἀποδίδεται συνήθως δια τῆς ἑξισώσεως :

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

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

Ἐντὶ τῆς ἑξισώσεως (2) διὰ τὴν ἀπόδοσιν μιᾶς ἀντιδράσεως εἶναι προτιμότερα ἢ ἑξισώσεις :

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

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

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

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

ὅπου M_i ἡ γραμμομοριακὴ μᾶζα τοῦ συστατικοῦ X_i .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

δυνάμενος νὰ κυμανθῆ μεταξὺ τῶν ὁρίων :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ὑπὸ ἐπιβεβλημένης συνθήκας :

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

χαρακτηρίζει τὴν κατάσταση ἰσορροπίας διὰ τῆς συνθήκης (7.2.5) :

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

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

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

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

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

Εἰς περιπτώσεις ἀνθορμήτου διεργασίας, δεδομένου ὅτι ἡ ἰσορροπία χαρα-

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

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

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

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

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

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (16) προκύπτουν αἱ σχέσεις :

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

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

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

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

δυνάμεθα, ἀντὶ τῶν (16), νὰ γράψωμεν :

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

Ἐπίσης αἱ (20) καὶ (21) δίδουν :

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

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

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

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

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

Ὅλοκλήρωσις αὐτῆς μεταξὺ 0 καὶ ξ δίδει :

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

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

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

γράφομεν ἀντὶ τῆς (29) :

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

καὶ ἐπομένως :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ἡ αὐξησις τῆς ἐλευθέρως ἐνθαλπίας, λόγω αὐξήσεως τῆς μεταβλητῆς προόδου ἀντιδράσεως ξ , δίδεται ὑπὸ τῆς ἑξισώσεως:

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

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

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

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

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

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

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

καὶ ἐπομένως:

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

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

§ 7.8. Κανὼν τῶν φάσεων

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

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

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

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

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

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

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

Ὁ ἀριθμὸς βαθμῶν ἐλευθερίας :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ἐὸ κανὼν τῶν φάσεων ἰσχύει ὑπὸ τὰς ἀκολούθους προϋποθέσεις :

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

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

7.9. Μέσαι καὶ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ἰδιότητες

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

καθώς τούτο προκύπτει εκ των εξισώσεων (7.5.17 · 24), αλλά και εκ των εξισώσεων (7.3.5 · 7).

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

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

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

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

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

᾿Ορίζοντες τὴν μέσιν γραμμομοριακὴν ιδιότητα \bar{z} μιᾶς φάσεως διὰ τῆς ἐξίσωσως :

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

γράφομεν, ἀντὶ τῆς (2), τὴν ἐξίσωσιν :

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

κάμνοντες χρῆσιν τῆς (7.4.2), δηλαδὴ τῆς ἐξίσωσως :

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

Δι' ἀπειροστὴν μεταβολὴν ἔχομεν ἐκ τῆς (1) :

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

᾿Ορίζοντες ὡς :

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

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

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

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

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

Τὸ ὄλικὸν διαφορικὸν τῆς τελευταίας ταύτης εἶναι :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\bar{z} = \sum_1^c x_i z_i \quad (7.9.15)$$

Διαφορίζοντας την τελευταία αυτήν ως προς το γραμμομοριακόν κλάσμα x_k και λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι $\frac{\partial x_c}{\partial x_k} = -1$ έχουμε την εξίσωσιν :

$$\left(\frac{\partial \bar{z}}{\partial x_k} \right)_{P, T, x_j \neq x_k, x_c} = \sum_1^c x_i \frac{\partial z_i}{\partial x_k} + z_k - z_c \quad (7.9.16)$$

ή όποία, λόγω της (14), γράφεται :

$$\frac{\partial \bar{z}}{\partial x_k} = z_k - z_c \quad (k = 1, \dots, c-1) \quad (7.9.17)$$

Λύοντας την (17) ως προς z_k και πολλαπλασιάζοντας ακολουθώς επί x_k έχουμε :

$$x_k z_k = x_k \frac{\partial \bar{z}}{\partial x_k} + x_k z_c \quad (k = 1, \dots, c-1) \quad (7.9.18)$$

Εισάγοντες τās (18) εις την (15) λαμβάνομεν :

$$\begin{aligned} z &= x_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + x_1 z_c + x_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + x_2 z_c + \dots + x_{c-1} \frac{\partial z}{\partial x_{c-1}} + x_{c-1} z_c + x_c z_c \\ \eta \quad z &= \sum_1^{c-1} x_i \frac{\partial z}{\partial x_i} + z_c \sum_1^c x_i = \sum_1^{c-1} x_i \frac{\partial z}{\partial x_i} + z_c \end{aligned} \quad (7.9.19)$$

δεδομένου ότι $\sum_1^c x_i = 1$. Η τελευταία εξίσωσις γράφεται :

$$z_c = z - \sum_1^{c-1} x_i \frac{\partial z}{\partial x_i} \quad (7.9.20)$$

Προκειμένου περι φάσεως εκ δύο συστατικῶν αἱ (15), (17) καὶ (20) ἀνάγονται ἀντιστοίχως εις τās :

$$z = x_1 z_1 + x_2 z_2 = (z_2 - z_1) x_2 + z_1 \quad (7.9.21)$$

$$\frac{\partial z}{\partial x_2} = z_2 - z_1 \quad (7.9.22)$$

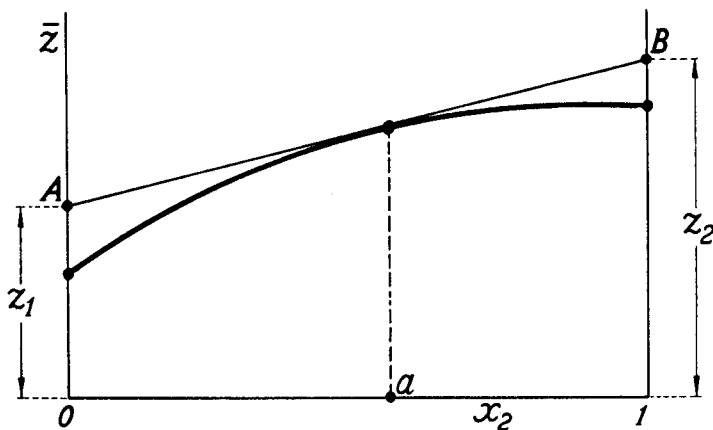
$$z_1 = z - x_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} \quad (7.9.23)$$

$$z_2 = Z - x_1 \frac{\partial Z}{\partial x_1} = Z + (1 - x_2) \frac{\partial Z}{\partial x_2} \quad (7.9.24)$$

Αί μέσαι γραμμομοριακαί ιδιότητες δύνανται νά προσδιορισθοῦν πειραματικῶς εἰς διαφόρους συγκεντρώσεις. Οὕτως ἐάν εἶναι γνωστή ἡ ἐξάρτησις $Z = f(x_2)$, αἱ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες z_1 καὶ z_2 προσδιορίζονται ἐκ τῶν ἐξισώσεων (23) καὶ (24). Ἐπίσης ἐκ τῶν πειραματικῶν τούτων δεδομένων δυνάμεθα νά προσδιορίσωμεν γραφικῶς τὰς z_1 καὶ z_2 διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἐφαπτομένης. Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίσταται ἡ καμπύλη τῆς Z ἔναντι τοῦ x_2 . Ἐὰν φέρωμεν τὴν ἐφαπτομένην AB εἰς συγκεντρώσιν $x_2 = a$. Ἡ ἐξίσωσις τῆς ἐφαπτομένης εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς (21), εἶναι :

$$Z = [z_2(a) - z_1(a)]x_2 + z_1(a) \quad (7.9.25)$$

Ἡ ἐφαπτομένη τέμνει τὴν τεταγμένην διὰ $x_2 = 0$ εἰς τὸ σημεῖον A , καὶ ἐπομένως εἰς τιμὴν $Z = z_1(a)$, καὶ διὰ $x_2 = 1$, εἰς τὸ σημεῖον B , ὅπου $Z = z_2(a)$.



Σχῆμα 7.9.1. Γραφικὸς προσδιορισμὸς τῶν μερικῶν γραμμομοριακῶν ιδιοτήτων.

Αἱ μερικαὶ γραμμομοριακαὶ ιδιότητες δύνανται νά προσδιορισθοῦν καὶ ἐκ τῶν φαινομένων γραμμομοριακῶν ιδιοτήτων.

Ἡ φαινομένη γραμμομοριακὴ ιδιότης τοῦ συστατικοῦ 2, \bar{z}_2 , ὁρίζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$\bar{z}_2 = \frac{Z - n_1 z_1^0}{n_2} \quad (7.9.26)$$

όπου z_1^0 ή γραμμομοριακή τιμή της Z διὰ τὸ καθαρὸν συστατικὸν 1. Αἱ φαινόμενα γραμμομοριακά ιδιότητες δὲν ἔχουν φυσικὴν ἐρμηνείαν, δεδομένου ὅτι διὰ τυχόν ἀποκλίσεις ἐκ τῆς προσθετικότητος εἰς ἑκτατικὴν τινα ιδιότητα, κατὰ τὴν ἀνάμειξιν δύο οὐσιῶν, θεωροῦμεν, κατὰ τὸν ὄρισμόν, ὑπεύθυνον ἓν ἐκ τῶν συστατικῶν. Εἶναι προφανὲς ὅτι δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ὀρισθοῦν συγχρόνως φαινόμενα γραμμομοριακά ιδιότητες δι' ἀμφοτέρω τὰ συστατικά. Ἡ σημασία των ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι αὐτὰ προσδιορίζονται πειραματικῶς καί, ὡς θὰ ἴδωμεν, ὀδηγοῦν εἰς τὸν ὑπολογισμόν τῶν μερικῶν γραμμομοριακῶν ιδιοτήτων. Ἡ ἐξίσωσις (26) λυομένη ὡς πρὸς Z γράφεται:

$$Z = n_1 z_1^0 + n_2 \bar{z}_2 \quad (7.9.27)$$

Διαφορίζοντες τὴν τελευταίαν ταύτην ὡς πρὸς n_2 , τηροῦντες τὰς T, P καὶ n_1 σταθεράς, ἔχομεν:

$$z_2 = \bar{z}_2 + n_2 \left(\frac{\partial \bar{z}_2}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} = \bar{z}_2 + \left(\frac{\partial \bar{z}_2}{\partial \ln n_2} \right)_{P, T, n_1} \quad (7.9.28)$$

Δεδομένου ὅτι $n_1 =$ σταθερόν, ἡ (28) δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$z_2 = \bar{z}_2 + \left(\frac{\partial \bar{z}_2}{\partial \ln \frac{n_2}{n_1}} \right)_{P, T, n_1} = \bar{z}_2 + \left(\frac{\partial \bar{z}_2}{\partial \ln \frac{x_2}{x_1}} \right)_{P, T, n_1} \quad (7.9.29)$$

Ἡ τιμὴ τῆς z_2 , ὡς συναρτήσεως τῆς x_2 , δύναται εὐκόλως νὰ εὔρεθῇ ἐκ τῆς γραφικῆς ἀποδόσεως πειραματικῶν τιμῶν \bar{z}_2 ἔναντι τοῦ $\ln \frac{x_2}{x_1} = \ln \frac{x_2}{1-x_2}$ (σχ. 2). Οὕτως ἡ τιμὴ τῆς z_2 εἰς $x_2 = \alpha$ εὐρίσκεται ἐκ τοῦ σημείου τομῆς τῆς ἐφαπτομένης τῆς καμπύλης $\bar{z}_2 = f \left(\ln \frac{x_2}{1-x_2} \right)$, εἰς $\ln \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$, μὲ τὴν τεταγμένην εἰς $1 + \ln \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$.

Πράγματι, ὡς ἐκ τοῦ σχήματος (2) προκύπτει:

$$A\Gamma = AB + B\Gamma = \bar{z}_2 + 1 \left(\frac{\partial \bar{z}_2}{\partial \ln \frac{x_2}{1-x_2}} \right)_{P, T, n_1} = z_2$$

Ἡ z_1 ὑπολογίζεται ἐμμέσως ἐκ τῶν z_2 καὶ \bar{z}_2 ὡς ἀκολούθως:

Ἡ ἐξίσωσις (9) διὰ δύο συστατικά γράφεται:

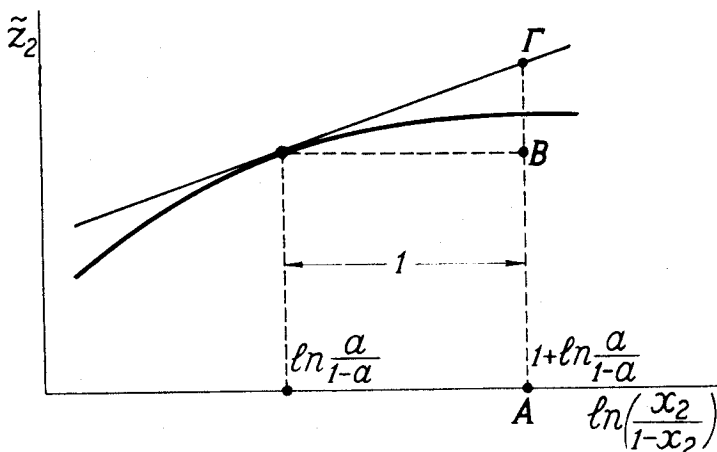
$$Z = n_1 z_1 + n_2 z_2 \quad (7.9.30)$$

Ἐξισώνοντες τὴν (27) καὶ (30) ἔχομεν :

$$n_1 z_1 + n_2 z_2 = n_1 z_1^0 + n_2 \bar{z}_2 \quad (7.9.31)$$

καὶ ἔπομένως :

$$z_1 - z_1^0 = \frac{n_2}{n_1} (\bar{z}_2 - z_2) \quad (7.9.32)$$



Σχήμα 7.9.2. Προσδιορισμός τῆς μερικῆς γραμμομοριακῆς ιδιότητος z_2 ἐκ τῆς καμπύλης $\bar{z}_2 = f(x_2)$.

Δεδομένου ὅτι διὰ $x_2 \rightarrow 0$, $z_1 \rightarrow z_1^0$, ἔχομεν ἐκ τῆς (32) ὅτι $\bar{z}_2 \rightarrow z_2$. Ἐὰν ἡ z_2 εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς συνθέσεως, τότε, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς (14) ἐφαρμοζομένης διὰ τὴν περίπτωσιν δύο συστατικῶν, καὶ ἡ z_1 πρέπει νὰ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς συνθέσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν $z_2 = \bar{z}_2 = z_2^0$ δι' ὅλας τὰς τιμὰς x_2 .

§ 7.10. Μεταβληταὶ συνθέσεως

Δίδομεν κατωτέρω τὰς μᾶλλον ἐν χρήσει μεταβλητὰς συνθέσεως ὡς καὶ τὰς μεταξὺ τῶν συνηθεστέρων ἐξ αὐτῶν σχέσεις :

Γραμμομοριακὴ μάζα συστατικοῦ i : M_i .

Ἄριθμὸς γραμμομορίων συστατικοῦ i : n_i .

Ὅλικὸς ἀριθμὸς γραμμομορίων φάσεως ἐκ c συστατικῶν : $n = \sum_1^c n_i$.

Γραμμομοριακὸν κλάσμα συστατικοῦ i : $x_i = \frac{n_i}{n}$.

Μάζα συστατικοῦ i : w_i .

Ὀλική μάζα συστήματος ἐκ c συστατικῶν: $w = \sum_1^c w_i = \sum_1^c n_i M_i$.

Κλάσμα μάζης: $z_i = \frac{w_i}{w}$.

Μερικαὶ πυκνότητες: $\rho_i = \frac{w_i}{V}$.

Πυκνότης φάσεως: $\rho = \frac{w}{V} = \frac{\sum_1^c n_i M_i}{V}$.

Γραμμομοριακὸς λόγος ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν 1: $r_i = \frac{n_i}{n_1}$.

Γραμμομοριακὴ συγκέντρωσις κατ' ὄγκον:

$$c_i = \frac{1000 n_i}{V} = \frac{1000 \rho n_i}{\sum_1^c n_i M_i}$$

Γραμμομοριακὴ συγκέντρωσις κατὰ βάρος ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν 1:

$$m_i = \frac{1000 n_i}{w_1} = \frac{1000 n_i}{n_1 M_1}$$

Εἰς τοὺς Πίνακας (1) καὶ (2) δίδονται αἱ σχέσεις μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν συνθέσεως x_i , m_i καὶ c_i .

Πίναξ 7.10.1. Σχέσεις μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν συνθέσεως συστήματος ἐκ c συστατικῶν.

$x_{i(i \neq 1)} =$	x_i	$\frac{m_i}{\frac{1000}{M_1} + \sum_2^c m_i}$	$\frac{M_1 c_i}{1000 \rho + \sum_2^c (M_1 - M_i) c_i}$
$x_1 =$		$\frac{1}{1 + \frac{M_1}{1000} \sum_2^c m_i}$	$\frac{1000 \rho - \sum_2^c M_i c_i}{1000 \rho + \sum_2^c (M_1 - M_i) c_i}$
$m_i =$	$\frac{1000 x_i}{M_1 x_1}$	m_i	$\frac{c_i}{\rho - \sum_2^c \frac{M_i c_i}{1000}}$
$c_i =$	$\frac{1000 \rho x_i}{\sum_1^c x_i M_i}$	$\frac{\rho m_i}{1 + \sum_2^c \frac{m_i M_i}{1000}}$	c_i

Πίναξ 7.10.2. Σχέσεις μεταξύ των μεταβλητών συνθέσεως συστήματος εκ δύο συστατικών.

$x_2 =$	x_2	$\frac{M_1 m_2}{1000 + M_1 m_2}$	$\frac{M_1 c_2}{1000 \rho - c_2(M_2 - M_1)}$
$m_2 =$	$\frac{1000 x_2}{M_1(1 - x_2)}$	m_2	$\frac{c_2}{\rho - \frac{M_2 c_2}{1000}}$
$c_2 =$	$\frac{1000 \rho x_2}{M_1 + x_2(M_2 - M_1)}$	$\frac{\rho m_2}{1 + \frac{m_2 M_2}{1000}}$	c_2

Τέλος μεταξύ του γραμμομοριακού κλάσματος x_i και του κλάσματος μάζης z_i ισχύει:

$$x_i = \frac{z_i}{\sum_{k=1}^c \left(\frac{M_i}{M_k} \right) z_k}$$

Διά συστήματα, εις τὰ ὅποια τὸ συστατικὸν 1 εὐρίσκεται ἐν μεγάλῃ περισσειᾷ, δηλαδὴ διὰ $x_1 \rightarrow 1$, ἔχομεν $\sum_1^c n_i M_i \simeq n_1 M_1$, $\sum n_i \simeq n_1$ καὶ $\rho \simeq \rho_1^0$.

Οὕτως αἱ σχέσεις μεταξύ τῶν μεταβλητῶν συγκεντρώσεως γράφονται:

$$x_i \simeq \frac{M_1}{1000} m_i, \quad x_i \simeq \frac{M_1}{1000 \rho_1^0} c_i, \quad c_i \simeq \rho_1^0 m_i, \quad x_i \simeq r_i$$