

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Ι

### Ε Ι Σ Α Γ Ω Γ Η

#### § 1.1. Φυσικαὶ μακροσκοπικαὶ θεωρίαι

Ὡς φυσικὴ θεωρία, ὑπὸ εὐρείαν ἔννοιαν, δύναται νὰ θεωρηθῆ ἓν συστηματικὸν σχῆμα προτάσεων, ἀποσκοποῦν εἰς τὴν ἐρμηνείαν ἢ περιγραφὴν μιᾶς κατηγορίας φαινομένων, τὰ ὁποῖα παρατηρήθησαν εἰς τὸ παρελθὸν ἢ ἀναμένεται νὰ συμβοῦν εἰς τὸ μέλλον ὑπὸ ὠρισμένας συνθήκας. Τὸ σχῆμα τοῦτο δύναται νὰ περιλαμβάνῃ ἀριθμὸν ἀνεξαρτήτων θεμελιωδῶν νόμων, ὡς καὶ ὀρισμοὺς ἢ ἐννοίας ἐχούσας σχέσιν μὲ τοὺς νόμους τούτους.

Ὡς φυσικὰ φαινόμενα ἐννοοῦμεν μεταβολὰς ἐπὶ ἀντικειμένων τοῦ φυσικοῦ κόσμου. Ἡ πρότασις αὕτη τοποθετεῖ τὰ ἀκόλουθα γενικὰ ἐρωτήματα: ἐπὶ ποίων ἀντικειμένων, ποῖαι αἱ μεταβολαὶ καὶ διατί συμβαίνουν;

Κατ' ἀρχὴν μεταβολὴ σημειουμένη ἐπὶ ἐνὸς συγκεκριμένου ἀντικειμένου συνεπάγεται μεταβολὰς τόσον εἰς ἀντικείμενα εὐρισκόμενα εἰς τὸ ἐγγὺς περιβάλλον, ὅσον, ἔστω καὶ μικροτέρας, καὶ εἰς ἀντικείμενα μακρὰν τοῦ ἀντικειμένου τούτου. Μία σύγχρονος συστηματικὴ μελέτη τῶν μεταβολῶν ἐφ' ὅλων τῶν ἀντικειμένων, τὰ ὁποῖα συμμετέσχον ἢ ἐδίγησαν καθ' οἷονδήποτε τρόπον ἐκ τῆς σημειωθείσης μεταβολῆς εἰς τὸ συγκεκριμένον ἀντικείμενον, καὶ δυσχερὲς εἶναι, ἂν ὄχι ἀδύνατος, καὶ δὲν προάγει τὴν κατανόησιν τοῦ φαινομένου. Εἶναι ἐπομένως σκόπιμον νὰ ἐπιλεγῆ ἓν ὠρισμένον τμήμα, ἐκ τῶν πραγματικῶν ἀντικειμένων τοῦ φυσικοῦ κόσμου, ὡς τὸ κυρίως ἀντικείμενον ἐρεύνης. Τὸ οὕτως ἀποχωριζόμενον τμήμα ὀνομάζομεν *φυσικὸν σύστημα*. Τοῦτο δύναται νὰ εἶναι ἓν στερεόν ἢ ἓν ρευστόν ἢ μίγμα ἀμφοτέρων, ἢ χῶρος κενὸς περιέχων μόνον ἠλεκτρομαγνητικὴν ἀκτινοβολίαν καί, γενικῶς, οἷονδήποτε ἀντικείμενον παντὸς βαθμοῦ πολυπλοκότητος (π.χ. θερμικὴ μηχανή, ἠλεκτρικὰ δίκτυα κλπ.).

Φυσικὰ τοιχώματα (π.χ. τὰ τοιχώματα δοχείου, εἰς τὸ ὁποῖον δυνατὸν νὰ περιέχεται τὸ σύστημα καὶ μετὰ τῶν ὁποίων ὑποτίθεται ὅτι δὲν ἀντιδρᾷ καθ' οἷονδήποτε τρόπον) ἢ γεωμετρικαὶ ἐπιφάνειαι καθορίζουν τὰ ὅρια τοῦ

συστήματος. Οιαδήποτε άλλα αντικείμενα, ή τμήμα του φυσικού κόσμου, ή, υπό γενικωτέραν έννοιαν, ὁ υπόλοιπος φυσικός κόσμος, μετὰ τῶν ὁποίων δύναται νὰ ἀλληλεπιδρᾷ τὸ ἐπιλεγέν σύστημα, ἀποτελοῦν τὸ περιβάλλον τούτου.

Ἡ ἀπάντησις εἰς τὸ ἐρώτημα «ποίου εἶδους μεταβολαὶ» δὲν εἶναι ἀπλῆ, ὑπὸ τὴν έννοιαν ὅτι εἶναι ἐνδεχόμενον νὰ χρησιμοποιήσωμεν ὄρους, οἱ ὅποιοι χρῆζουσι περαιτέρω ἐρμηνείας, καὶ οὕτω νὰ διατρέξωμεν τὸν κίνδυνον νὰ παρασυρθῶμεν εἰς κυκλικούς ὀρισμούς. Ὅπως δὴποτε ὁμως πρέπει νὰ δεχθῶμεν, ὡς ἀποτέλεσμα ἐμπειρίας, ὅτι τὰ συστήματα εἶναι φορεῖς ὀρισμένων φυσικῶν ποσοτήτων, τῶν ὁποίων ἡ γνῶσις εἶναι ἱκανὴ ἀλλὰ καὶ ἀπαραίτητος διὰ τὸν πλήρη χαρακτηρισμὸν τοῦ συστήματος καὶ ἐπομένως διὰ τὴν παρασκευὴν πιστοῦ ἀντιγράφου τούτου.

Κατ' ἀρχὴν ἡ ἀναγνώρισις τῆς ὑπάρξεως τῶν μεγεθῶν τούτων εἶναι συνυφασμένη, ἀμέσως ἢ ἐμμέσως, μετὰ τὰς αἰσθήσεις μας. Τὰ ἀντικείμενα τοῦ φυσικοῦ κόσμου δημιουργοῦν εἰς ἡμᾶς, μέσῳ τῶν αἰσθήσεων, φυσικὰς έννοιᾶς, ὡς π.χ. τὸ μήκος κλπ. Ἡ φυσικὴ έννοια, ὡς ἐκφράζουσα μίαν γενικὴν γνῶμην ἢ ἰδέαν, ὀδηγεῖ ἐκ διαισθήσεως εἰς τὴν προϋπόθεσιν ὅτι μετὰ τὰ ἀντικείμενα τοῦ φυσικοῦ κόσμου εἶναι συνυφασμένα ὀρισμένα ἀπόλυτα χαρακτηριστικά, τὴν «ἐρμηνείαν» τῶν ὁποίων πρέπει νὰ ἐπιδιώξωμεν. Ἡ προσπάθεια τῆς «ἐρμηνείας» μιᾶς φυσικῆς έννοιᾶς εἶναι ἀσφαλῶς ἐπιβεβλημένη. Εἶναι ὁμως περισσότερο ἐπείγουσα καὶ χρήσιμος ἢ ἀναζήτησις τρόπου ποσοτικῆς ἐκφράσεως μιᾶς φυσικῆς έννοιᾶς διὰ μιᾶς πειραματικῶς μετρησίμου φυσικῆς ποσότητος. Ἡ ἀκόλουθος πρότασις δύναται, κατ' ἀρχὴν, νὰ χρησιμεύσῃ ὡς ὀδηγὸς διὰ τὸν ὀρισμὸν μιᾶς φυσικῆς ποσότητος:

Μία φυσικὴ ποσότης ὀρίζεται δι' ἐνὸς συμβιβαστοῦ συνόλου σαφῶς προδιαγεγραμμένων πειραματικῶν διεργασιῶν, ὀδηγουσῶν εἰς μονοσήμαντον προσδιορισμὸν ταύτης, δηλ. τὸν χαρακτηρισμὸν τῆς φυσικῆς ποσότητος δι' ἐνὸς ἀριθμοῦ.

Οὕτω τὸ μήκος ἐνὸς ἀντικειμένου εἶναι ἐκείνη ἡ φυσικὴ ποσότης τούτου, εἰς τὴν ὁποίαν δυνάμεθα νὰ ἀντιστοιχίσωμεν ἓνα ἀριθμὸν, ἀκολουθοῦντες μίαν συγκεκριμένην διεργασίαν. Ἡ διεργασία αὕτη δύναται νὰ εἶναι ἡ ἀκόλουθος: κατασκευὴ ἀντιγράφων ράβδων καὶ χαρακτηρισμὸς, κατὰ παραδοχὴν, τοῦ μήκους τούτων διὰ τοῦ ἀριθμοῦ 1. Τὸ μήκος τοῦ ἀντικειμένου ἰσοῦται μετὰ τὸν ἀριθμὸν τῶν ράβδων, τὰς ὁποίας πρέπει νὰ τοποθετήσωμεν τὴν μίαν κατόπιν τῆς ἄλλης καὶ ἐν ἐπαφῇ κατὰ τὰ ἄκρα μετὰ τῶν δύο ἄκρων σημείων τοῦ ἀντικειμένου. Οἱ οὕτω προσδιοριζόμενοι ἀριθμοὶ κατὰ τὴν αὐτὴν ὡς ἄνω διεργασίαν ὑπὸ διαφόρων ἐρευνητῶν καὶ ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἀντικειμένου, εὐρισκομένου ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας, πρέπει νὰ συμπίπτουν ἐντὸς προκαθορισμένης ἀνοχῆς πειραματικοῦ σφάλματος. Δηλαδή ἡ τιμὴ δὲν πρέπει νὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν προῖστορίαν τοῦ ἀντικειμένου, ἀλλὰ μόνον ἀπὸ τὰς πα-

ρούσας συνθήκας τούτου. Ούτως ὁ ἀριθμὸς οὗτος ἐκφράζει τὴν τιμὴν μιᾶς φυσικῆς ποσότητος (ἢ μιᾶς ιδιότητος) τοῦ ἀντικειμένου.

Ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς τῶν φυσικῶν ποσοτήτων ἢ ιδιοτήτων ἑνὸς φυσικοῦ συστήματος, ἀντιστοιχῶν εἰς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀνεξαρτήτων διεργασιῶν, ἐκάστη τῶν ὁποίων ὀρίζει μίαν, καὶ μόνον μίαν, φυσικὴν ποσότητα, ποικίλλει ἀναλόγως τῆς πολυπλοκότητος τοῦ συστήματος. Ἐκεῖνο, τὸ ὁποῖον ἐνδιαφέρει περισσότερο, εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ιδιοτήτων, τῶν ὁποίων αἱ τιμαὶ εἶναι ἀναγκαῖαι καὶ ἐπαρκεῖς διὰ τὸν πλήρη χαρακτηρισμὸν τοῦ συστήματος, διαπιστούμενος πειραματικῶς ὡς ἀκολούθως :

Πρῶτος ἐρευνητὴς διεξάγει ἐπὶ δεδομένου συστήματος σειρὰν μετρήσεων καὶ προσδιορίζει τὰς τιμὰς ὠρισμένου ἀριθμοῦ φυσικῶν ποσοτήτων. Δεύτερος ἐρευνητὴς κατασκευάζει ἀντίγραφα, συμφωνοῦντα μὲ τὸ ἀρχικὸν ὡς πρὸς τὰς τιμὰς τῶν φυσικῶν ποσοτήτων τῶν μετρηθεισῶν ὑπὸ τοῦ πρώτου ἐρευνητοῦ. Τρίτος ἐρευνητὴς καλεῖται νὰ ἀναζητήσῃ τυχὸν ὑπαρχούσας διαφορὰς εἰς οἰανδήποτε ιδιότητα μεταξὺ τῶν οὕτω παρασκευασθέντων ἀντιγράφων. Ἐὰν εὑρεθῇ διαφορὰ εἰς τὴν τιμὴν μιᾶς φυσικῆς ποσότητος, ἢ τελευταία θὰ συμπεριληφθῇ μεταξὺ ἐκείνων τῶν φυσικῶν ποσοτήτων, αἱ ὁποῖαι θὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν τοῦ ἀρχικοῦ συστήματος. Ἀντίγραφα τοῦ συστήματος τούτου, βάσει τοῦ νέου ἀριθμοῦ ιδιοτήτων, θὰ κατασκευασθοῦν καὶ ἡ διεργασία θὰ ἐπαναληφθῇ, κατὰ τὸν ὡς ἄνω ἐκτεθέντα τρόπον, μέχρις ὅτου ἐρευνητὴς πειραματιζόμενος ἐπὶ ἀριθμοῦ ἀντιγράφων δὲν ἀνευρίσκει διαφορὰς, ἐντὸς προκαθωρισμένου πειραματικοῦ σφάλματος, εἰς τὴν τιμὴν οὐδεμιᾶς ιδιότητος. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ιδιοτήτων, τῶν ὁποίων αἱ τιμαὶ εἶναι ἀπαραίτητοι καὶ ἐπαρκεῖς διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν ἑνὸς συστήματος, ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι θὰ εἶναι δυνατόν νὰ παρασκευασθοῦν ἀπολύτως πιστὰ ἀντίγραφα τῆς καταστάσεως τούτου, ἀποτελεῖ τὸν ἐλάχιστον ἀριθμὸν ιδιοτήτων. Τὸ εἶδος τῶν ἐπιλεγεισῶν ιδιοτήτων ἀποτελεῖ θέμα προτιμήσεως, ἐπιβαλλομένης συνήθως ἐκ τῆς ἀκριβείας, μὲ τὴν ὁποίαν ὠρισμέναί ιδιότητες εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορισθοῦν, ἢ ἄλλων παραγόντων. Εἰς μαθηματικὴν γλῶσσαν ὁ ἐλάχιστος ἀριθμὸς ιδιοτήτων ἀποτελεῖ τὰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς τοῦ συστήματος, αἱ τιμαὶ τῶν ὁποίων καθορίζουν τὰς τιμὰς τῶν ὑπολοίπων ιδιοτήτων, τῶν τελευταίων ἀποτελουσῶν ἐξηρημέναις μεταβλητὰς τούτου.

Ἐὰν  $x_1, \dots, x_n$  εἶναι ἓν σύνολον ιδιοτήτων συστήματος καὶ ἀποδειχθῇ ὅτι αἱ τιμαὶ τῶν  $n - 1$  ιδιοτήτων καθορίζουν τὴν κατάστασιν τούτου πλήρως, δηλ. αἱ  $n - 1$  ιδιότητες εἶναι ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ τοῦ συστήματος, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν τὴν σχέσιν :

$$x_n = F(x_1, \dots, x_{n-1}) \quad (1.1)$$

Ἡ μορφή τῆς ἐξισώσεως θὰ εὑρεθῇ πειραματικῶς καὶ θὰ ἀποτελέσῃ τὴν

μαθηματικὴν ἔκφρασιν ἑνὸς φυσικοῦ νόμου, ἐὰν βεβαίως ἀποκλεισθῇ ἡ περιπτώσις, κατὰ τὴν ὁποίαν αὕτη ἀποτελεῖ ὄρισμὸν μιᾶς νέας φυσικῆς ποσότητος.

\*Ανάλογα πειράματα θὰ διεξαχθοῦν ἐπὶ διαφόρων συστημάτων πρὸς ἀναζήτησιν σχέσεων τῆς μορφῆς (1), ἢ διαφορικῶν ἢ ὀλοκληρωτικῶν ἔξι-σώσεων. \*Απὸ τὴν διερεύνησιν ἑνὸς ἀριθμοῦ ἔξι-σώσεων δυνατὸν νὰ διαπιστωθοῦν ὠρισμένα κοινὰ χαρακτηριστικά (π.χ. ὕπαρξις ἀκροτάτων κλπ.) μὲ ἐνδιαφέρουσαν φυσικὴν σημασίαν. Τοῦτο δυνατὸν νὰ ὀδηγήσῃ εἰς τὴν διατύπωσιν πλέον θεμελιωδῶν φυσικῶν νόμων καί, τέλος, εἰς τὴν θεμελίωσιν μιᾶς φυσικῆς θεωρίας.

Τὰ βασικά χαρακτηριστικά τῆς ὡς ἄνω σκιαγραφηθείσης μεθόδου πρὸς θεμελίωσιν μιᾶς φυσικῆς θεωρίας εἶναι δύο: πρῶτον, ἀφετηριαν τῆς μεθόδου ἀποτελεῖ ἡ ἄμεσος πειραματικὴ μέτρησις ἐπὶ φυσικῶν συστημάτων καὶ δεύ-τερον, ὡς συνέπεια τοῦ πρώτου, ἀπαιτεῖται ὅπως τὸ μέγεθος τοῦ ἀντικει-μένου προσφέρεται διὰ τὴν διεξαγωγὴν μετρήσεων πειραματικῶν. Ἡ πρώτη συνθήκη προσδίδει εἰς τὴν θεωρίαν *φαινομενολογικὸν χαρακτήρα*, ἡ δὲ δευτέρα *μακροσκοπικὸν* τοιοῦτον. Αἱ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον θεμελιούμεναι φυσικαὶ θεωρίαι ὀνομάζονται *φαινομενολογικαὶ μακροσκοπικαὶ φυσικαὶ θεωρίαι*. Συστήματα μεγέθους τοιοῦτου, ὡς τὰ συστήματα ἐκ μικροῦ ἀριθμοῦ ἀτόμων ἢ μορίων, ἐπὶ τῶν ὁποίων ἄμεσος μέτρησις εἶναι ἀδύνατος, δὲν ἐμπί-πτουν εἰς τὸν ἔλεγχον μακροσκοπικῶν θεωριῶν.

## § 1.2. Θερμοδυναμικὸν σύστημα

\*Ἡ κατάσταση ἑνὸς φυσικοῦ συστήματος ὀρίζεται διὰ τοῦ συνόλου τῶν τιμῶν τῶν ἀνεξαρτήτων μακροσκοπικῶν ιδιοτήτων ἢ ἀνεξαρτήτων μεταβλη-τῶν τούτου, τοῦ ἀριθμοῦ καθοριζομένου πειραματικῶς κατὰ τὰ λεχθέντα εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον.

\*Αποδεικνύεται πειραματικῶς ὅτι τὸ σύνολον τῶν ιδιοτήτων φυσικοῦ συστήματος δύναται νὰ διαιρεθῇ, τοῦλάχιστον κατὰ προσέγγισιν, εἰς ὑποσύνολα. Ὁ διαχωρισμὸς βασίζεται εἰς τὴν διαπίστωσιν ὅτι εἰς ἕκαστον ὑποσύνολον αἱ τιμαὶ ἑνὸς ἐλάχιστου ἀριθμοῦ ιδιοτήτων καθορίζουν τὰς τιμὰς τῶν ὑπολοίπων ιδιοτήτων τοῦ ὑποσυνόλου τούτου, δηλ. καθορίζουν μίαν μερικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος, κατὰ τρόπον ἀνεξάρτητον τῆς καταστάσεως τοῦ φυσικοῦ συστήματος, ὡς αὕτη ὀρίζεται βάσει τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀνεξαρ-τῆτων μεταβλητῶν, τοῦ ἀναφερομένου εἰς τὸ σύνολον τῶν ιδιοτήτων τούτου. Ὁ διαχωρισμὸς οὗτος ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν διαίρεσιν τῆς φυσικῆς εἰς δια-φόρους κλάδους. Οὕτως ἡ κατάσταση ἑνὸς μηχανικοῦ συστήματος ἔξ ὑλικῶν σημείων καθορίζεται διὰ τῶν γενικευμένων συντεταγμένων καὶ ὀρμῶν (ἢ τα-χυτήτων), ἑνὸς ἠλεκτρομαγνητικοῦ διὰ τῶν ἠλεκτρικῶν καὶ μαγνητικῶν ἐντά-

σεων πεδίου, συναρτήσῃ τῶν χωρικῶν συντεταγμένων κλπ.

Πλήρως, ἐν τούτοις, διαχωρισμὸς εἶναι δυνατὸς μόνον εἰς τὰ οὕτω χαρακτηριζόμενα ὡς ἰδανικὰ συστήματα (ἀσυμπίεστα ὑγρά, κενόν). Συνήθως παρατηρεῖται ἀσθενὴς ἢ ἰσχυρὰ σύζευξις, μεταξύ τῶν οὕτω διαχωρισθέντων συστημάτων, διὰ κοινῶν παραμέτρων (π.χ. ὑδροδυναμικῶν, ἠλεκτροστατικῶν καὶ θερμοδυναμικῶν εἰς συστήματα ἠλεκτροχημικά, κινούμενα ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἠλεκτροστατικῶν δυνάμεων κλπ.).

Ἡ φυσικὴ μακροσκοπικὴ θεωρία, ἡ ὁποία ἐρευνᾷ τὴν συμπεριφορὰν τῶν μακροσκοπικῶν μηχανικῶν συστημάτων, δηλ. τὴν κίνησιν ἀλληλεπιδρώντων ὑλικῶν σωμάτων, ἀποτελεῖ τὸ περιεχόμενον τῆς κλασσικῆς μηχανικῆς.

Ἡ θεωρία τῆς κλασσικῆς μηχανικῆς καὶ ἐπομένως ἔννοια συνυφασμέναι μὲ αὐτὴν ἢ προκύπτουσαι ἐξ αὐτῆς (π.χ. κινητικὴ ἐνέργεια, ἔργον, πίεσις, ἐλαστικαὶ δυνάμεις κλπ.) θεωροῦνται δεδομένα. Μία ἰδιαιτέρως ἀπλὴ κατάστασις μηχανικοῦ συστήματος εἶναι ἡ προκύπτουσα ἐὰν μηδενισθοῦν αἱ ταχύτητες καὶ αἱ ἐπιταχύνσεις τῶν μακροσκοπικῶν τμημάτων, ἐκ τῶν ὁποίων ἀποτελεῖται τὸ μηχανικὸν σύστημα. Τὴν τοιαύτην κατάστασιν χαρακτηρίζομεν ὡς κατάστασιν *στατικῆς ἰσορροπίας*.

Ὡς συνέπεια τῆς θεωρίας προκύπτει ἡ ἀρχὴ τῆς διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας εἰς μηχανικὰ συστήματα. Συμφώνως πρὸς τὴν ἀρχὴν ταύτην ἔργον προσφερόμενον εἰς μηχανικὸν σύστημα ἐμφανίζεται ὡς αὔξεις τῆς κινητικῆς ἢ δυναμικῆς ἐνεργείας τούτου, εἶναι δὲ ἐξ ὀλοκλήρου ἀνακτῆσιμον. Ἐν τούτοις, εἰς πολλὰς περιπτώσεις καὶ πρόχειρος, ἔστω, πειραματικὴ ἔρευνα ἀποκαλύπτει ὅτι ἡ ἀρχὴ τῆς διατηρήσεως τῆς μηχανικῆς ἐνεργείας δὲν φαίνεται ἰσχύουσα καὶ μάλιστα εἰς βαθμὸν ποικίλλοντα ἀπὸ συστήματος εἰς σύστημα. Ἡ ἀντίφασις εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας εἶναι μᾶλλον λεκτικὴ. Ἄντι νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἡ ὡς ἄνω ἀρχὴ δὲν ἰσχύει, πρέπει νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἡ ἀρχὴ ἐξακολουθεῖ μὲν νὰ ἰσχύη, τὸ φυσικὸν ὅμως σύστημα, ἐπὶ τοῦ ὁποίου παρατηρήθη ἀπόκλισις ἀπὸ τὴν ἀρχὴν, δὲν εἶναι μηχανικόν.

Μία σύγκρισις μεταξύ τῶν πειραματικῶν δεδομένων ἐπὶ τῆς μηχανικῆς συμπεριφορᾶς φυσικῶν συστημάτων εἶναι ἴσως ἐνδιαφέρουσα.

Ἐποθέσωμεν, ὅτι εἰς καθαρῶς μηχανικὸν σύστημα παρέχεται δεδομένη ποσότης ἔργου καὶ ὅτι τόσον ἡ ἀρχικὴ, ὅσον καὶ ἡ τελικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος εἶναι καταστάσεις στατικῆς ἰσορροπίας. Ἡ ἐνέργεια τοῦ συστήματος ἔχει αὐξηθῆ, ἡ δὲ αὔξεις, δεδομένης τῆς στατικῆς καταστάσεως τούτου, εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς σχετικῆς μετατοπίσεως τῶν τμημάτων του, δηλ. τῆς *παραμορφώσεως* τούτου. Τὸ μέγεθος τῆς προκληθείσης παραμορφώσεως δύναται νὰ καθορισθῆ ἐπὶ τῇ βάσει μεγεθῶν ἀναφερομένων μόνον εἰς τὴν γεωμετρίαν τοῦ συστήματος, τῶν καλουμένων *παραμορφωτικῶν*. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει εἰς περίπτωσιν μεταβολῶν εἰς τὴν ἐξωτερικὴν δυναμικὴν ἐνέργειαν ἢ τὴν ἐνέργειαν ἐλαστικῶν παραμορφώσεων. Ὡς βασικὸν συμπέρασμα

προκύπτει ὅτι αἱ μεταβολαὶ εἰς τὴν ἐνέργειαν μηχανικοῦ συστήματος, μὲ τερματικὰς καταστάσεις στατικῆς ἰσορροπίας, αἱ προκαλοῦμεναι ὑπὸ ἐξωτερικῶν ἐπιδράσεων, καθορίζονται πλήρως ἐκ τῶν ἐπὶ τοῦ συστήματος ἐπαγομένων παραμορφώσεων.

Διάφορος εἶναι ἡ κατάστασις εἰς περίπτωσιν μὴ μηχανικοῦ συστήματος. Ἐὰν ἐξετάσωμεν τὴν περίπτωσιν ρευστοῦ πληροῦντος ἐξ ὀλοκλήρου δοχείου ἐξ ἀνευδρότων τοιχωμάτων καὶ εὐρισκομένου εἰς στατικὴν ἰσορροπίαν. Διὰ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου διέρχεται ἀναδευτήρ, ὁ ὁποῖος, συνδεόμενος πρὸς ἐξωτερικὸν μηχανικὸν σύστημα διὰ καταλλήλου μηχανισμοῦ, δύναται νὰ θέσῃ εἰς κίνησιν τὸ ρευστὸν διὰ δεδομένον χρονικὸν διάστημα. Μετὰ παρέλευσιν ἐπαρκoῦς χρονικοῦ διαστήματος ἀπὸ τῆς διακοπῆς τῆς ἀναταράξεως τὸ σύστημα ἐπανακτᾷ τὴν κατάστασιν στατικῆς ἰσορροπίας. Ἡ γεωμετρία τοῦ συστήματος εἶναι ἡ αὐτὴ πρὸ καὶ μετὰ τὴν ἀνατάραξιν (ὁ μηχανισμὸς ἀναταράξεως δὲν θεωρεῖται τμῆμα τοῦ συστήματος, ἡ δὲ ἐπιφάνεια τοῦ ἀναδευτήρος ἀποτελεῖ ἐσωτερικὸν τοίχωμα τοῦ δοχείου). Μοναδικὴ παραμορφωτικὴ ιδιότης τοῦ συστήματος, θεωρουμένου ὡς μηχανικοῦ, εἶναι ὁ ὄγκος, ὁ ὁποῖος καὶ δὲν μετεβλήθη. Ἐν τούτοις, ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ μηχανικοῦ ἐξωτερικοῦ συστήματος, πρὸς τὸ ὁποῖον ὁ ἀναδευτήρ ἦτο συνδεδεμένος, δεδομένη ποσότης ἔργου προσεφέρθη εἰς τὸ ρευστόν. Ἡ μηχανικὴ ἐνέργεια τοῦ συστήματος, προσδιοριζομένη εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ἀρχικὴ καὶ τελικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος (ὡς μηχανικοῦ) εἶναι καταστάσεις στατικῆς ἰσορροπίας ἀπὸ τὴν γεωμετρίαν μόνην, δὲν μετεβλήθη. Πειραματικὸς ὅμως ἔλεγχος ἀποκαλύπτει, ὅτι ἡ τελικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος δὲν εἶναι ἀντίγραφον τῆς ἀρχικῆς. Οὕτω διαπιστοῦται διαφορὰ εἰς πολλὰ μακροσκοπικὰ μεγέθη τοῦ συστήματος, π.χ. εἰς τὴν πίεσιν, τὸν δείκτην διαθλάσεως, τὸ ἔξωδες, διὰ νὰ μὴ ἀναφέρωμεν τὴν θερμοκρασίαν, ὡς μὴ ὑπαγομένην εἰς τὰ μηχανικὰ μεγέθη. Τοῦτο ἀποδεικνύει ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ὁ ὄγκος τοῦ συστήματος, ὡς μοναδικὸν γεωμετρικὸν χαρακτηριστικὸν τούτου, δὲν ἐπαρκεῖ διὰ τὸν πλήρη καθορισμὸν τῆς καταστάσεως. Ἐὰν τὸ σύστημα ἦτο μηχανικόν, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν ὁμογενοῦς, ἰσοτρόπου, ἐλαστικοῦ, μὴ μονομερῶς καταπονηθέντος, στερεοῦ, ὁ ὄγκος θὰ ἦτο ἐπαρκὲς χαρακτηριστικὸν διὰ τὸν πλήρη καθορισμὸν τῆς στατικῆς καταστάσεως τούτου.

Γενικεύοντες τὰ δεδομένα τοῦ περιγραφέντος πειράματος ἀγόμεθα εἰς τὴν διαπίστωσιν ὅτι διὰ τὴν ἐπαρκῆ περιγραφὴν μὴ μηχανικῶν συστημάτων ἀπαιτεῖται πλὴν τοῦ συνόλου τῶν ἀπαραιτήτων παραμορφωτικῶν ιδιοτήτων, θεωρουμένου τοῦ συστήματος ὡς μηχανικοῦ καὶ εἰς καταστάσιν στατικῆς ἰσορροπίας, μία εἰσέτι ιδιότης, μὴ ἀνήκουσα μεταξὺ τῶν παραμορφωτικῶν (γεωμετρικῶν) ιδιοτήτων (π.χ. ἡ πίεσις, ἡ θερμοκρασία κλπ.).

Δεδομένου ὅτι τὸ ἀπλούστερον μηχανικὸν σύστημα ἀπαιτεῖ εἰς στατικὴν ἰσορροπίαν μίαν παραμορφωτικὴν ιδιότητα, τὸ ἀπλούστερον μὴ μη-

χανικόν σύστημα απαιτεί δια τὸν ἐπαρκῆ χαρακτηρισμόν του δύο μακροσκοπικὰς ιδιότητες, ἐκ τῶν ὁποίων τὴν μίαν τοῦλάχιστον μὴ παραμορφωτικοῦ χαρακτήρος. Τὰ τοιαῦτα μὴ μηχανικὰ συστήματα ὀνομάζομεν *θερμοδυναμικά*.

### § 1.3. Θερμοδυναμική Ισορροπία

Κατὰ τὴν περιγραφὴν τῆς καταστάσεως ἑνὸς φυσικοῦ συστήματος δὲν ἀπεκλείσθη τυχὸν ἐξάρτησις ταύτης ἀπὸ τὸν χρόνον. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην αἱ τιμαὶ τῶν φυσικῶν ποσοτήτων ἀναφέρονται εἰς «δεδομένην χρονικὴν στιγμήν». Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ πειράματος, τοῦ περιγραφομένου εἰς προηγούμενην παράγραφον, ὄχι μόνον ἡ κατάστασις τοῦ ρευστοῦ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀναταράξεως εἶναι συνάρτησις τοῦ χρόνου, ἀλλὰ καὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν φυσικῶν ποσοτήτων τῶν ἀπαραιτήτων διὰ τὴν πλήρη περιγραφὴν ταύτης εἰς δεδομένην στιγμήν εἶναι μέγας, εἰς ὠρισμένας δὲ περιπτώσεις δὲν εἶναι πεπερασμένος. Δυσκολίαι, πρὸς τούτοις, ἀναφύονται εἰς τὴν πειραματικὴν μέτρησιν τῶν μεγεθῶν τούτων, ἐὰν ἡ ταχύτης μεταβολῆς αὐτῶν εἶναι μεγάλη (ἢ ταχύτης ἀναταράξεως μεγάλη). Ἐὰν διακοπῆ ἡ ἀνατάραξις, τὸ δὲ σύστημα δὲν ἀντιδρᾷ καθ' οἷονδήποτε τρόπον μὲ τὸ περιβάλλον, ἢ, ἐὰν ἀντιδρᾷ, τὸ περιβάλλον εὐρίσκεται ὑπὸ σταθερᾶς συνθήκας, τὸ σύστημα διέρχεται διὰ σειρᾶς καταστάσεων αὐξήσεως ἀπλότητος διὰ νὰ καταλήξῃ εἰς μίαν ἰδιαίτερον ἀπλὴν κατάστασιν, χαρακτηριζομένην ἀπὸ τὸ ἀμετάβλητον, χρονικῶς, τῶν μακροσκοπικῶν του ιδιοτήτων.

Εἶναι ἐν τούτοις δυνατόν, παρὰ τὸ χρονικῶς ἀμετάβλητον τῆς καταστάσεως, νὰ διαπιστωθῇ εἰς ὠρισμένα συστήματα μετρήσιμος ροὴ ἐνεργείας ἢ ὕλης, εἴτε ἐντὸς τοῦ συστήματος, εἴτε μεταξὺ συστήματος καὶ περιβάλλοντος, λόγῳ ἐπιβεβλημένων ἐκ τοῦ περιβάλλοντος εἰδικῶν συνθηκῶν. Ἐὰν π.χ. τὰ ἄκρα ράβδου μεταλλικῆς εὐρίσκονται μονίμως εἰς ἐπαφὴν πρὸς σώματα διαφόρου ἀλλὰ σταθερᾶς θερμοκρασίας, θὰ διαπιστωθῇ, μετὰ παρέλευσιν ἱκανοῦ χρόνου, ροὴ ἐνεργείας σταθερᾶς ἐντάσεως κατὰ μῆκος τῆς ράβδου, αἱ δὲ ιδιότητες ταύτης, καίτοι τοπικῶς διάφοροι, καθίστανται χρονικῶς ἀμετάβλητοι.

Ἡ τελευταία αὕτη κατάστασις ὀνομάζεται *στάσιμος κατάστασις*. Ἡ κατάστασις συστήματος, ἢ χαρακτηριζομένη ἀπὸ τὸ χρονικῶς ἀμετάβλητον τῶν ιδιοτήτων της, ἀλλὰ καὶ συγχρόνως ἀπὸ ἔλλειψιν οἰασδήποτε πεπερασμένης ταχύτητος ροῆς ἐνεργείας ἢ ὕλης, ὀνομάζεται κατάστασις *θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας* ἢ ἀπλῶς *ἰσορροπίας*.

Ἡ κατάστασις θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας εἶναι, ὡς θὰ ἴδωμεν, συνυφασμένη μὲ τὸν δεῦτερον νόμον τῆς θερμοδυναμικῆς, ἢ μᾶλλον ὁ νόμος οὗτος ὀφείλει τὴν ὑπαρξίν του εἰς τὴν ὑπαρξίν θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας.

Πειραματική διαπίστωση περί ύπαρξεως γνησίας ισορροπίας δὲν εἶναι πάντοτε εὐχερής, δεδομένου ὅτι, εἰς πλείστας περιπτώσεις, ἡ ταχύτης ἀποκαταστάσεώς της εἶναι τόσο μικρά, ὥστε νὰ μὴ εἶναι δυνατὸς πειραματικὸς ἔλεγχος. Ἐνδείξεις μεταβολῆς δυνατὸν νὰ παράσχουν ἡ πειραματικὴ διαπίστωση ἀσημάντων, ἀλλὰ συστηματικῶς μονοπλευρῶν μεταβολῶν, ὡς καὶ ἡ ἀποκατάστασις τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως μετὰ προσωρινὴν διατάραξιν ταύτης. Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν οἰαδήποτε πειραματικὴ διαπίστωση περί ύπαρξεως γνησίας ισορροπίας δὲν εἶναι ἐφικτή, εἴμεθα ὑποχρεωμένοι νὰ δεχθῶμεν τὴν κατάστασιν ἡρεμίας ὡς κατάστασιν ισορροπίας, τὸ δὲ ἀληθὲς ἢ μὴ τῆς παραδοχῆς θὰ κριθῆ μεταγενεστέρως ἀπὸ πειραματικὰς ἐπαληθεύσεις ἢ διαψεύσεις θεωρητικῶν συμπερασμάτων.

#### § 1.4. Γενικὰ χαρακτηριστικὰ κλασσικῆς θερμοδυναμικῆς

Ἡ ὕπαρξις μὴ μηχανικῶν συστημάτων, τῶν θερμοδυναμικῶν, ἔδωσεν ἀφορμὴν εἰς τὴν δημιουργίαν ἐνὸς νέου μακροσκοπικοῦ κλάδου, τῆς φαινομενολογικῆς ἢ κλασσικῆς θερμοδυναμικῆς, ἢ ἀπλῶς θερμοδυναμικῆς. Βάσιν τῆς θεωρίας τοῦ κλάδου τούτου ἀποτελεῖ σύστημα τεσσάρων θεμελιωδῶν νόμων, ὁμοῦ μετὰ μικροῦ ἀριθμοῦ παραδοχῶν, ἐπεχουσῶν θέσιν βοηθητικῶν νόμων.

Ὁ φαινομενολογικὸς χαρακτήρ τῆς θεωρίας ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι, οἱ νόμοι τῆς θερμοδυναμικῆς δὲν ἀποδεικνύονται ἐκ πειραματικῶν μετρήσεων ἐπὶ πεπερασμένου ἀριθμοῦ συστημάτων, ἀλλὰ ἀποτελοῦν γενικεύσεις βασιζομένας εἰς τὴν συμπεριφορὰν περιορισμένου ἀριθμοῦ συστημάτων. Ἀπόδειξιν τῆς ἰσχύος τῶν νόμων τούτων ἀποτελεῖ ὁ πειραματικὸς ἔλεγχος τῆς ὑπ' αὐτῶν δημιουργουμένης θεωρίας. Δεδομένου δὲ ὅτι ὁ πειραματικὸς ἔλεγχος ἀπέβη πάντοτε ὑπὲρ τῶν νόμων, δύναται νὰ λεχθῆ, ἀντιστρόφως, ὅτι ὁ θερμοδυναμικὸς ἔλεγχος ἀποτελεῖ ἀπολύτως ἀσφαλὲς κριτήριον ἐλέγχου τῆς πειραματικῆς συμπεριφορᾶς τῶν μακροσκοπικῶν συστημάτων.

Ἰδιαίτερον χαρακτηριστικὸν τῆς θεωρίας εἶναι ἡ εἰσαγωγή φυσικῶν ποσοτήτων, ὡς τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς ἐντροπίας, ποσοτήτων μὴ προβλεπομένων ὑπὸ τῆς μηχανικῆς, ἀλλὰ καὶ μὴ δυναμένων νὰ ἀναχθῶν εἰς τὸ σύστημα τῶν θεμελιωδῶν φυσικῶν ποσοτήτων τῆς τελευταίας. Δημιουργεῖται οὕτω τελειῶς διάφορον σύστημα μὲ βάσιν τὰ προαναφερθέντα μεγέθη.

Ἡ θερμοδυναμικὴ περιορίζεται ἐπὶ συστημάτων εὐρισκομένων εἰς κατάστασιν ισορροπίας, δεδομένου ὅτι τόσο ἡ θερμοκρασία ὅσον καὶ ἡ ἐντροπία, ποσότητες καθαρῶς θερμοδυναμικαί, ὀρίζονται μόνον ἐπὶ συστημάτων ἐν ισορροπία. Κατ' ἐπέκτασιν ἐφαρμόζεται καὶ ἐπὶ διεργασιῶν, τῶν καλουμένων ψευδοστατικῶν, αἱ ὁποῖαι, ὡς ἐκ τῆς βραδύτητος διεξαγωγῆς των, δύνανται



νά θεωρηθῶν ὡς ἀποτελοῦσαι συνεχή ἀκολουθίαν καταστάσεων ἰσορροπίας καὶ ὡς ἐκ τούτου εἶναι ἀνεξάρτητοι τοῦ χρόνου. Οὕτως ὁ χρόνος δὲν ὑπείσχεται μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν τῶν θερμοδυναμικῶν συστημάτων.

Ἡ κλασικὴ θερμοδυναμικὴ, συμπληρουμένη διὰ προσθέτων γενικεύσεων ἐμπειρικοῦ χαρακτῆρος, ἐπεκτείνεται καὶ εἰς τὴν ἔρευναν ὠρισμένων διεργασιῶν μὲ πεπερασμένην ταχύτητα, ἀποτελοῦσα οὕτως ἀνεξάρτητον κλάδον, τὴν *θερμοδυναμικὴν τῶν μὴ ἀντιστρεπτῶν διεργασιῶν*.

Ἡ κλασικὴ θερμοδυναμικὴ ὀδηγεῖ εἰς σχέσεις μεταξὺ τῶν φυσικῶν ποσοτήτων μιᾶς οὐσίας, μὴ διαφοροποιουμένης ὅμως ὡς πρὸς τὴν φύσιν τῶν οὐσιῶν καὶ ἐπομένως γενικοῦ χαρακτῆρος. Αἱ σχέσεις αὗται δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν κατὰ ποικίλους τρόπους εἰς τὴν ἔρευναν τῶν μακροσκοπικῶν συστημάτων. Οὕτω, δύνανται : α) νὰ ἀποτελέσουν ἔλεγχον πειραματικῶν μετρήσεων διὰ τῆς ἐπαληθεύσεως ἢ μὴ τῶν καταλλήλων ἐξισώσεων τῇ βοήθειᾳ τῶν πειραματικῶς μετρηθεισῶν ποσοτήτων, β) νὰ ὀδηγήσουν εἰς τὸν ὑπολογισμόν τῆς μιᾶς ἐκ τῶν ὑπείσερχομένων εἰς τὴν ἐξίσωσιν ποσοτήτων, ὅταν αἱ ὑπόλοιποι εἶναι ἐκ μετρήσεων γνωσταί. Τοῦτο εἶναι ἰδιαίτερος σημαντικὸν εἰς τὰς περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας ἡ πειραματικὴ μέτρσις ἑνὸς μεγέθους εἶναι λίαν δυσχερῆς (ὡς π.χ. τῆς ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον θερμοχωρητικότητος).

Ἡ θεωρία ὀδηγεῖ ἐπίσης εἰς τὴν διαμόρφωσιν τῶν οὕτως ὀνομαζομένων θεμελιωδῶν ἐξισώσεων, ἡ γνῶσις τῆς δομῆς τῶν ὁποίων παρέχει τὴν δυνατότητα ὑπολογισμοῦ ὄλων τῶν μακροσκοπικῶν χαρακτηριστικῶν οὐσίας τινὸς ἐκ μετρήσεων τῶν ὑπείσερχομένων εἰς ἐκάστην τούτων καταλλήλων ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν. Ἡ δομὴ τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων δὲν προκύπτει ἐκ τῆς θεωρίας τῆς θερμοδυναμικῆς, δύνανται ὅμως νὰ προσδιορισθῇ πειραματικῶς ἢ νὰ προκύψῃ ἐξ ἄλλων θεωριῶν. Ἰδιαίτερος σημαντικὸν χαρακτηριστικὸν τούτων εἰς σύνθετα συστήματα εἶναι ὁ καθορισμὸς τῆς καταστάσεως ἰσορροπίας, εἰς τὴν ὁποίαν θὰ ὀδηγηθοῦν τὰ σύνθετα συστήματα, ἐὰν εἰς ταῦτα δημιουργηθοῦν συνθήκαι ἐνάρξεως αὐθορμήτου (φυσικῆς) διεργασίας. Τέλος αἱ ἐξισώσεις καθορίζουν τὰ γενικά καὶ εἰδικὰ κριτήρια εὐσταθοῦς καταστάσεως ἰσορροπίας ὑπὸ ποικίλας ἐξωτερικᾶς συνθήκας.

Ἡ θερμοδυναμικὴ θεωρία, ἀναπτυσσομένη κατὰ τρόπον ἀξιωματικόν, συγκαταλέγεται μεταξὺ τῶν φυσικῶν θεωριῶν, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ ἀνθέξουν εἰς αὐστηρὰν μαθηματικὴν κριτικὴν. Ἀπηλλαγμένη δὲ τῶν εἰδικῶν χαρακτηριστικῶν τῶν συστημάτων, καὶ ἐπομένως γενικοῦ χαρακτῆρος, τυγχάνει εὐρυτάτων ἐφαρμογῶν τόσον εἰς τὴν χημείαν καὶ τὴν φυσικὴν ὅσον καὶ τὴν τεχνολογίαν.

Ὡς φαινομενολογικὴ θεωρία οὐδεμίαν προσπάθειαν καταβάλλει, ἀλλὰ οὔτε ἔχει τὴν δυνατότητα συσχετισμοῦ τῶν μακροσκοπικῶν φυσικῶν ποσοτήτων πρὸς τὰ χαρακτηριστικὰ μεγέθη τῶν σωματιδίων (ἰστόμων, μορίων

κλπ.), ἐκ τῶν ὁποίων τὸ σύστημα ἀποτελεῖται. Ἐρωτήματα ἀφορῶντα εἰς τὸ συνεχές ἢ μὴ τῆς ὕλης δὲν ἀναφύονται, ὡς ἐκ τούτου δὲ ἡ θεωρία ταύτης παρέμεινεν ἀνέπαφος ἀπὸ τὰς ἐξελίξεις τῆς ἀτομικῆς θεωρίας. Δὲν δύναται ὅμως νὰ δώσῃ ἀπάντησιν εἰς τὰ ἀκόλουθα βασικά προβλήματα: α) εἰς τὸ πρόβλημα τῆς ἐρμηνείας τῶν θερμοδυναμικῶν νόμων καὶ β) εἰς τὸ πρόβλημα τῆς λεπτομεροῦς δομῆς τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων δι' ἐκάστην ἐπὶ μέρους οὐσίαν.

Εἶναι προφανές ὅτι ἀπάντησιν, ἀκόμη καὶ εἰς τὸ πρῶτον πρόβλημα, δύναται νὰ δώσῃ θεωρία ὑπερκειμένη καὶ ἐπομένως γενικωτέρα τῆς θερμοδυναμικῆς, δηλ. δυναμένη νὰ ἀποτελέσῃ ἀφετηρίαν περισσοτέρων τῆς μιᾶς ἰσοδυναμῶν θεωριῶν. Τοιαύτη γενικωτέρα θεωρία εἶναι βεβαίως ἡ ἀτομικὴ θεωρία τῆς ὕλης, ὃ δὲ ἐκ ταύτης διαμορφούμενος κλάδος, πρὸς ἐρμηνείαν τῆς συμπεριφορᾶς μακροσκοπικῶν συστημάτων ἐν ἰσορροπία, εἶναι ἡ *στατιστικὴ μηχανικὴ ἢ στατιστικὴ θερμοδυναμικὴ*. Κατὰ τὴν διαμόρφωσιν τοῦ κλάδου τούτου λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν τὸ γεγονός ὅτι διὰ τὴν ἐρμηνείαν τῶν νόμων τῆς θερμοδυναμικῆς δὲν ἀπαιτεῖται ἀναφορὰ εἰς τὰ ἰδιαίτερα χαρακτηριστικὰ τῶν ἀτόμων ἢ μορίων τοῦ μακροσκοπικοῦ συστήματος, δεδομένου ὅτι οἱ νόμοι τῆς θερμοδυναμικῆς διατυπῶνται κατὰ τρόπον ἀνεξάρτητον τῆς φύσεως τῶν συστημάτων.

Ἡ στατιστικὴ θερμοδυναμικὴ θεωρεῖ τὸ μακροσκοπικὸν σύστημα ὡς ἐν πλήθους στοιχειωδῶν σωματιδίων, συνιστώντων ἐν καθαρῶς μηχανικὸν σύστημα. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει εἶναι δυνατόν νὰ περιγραφῇ τοῦτο πλήρως δι' ἐφαρμογῆς τῶν νόμων τῆς μηχανικῆς (κλασσικῆς ἢ κβαντικῆς ἀδιαφόρως ὡς πρὸς τὸ πρῶτον πρόβλημα). Δεδομένου ὅμως ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν μεταβλητῶν ἑνὸς δυναμικοῦ συστήματος, μεγέθους συνήθων μακροσκοπικῶν συστημάτων, εἶναι τῆς τάξεως  $10^{23}$  καὶ ἡ ὑπόνοια, ἔστω, λύσεως τοῦ προβλήματος πρέπει νὰ θεωρηθῇ ὡς παράλογος. Πάντως μία τοιαύτη λύσις, εἰς τὴν κλασσικὴν περίπτωσιν, θὰ παρείχε τὴν θέσιν καὶ τὴν ὁρμὴν (ἢ ταχύτητα) ἐκάστου τῶν σωματιδίων συναρτήσει τοῦ χρόνου. Τὸ ἐνδιαφέρον ὅμως τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς συγκεντρῶνται ἐπὶ ὠρισμένων μακροσκοπικῶν ποσοτήτων συστήματος μακροσκοπικῶς ἐν ἡρεμίᾳ καὶ ἐπομένως χαρακτηριστικῶν, ὡς ἡ πίεσις, ἡ θερμοκρασία κλπ., τῶν ὁποίων αἱ τιμαὶ εἶναι ἀνεξάρτητοι τοῦ χρόνου. Ἀναμφιβόλως καὶ αἱ ποσότητες αὗται θὰ παρείχοντο μεταξὺ τῶν πληροφοριῶν, τὰς ὁποίας θὰ ἔδιδεν ἐνδεχομένη λύσις τοῦ δυναμικοῦ τούτου προβλήματος. Πρέπει ὅμως νὰ δεχθῶμεν, ὅτι μία τόσο λεπτομερειακὴ θέσις τοῦ προβλήματος διὰ τὴν ἐρμηνείαν φυσικῶν ποσοτήτων τοῦ τύπου τῶν προαναφερθεισῶν εἶναι ὑπερβολικὴ. Τὰ τελευταῖα μεγέθη ἐκφράζουσι μέσση συμπεριφορὰν εἰς τὸ χρονικὸν διάστημα διαρκείας ἑνὸς πειραματικοῦ προσδιορισμοῦ, ὑπολείπονται δὲ τεραστίως εἰς ἀκρίβειαν ἐκείνης,

τὴν ὁποῖαν θὰ ἔδιδεν ἡ πλήρης λύσις τῶν ἐξισώσεων τοῦ μηχανικοῦ συστήματος.

Ἡ στατιστικὴ θερμοδυναμικὴ ἀντιμετωπίζει τὸ πρόβλημα μὲ μέθοδον περισσότερο ἀποτελεσματικὴν καὶ συγχρόνως ἱκανοποιούσαν τὴν ἀκρίβειαν τῶν πειραματικῶν μετρήσεων. Αὕτη συνίσταται εἰς συνδυασμὸν τῆς μηχανικῆς μετὰ μεθόδων τῆς στατιστικῆς. Ὁ ρόλος τῆς μηχανικῆς περιορίζεται εἰς γενικὰς προτάσεις, εἰς τρόπον ὥστε νὰ καθίσταται δυνατὴ ἡ ἐφαρμογὴ τῶν μεθόδων τῆς στατιστικῆς.

Ἡ θερμοδυναμικὴ, συμπληρουμένη ὑπὸ τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς, δὲν ἀποτελεῖ πλέον γενικὴν θεωρίαν, ἀνεξάρτητον τῆς ἀτομικῆς θεωρίας. Ἐν τούτοις, ἡ συμβολὴ τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς εἰς τὴν λύσιν τοῦ προβλήματος τῶν θεμελιωδῶν ἐξισώσεων τῆς θερμοδυναμικῆς περιορίζεται, πρὸς τὸ παρόν, ἐπὶ μᾶλλον μικροῦ ἀριθμοῦ σχετικῶς ἀπλῶν συστημάτων, διὰ μακρὸν δὲ χρονικὸν διάστημα ἡ λύσις τοῦ προβλήματος τούτου εἰς συστήματα πολὺπλοκα, ὡς εἶναι τὸ σύνολον σχεδὸν τῶν χημικῶν συστημάτων, θὰ στηρίζεται ἐπὶ πειραματικῶν μετρήσεων.

## § 1.5. Όρισμοί

Κατωτέρω δίδονται οἱ ὀρισμοὶ βασικῶν τινῶν ἔννοιῶν, τῶν ὁποίων προβλέπεται ἐπανειλημμένη χρῆσις κατὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῆς θεωρίας τῆς θερμοδυναμικῆς. Πρὸς ἐνιαίαν παρουσίαν τούτων μεταφέρομεν ἐνταῦθα καὶ τοὺς ἐξ αὐτῶν εἰσαχθέντας ὀρισμοὺς εἰς τὰς προηγουμένας παραγράφους.

**Φυσικὸν μακροσκοπικὸν σύστημα. Περιβάλλον.** Ὡς φυσικὸν μακροσκοπικὸν σύστημα ὀρίζεται τμήμα ὕλης ἢ χώρος, εἰς τὸν ὁποῖον δρᾷ ἡλεκτρομαγνητικὴ ἀκτινοβολία, μεγέθους ἱκανοῦ ὥστε νὰ δύνανται νὰ διεξαχθῶσιν ἐπ' αὐτοῦ πειραματικαὶ μετρήσεις, ἀποχωριζόμενον τοῦ ὑπολοίπου φυσικοῦ κόσμου διὰ φυσικῶν τοιχωμάτων ἢ γεωμετρικῶν ἐπιφανειῶν καὶ ἀποτελοῦν τὸ ἀντικείμενον ἐρεῦνης. Πᾶν ἀντικείμενον εὐρισκόμενον ἐκτὸς τοῦ ὡς ἄνω ὀρισθέντος συστήματος, ὑπὸ γενικωτέραν ἔννοιαν ὁ ὑπόλοιπος φυσικὸς κόσμος, ὀνομάζεται περιβάλλον. Ὑπὸ στενωτέραν ἔννοιαν τὸ περιβάλλον ἀποτελοῦν ἕτερα συστήματα, δυνάμενα νὰ ἔχουν μετρήσιμον ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ συστήματος.

**Μακροσκοπικαὶ φυσικαὶ ποσότητες ἢ ιδιότητες.** Ὡς τοιαῦται ὀρίζονται τὰ μακροσκοπικὰ χαρακτηριστικὰ τοῦ συστήματος, τὰ μετρηθέντα βάσει τῆς εἰς τὴν § 1.1 περιγραφομένης μεθόδου, ἐξαρτώμενα ἀπὸ τὰς εἰς δεδομένην στιγμὴν ἐπικρατούσας εἰς τὸ σύστημα συνθήκας καὶ ἀνεξάρτητα τῆς προΐστορίας τούτου. Ὁ ἐλάχιστος ἀριθμὸς ιδιοτήτων, τῶν ὁποίων αἱ τιμαὶ εἶναι ἀναγκαῖαι καὶ ἐπαρκεῖς, ὥστε ἀντίγραφα παρασκευαζόμενα βάσει τούτων νὰ μὴ διαφέρουν εἰς τὴν τιμὴν οὐδεμιᾶς μακροσκοπικῆς ιδιότητος, ἀπο-

τελεῖ τὸν ἐλάχιστον ἀριθμὸν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ συστήματος.

Ἐν σύνολον τιμῶν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν ὀρίζει μίαν κατάστασιν τοῦ συστήματος.

Ἰδιότητες ὀρίζομεναι δι' ἐτέρων ἢ δυνάμεναι νὰ ἀναλυθοῦν εἰς ἐτέρας, καλοῦνται *παράγωγοι*, αἱ δὲ μὴ δυνάμεναι νὰ ἀναλυθοῦν καὶ ἐπομένως μετρούμεναι κατὰ τὰ λεχθέντα εἰς τὴν § 1.1 καλοῦνται *πρωτογενεῖς*.

**Θερμοδυναμικὸν σύστημα** ὀνομάζεται τὸ φυσικὸν μακροσκοπικὸν σύστημα, διὰ τὸν πλήρη χαρακτηρισμὸν τοῦ ὁποίου ἀπαιτεῖται, πέραν τοῦ συνόλου τῶν ἀνεξαρτήτων παραμορφωτικῶν (γεωμετρικοῦ χαρακτήρος) μεταβλητῶν, τῶν ἀπαιτουμένων διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν τοῦ συστήματος θεωρουμένου τούτου ὡς μηχανικοῦ καὶ ἐν καταστάσει στατικῆς ἰσορροπίας, μία εἰσέτι μὴ παραμορφωτικὴ μεταβλητὴ.

**Ὡς θερμοδυναμικὴ κατάστασις ἰσορροπίας**, ἢ ἀπλῶς θερμοδυναμικὴ ἰσορροπία, ὀρίζεται ἡ κατάστασις τοῦ θερμοδυναμικοῦ συστήματος, εἰς τὴν ὁποίαν α) αἱ θερμοδυναμικαὶ ιδιότητες εἶναι ἀνεξάρτητοι τοῦ χρόνου καὶ β) οὐδὲν ρεῦμα ὕλης ἢ ἐνεργείας ὑφίσταται εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ συστήματος ἢ μεταξὺ συστήματος καὶ περιβάλλοντος. Καταστάσεις ἰκανοποιῶσαι μόνον τὴν πρώτην συνθήκην ὀνομάζονται *στάσιμοι*.

Αἱ μακροσκοπικαὶ ιδιότητες ἢ μεταβληταί, διὰ τῶν τιμῶν τῶν ὁποίων δύνανται νὰ χαρακτηρισθῇ ἡ θερμοδυναμικὴ κατάστασις ἰσορροπίας, ὀνομάζονται *θερμοδυναμικαί*, διακρίνονται δὲ εἰς *ἐκτατικὰς* καὶ *ἐντατικὰς*.

α) *Ἐκτατικαὶ ιδιότητες*. Ἐστω σύστημα εἰς δεδομένην κατάστασιν, διηρημένον διὰ φυσικῶν διαχωρισμάτων ἢ γεωμετρικῶν ἐπιφανειῶν εἰς  $n$  τμήματα. Μία ιδιότης  $X$  τοῦ συστήματος ὀνομάζεται *ἐκτατικὴ*, ἐὰν ἰσχύη ἡ σχέσις  $X = \sum_1^n x_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ), ὅπου  $x_i$  ἡ τιμὴ τῆς ιδιότητος εἰς τὸ τμήμα  $i$

τούτου. Μία ἐκτατικὴ ιδιότης εἶναι συγχρόνως καὶ συντηρητικὴ, ἐὰν τὸ ἄθροισμα τῶν τιμῶν τῆς ιδιότητος ταύτης ἐπὶ τοῦ συστήματος καὶ τοῦ περιβάλλοντος εἶναι σταθερὸν δι' ὅλας τὰς δυνατὰς καταστάσεις τοῦ συστήματος καὶ περιβάλλοντος (π. χ. ἡ μᾶζα).

β) *Ἐντατικαὶ ιδιότητες*. Μία ιδιότης χαρακτηρίζεται ὡς *ἐντατικὴ*, ἐὰν εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ μεγέθους τοῦ συστήματος, ἢ δὲ τιμὴ ταύτης ὀρίζεται εἰς ἕκαστον σημεῖον τούτου.

Τὰ συστήματα διακρίνονται ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἐντατικῶν ιδιοτήτων εἰς *ὁμοιογενῆ* ἢ *μονοφασικὰ* καὶ εἰς *ετερογενῆ* ἢ *πολυφασικὰ*. Σύστημα ὀνομάζεται ὁμοιογενές, ἐὰν αἱ ἐντατικαὶ ιδιότητες ἢ ἔχουν τὴν αὐτὴν τιμὴν καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τούτου ἢ, εἰς περίπτωσιν ἐξωτερικῶν πεδίων (ὡς βαρύτητος) καὶ ἐφ' ὅσον ἢ διάττασις τοῦ συστήματος κατὰ τὴν κατεύθυνσιν τοῦ πεδίου εἶναι σημαντικὴ, εἶναι συνεχεῖς συναρτήσεις τῆς διαστάσεως τοῦ συστήματος κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου.

Σύστημα ονομάζεται ετερογενές, ἐὰν αἱ ἐντατικά ἰδιότητες ἔχουν διαφορετικὰς τιμὰς ἢ δὲν εἶναι συνεχεῖς συναρτήσεις εἰς διαφόρους περιοχὰς τοῦ συστήματος, δηλαδὴ ὑφίστανται ἐπιφάνειαι ἀσυνχείας. Ἐκάστη ὁμοιογενὴς περιοχὴ συστήματος ἀποτελεῖ μίαν φάσιν τούτου.

Τὰ συστήματα ἀναλόγως τῶν δυνατοτήτων ἀλληλεπιδράσεως μὲ τὸ περιβάλλον (τούτων καθοριζομένων ἐκ τῆς φύσεως τῶν τοιχωμάτων) διακρίνονται εἰς ἀνοικτά, κλειστά καὶ ἀπομεμονωμένα. Ἀνοικτὰ καλοῦνται τὰ συστήματα, ἐὰν δύνανται νὰ ἀνταλλάσσουν ἐνέργειαν (θερμότητα ἢ ἔργον) καὶ ὕλην μὲ τὸ περιβάλλον. Κλειστά εἶναι τὰ συστήματα, εἰς τὰ ὁποῖα εἶναι δυνατὴ ἡ ἀνταλλαγὴ ἐνεργείας, ἀδύνατος ὅμως ἡ ἀνταλλαγὴ ὕλης μὲ τὸ περιβάλλον. Ἀπομεμονωμένα, τέλος, καλοῦνται τὰ συστήματα, εἰς τὰ ὁποῖα εἶναι ἀδύνατος οἰαδήποτε ἀλληλεπίδρασις μὲ τὸ περιβάλλον.

Μεταβολὴ εἰς τὴν κατάστασιν συστήματος, ἀγανωριζομένη ἐκ μεταβολῆς εἰς τὴν τιμὴν μιᾶς τοῦλάχιστον θερμοδυναμικῆς ἰδιότητος, δύναται νὰ συμβῇ ἐκ τῆς ἀλληλεπιδράσεως πρὸς τὸ περιβάλλον, ἐπιτυγχανομένης δι' ἀφαιρέσεως ἢ τροποποιήσεως τῶν ἰδιοτήτων τοιχώματός τινος τούτου. Ἡ μεταβολὴ εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος περιγράφεται διὰ τῶν τιμῶν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως.

Ἡ ὁδηγοῦσα εἰς τὴν μεταβολὴν τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος διεργασία καθορίζεται ἐκ τῆς περιγραφῆς τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως, τῶν ἐνδιαμέσων καταστάσεων διὰ τῶν ὁποίων διήλθε τὸ σύστημα, δηλαδὴ τοῦ δρόμου ὃ ὁποῖος συνδέει τὰς ἀκραίας καταστάσεις (ἐὰν τοῦτο εἶναι ἐφικτὸν) καὶ τῶν ἐπιδράσεων τὰς ὁποίας ἐπιτρέπουν τὰ τοιχώματα τοῦ συστήματος.

Τέλος, τὸ γραμμομόριον, μονὰς διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ καθιερωθέντος βασικοῦ μεγέθους ποσοῦ οὐσίας, ὀρίζεται ὡς ἡ ποσότης οὐσίας καθωρισμένου χημικοῦ τύπου, ἢ περιέχουσα τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν μονάδων τοῦ τύπου τούτου (ἄτόμων, μορίων, ἠλεκτρονίων, κβάντων ἢ ἐτέρων φυσικῶν ὄντοτήτων) πρὸς ἐκεῖνον ὃ ὁποῖος ὑπάρχει εἰς 12 γραμμάρια (ἀκριβῶς) τοῦ καθαροῦ ἀτόμου <sup>12</sup>C.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΙΙ

### Ο ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

#### § 2.1. Τοιχώματα και διαχωρίσματα

Ἡ διαίρεσις τῶν συστημάτων εἰς ἀνοικτά, κλειστά καὶ ἀπομεμονωμένα ἐκφράζει μίαν γενικὴν διάκρισιν τῶν ἀλληλεπιδράσεων μεταξὺ συστήματος καὶ περιβάλλοντος. Αὕτη στηρίζεται εἰς τὴν ὑπαρξιν *τοιχωμάτων* περιβαλλόντων τὸ σύστημα, μὴ ἀνηκόντων εἰς τοῦτο καὶ μὲ εἰδικὰς ιδιότητας. Τὰ τοιχώματα εἶναι καὶ αὐτὰ φυσικὰ συστήματα, δυνάμενα νὰ ἀπομονώσουν μερικῶς ἢ πλήρως τὸ σύστημα ἀπὸ ἐπιδράσεις τοῦ περιβάλλοντος. Μία πλήρης ἀπομόνωσις τοῦ συστήματος ἀπαιτεῖ τοιχώματα μὲ τὰς ἀκολουθοῦσας ιδιότητας: νὰ διαιροῦν τὸν ὄγκον καὶ τὴν ἐπιφάνειαν καὶ γενικώτερον τὴν γεωμετρίαν τοῦ συστήματος σταθεράν, νὰ εἶναι ἀδιαπέρατα εἰς ὕλην, νὰ προστατεύουν τὸ σύστημα ἀπὸ ἐπιδράσεις ὀφειλομένας εἰς ἀπλὴν παρουσίαν ἀντικειμένων (διπλότοιχα τοιχώματα μὲ κενὸν χῶρον μεταξὺ τῶν τοιχωμάτων), νὰ μὴ ἐπιτρέπουν τὴν ἐπίδρασιν ἠλεκτρικῶν καὶ μαγνητικῶν πεδίων (θωράκισις δι' ὑπεραγωγίμου ὕλικου) ὡς καὶ τὴν δίοδον ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας (προστασία διὰ τελείως ἀνακλωσῶν ἐπιφανειῶν).

Κατὰ τὴν πρώτην φάσιν τῆς ἡ θεωρία τῆς θερμοδυναμικῆς ἀναπτύσσεται ἐπὶ συστημάτων κλειστῶν, δηλαδὴ περιβαλλομένων μὲ τοιχώματα ἀδιαπέρατα εἰς ὕλην, τὰ δὲ συστατικὰ τοῦ συστήματος θεωροῦνται ὡς μὴ ἀντιδρῶντα χημικῶς. Ἐπομένως εἰς τὴν φάσιν ταύτην δὲν ὑπείσέρχονται ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ αἱ μᾶζαι ἢ ἔτεραι μεταβληταί, ἐκφράζουσαι ποσότητα οὐσιῶν ἢ σύνθεσιν τοῦ συστήματος.

Πρὸς περαιτέρω ἀπλοποίησιν δεχόμεθα τὴν ἀπουσίαν ἠλεκτρικῶν καὶ μαγνητικῶν πεδίων καὶ θεωροῦμεν τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ συστήματος μικρὰν ἐν σχέσει πρὸς τὸ μέγεθος τούτου, εἰς τρόπον ὥστε τυχὸν μεταβολαὶ εἰς τὴν ἐπιφάνειαν νὰ ἔχουν ἀμελητέαν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῶν ιδιοτήτων τοῦ συστήματος εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τούτου. Ὁ τελευταῖος περιορισμὸς εἶναι ἰσοδύναμος πρὸς τὴν ὑπόθεσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν ὡς ἐπιφάνεια τοῦ συστήματος λαμβά-

νεται ἡ γεωμετρικὴ ἐπιφάνεια, ἡ ὀριζομένη ἀπὸ τὰ κοινὰ περατωτικὰ σημεῖα τοῦ συστήματος καὶ τοῦ τοιχώματος, ἥτοι δὲν παρεμβάλλεται περιοχὴ ἀσυνεχείας μεταξὺ συστήματος καὶ τοιχώματος.

Τοιχώματα μὲ τὰς ἀναφερθείσας ιδιότητας εἰς ἰδανικὸν βαθμὸν ἀποτελοῦν ὀριακὴν συμπεριφορὰν πραγματικῶν συστημάτων. Ἐν τούτοις εἰς τὴν πρᾶξιν εἶναι δυνατὸν νὰ ἀνευρεθοῦν φυσικὰ συστήματα πληροῦντα τὰς προαναφερθείσας ιδιότητας τοῦλάχιστον διὰ χρονικὴν διάρκειαν ἱκανὴν πρὸς πειραματικὴν μελέτην τοῦ συστήματος.

Ἡ δυνατότης πλήρους ἀπομονώσεως τοῦ συστήματος εἶναι συνυφασμένη μὲ τὴν δυνατότητα ὑπάρξεως ἰσορροπίας, δεδομένου ὅτι ἡ τελευταία θὰ ἦτο ἄνευ ἐννοίας, ἐὰν τὸ σύστημα εὗρισκετο ἐκτεθειμένον εἰς τὴν ἐπίδρασιν ἐνὸς συνεχῶς μεταβαλλομένου περιβάλλοντος. Ἀφ' ἐτέρου ὅμως σύστημα ἀπομονωμένον καὶ ἐπομένως δυνάμενον νὰ εὗρεθῇ μόνον εἰς καταστάσεις, τὰς ὁποίας ἐπιβάλλει ἡ πλήρης ἀπομόνωσις, παρουσιάζει μικρὸν πρακτικὸν ἐνδιαφέρον. Ἡ μελέτη τοῦ συστήματος ἀπαιτεῖ τὴν δυνατότητα μεταβολῆς τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν του ἐντὸς ὀρισμένων ὀρίων. Τὸ τελευταῖον καθίσταται δυνατὸν διὰ συζεύξεως τοῦ συστήματος μὲ ἄλλα συστήματα, δυνάμενα νὰ ἀποτελέσουν μὲ τὸ πρῶτον ἐν ὑπερσύστημα ἢ σύνθετον σύστημα ἀπομονωμένον ἀπὸ τὸ περιβάλλον ἐν τῷ συνόλῳ του. Ἡ σύζευξις παρέχει τὴν δυνατότητα μερικῆς ἀλληλεπιδράσεως τῶν ἐπὶ μέρους συστημάτων, ὀδηγοῦσα εἰς μίαν ἀνακατανομὴν μιᾶς ἐκτατικῆς ιδιότητος (ὄγκου, ἐνεργείας κλπ.) μεταξὺ τῶν ἐν συζεύξει συστημάτων.

Τὸ σύνθετον σύστημα, ἐκτὸς τῶν τοιχωμάτων τῶν περιβαλλόντων τοῦτο ἐν τῷ συνόλῳ του, περιέχει καὶ ἐσωτερικὰ τοιχώματα ἢ διαχωρίσματα, ἐπιτρέποντα τὴν ἐπιθυμητὴν ἐκάστοτε σύζευξιν. Εἶναι προφανές ὅτι ἐν ἰδανικὸν διαχώρισμα πρέπει νὰ ἐκπληροῖ τὰς ἀκολούθους δύο συνθήκας: α) νὰ εἶναι ἀπείρως λεπτὸν καὶ β) ὅταν εἰσάγεται εἰς σύστημα, εὗρισκόμενον ἤδη ἐν ἰσορροπίᾳ, νὰ μὴ μεταβάλῃ τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας.

Εἰς τὴν ὑπὸ τοῦ Καραθεοδωρῆ ἀξιωματικὴν θεμελίωσιν τῆς θερμοδυναμικῆς τῶν κλειστῶν συστημάτων, τὴν ὁποίαν θὰ προσπαθήσωμεν ἐν γενικαῖς γραμμαῖς νὰ ἀκολουθήσωμεν, δύο εἶδη τοιχωμάτων καὶ διαχωρισμάτων ἀποτελοῦν ἀπαραίτητα στοιχεῖα, τὸ ἀδιαβατικὸν τοίχωμα καὶ διαχώρισμα καὶ τὸ διαθερμικὸν τοίχωμα καὶ διαχώρισμα.

**Ἀδιαβατικὸν τοίχωμα καὶ διαχώρισμα.** Ἐστω σύστημα περιβαλλόμενον ἀπὸ τοιχώματα ἐξασφαλίζοντα πλήρη ἀπομόνωσιν ἀπὸ τὸ περιβάλλον καὶ εὗρισκόμενον ἐν ἰσορροπίᾳ. Ἐκ πείρας ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ κατάστασις ἰσορροπίας τοῦ συστήματος εἶναι δυνατὸν νὰ διαταραχθῇ μόνον διὰ μηχανικῶν μέσων, δηλαδὴ διὰ συζεύξεως πρὸς μηχανικὸν σύστημα, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ μεταβάλῃ τὰς παραμορφωτικὰς συντεταγμένας τούτου (π.χ. τὸν ὄγκον) ἢ νὰ θέσῃ εἰς κίνησιν ἀναδευτῆμα ἐνσωματωμένον εἰς τὸ σύστημα ἢ

νά επιτρέψη τὴν δίοδον ἠλεκτρικοῦ ρεύματος μέσῳ ἀντιστάσεως ἔνσωματωμένης εἰς τὸ σύστημα. Εἶναι εὐκόλον νὰ δειχθῇ ὅτι αἱ προαναφερθεῖσαι ἐπιδράσεις δύνανται νὰ ἀναχθοῦν εἰς μεταβολὰς ἑνὸς καθαρῶς μηχανικοῦ συστήματος, π.χ. εἰς τὴν μετακίνησιν σταθμῶν κατὰ τὴν κατακόρυφον, ἢ εἰς συμπίεσιν ἢ ἔκτασιν ἑνὸς ἑλατηρίου καὶ ἐπομένως εἶναι ἀπολύτως δικαιολογημένος ὁ χαρακτηρισμὸς τῆς διαταράξεως τῆς ἰσορροπίας τοῦ συστήματος, ὡς ὀφειλομένης εἰς καθαρῶς μηχανικὴν ἐπίδρασιν. Τοιχώματα καὶ διαχωρίσματα, παρέχοντα τοιαύτην δυνατότητα, πρὸς τούτοις δὲ μὴ ἐπιτρέποντα τὴν δίοδον ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας, καλοῦνται *ἀδιαβατικά*. Διεργασίαι ἐπὶ συστημάτων μὲ τοιχώματα ἀδιαβατικά καλοῦνται *ἀδιαβατικαὶ διεργασίαι*.

**Διαθερμικὸν τοίχωμα καὶ διαχώρισμα.** Ἡ προαναφερθεῖσα δυνατότης διαταράξεως τῆς καταστάσεως ἰσορροπίας (κλειστοῦ) συστήματος δὲν ἀποτελεῖ μοναδικὸν τρόπον. Εἶναι δυνατόν νὰ διαταραχθῇ ἡ ἰσορροπία συστήματος, ἔστω καὶ ἐὰν τὰ τοιχώματα τούτου παραμείνουν ἀμετάθετα ἢ δὲν τεθῇ εἰς κίνησιν ὁ ἀναδευτήρ ἢ δὲν διέλθῃ ρεῦμα διὰ τῆς ἀντιστάσεως καί, γενικῶς, δὲν ὑπάρχῃ σύζευξις μὲ καθαρῶς μηχανικὸν σύστημα. Διατάραξις δυνατόν νὰ σημειωθῇ ἐκ τῆς ἀπλῆς προσεγγίσεως ἐτέρων συστημάτων (π.χ. φλογὸς λύχνου). Τοιχώματα ἢ διαχωρίσματα ἐπιτρέποντα διατάραξιν τῆς καταστάσεως ἰσορροπίας τοῦ συστήματος μὴ δυναμένην νὰ ἀποδοθῇ εἰς μηχανικὴν ἀλληλεπίδρασιν καλοῦνται *διαθερμικά* (π.χ. μεταλλικὰ τοιχώματα). Ἡ διάκρισις τῶν τοιχωμάτων εἰς ἀδιαβατικά καὶ διαθερμικά ἐγένετο κατὰ τρόπον ἀνεξάρτητον τῆς ἐννοίας τῆς θερμότητος, ἢ ὁποῖα ἄλλωστε δὲν ἔχει εἰσέτι εἰσαχθῇ. Ἀντιθέτως ἡ διάκρισις αὕτη θέλει χρησιμοποιοθῇ εἰς τὸν ὄρισμόν τῆς θερμότητος, μετὰ τὴν εἰσαγωγὴν τῆς ὁποίας, καὶ μόνον τότε, ὁ χαρακτηρισμὸς τῶν ἀδιαβατικῶν τοιχωμάτων ὡς θερμομονωτικῶν εἶναι δικαιολογημένος.

## § 2.2. Θερμικὴ ἀμοιβαία ἰσορροπία

Θεωρήσωμεν δύο ἀνεξάρτητα συστήματα, Α καὶ Β, περιβαλλόμενα ἀπὸ ἀδιαβατικά τοιχώματα, μὴ περιέχοντα ἔσωτερικῶς ἀδιαβατικά διαχωρίσματα καὶ εὐρισκόμενα εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας. Ἐστώσαν  $x_1, \dots, x_n$  καὶ  $y_1, \dots, y_m$ , ἀντιστοίχως, αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ τούτων. Ἐκ τούτων, αἱ  $x_1, \dots, x_{n-1}$  καὶ  $y_1, \dots, y_{m-1}$ , ἀνήκουσαι εἰς τὰς παραμορφωτικὰς συντεταγμένας, τηροῦνται σταθεραί. Τὰ δύο συστήματα φέρονται εἰς ἐπαφήν, ἀποτελοῦντα οὕτω σύνθετον σύστημα διαχωριζόμενον εἰς δύο διὰ σταθεροῦ ἀδιαβατικοῦ διαχωρίσματος. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ συνθέτου συστήματος εἶναι  $n + m$  ( $n$  ἐκ τῶν  $x$  καὶ  $m$  ἐκ τῶν  $y$ ). Θεωρήσωμεν τὸ ἀδιαβατικὸν διαχώρισμα τροποποιούμενον εἰς διαθερμικόν, παραμένον ὅμως σταθερὸν (καὶ ἀδιαπέρατον εἰς ὕλην). Γενικῶς διαπιστοῦται ὅτι,