$$dS = \frac{dq}{T} \tag{4.2.23}$$

Δι' οἱανδήποτε δὲ πεπερασμένην ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν συνδέουσαν τὰς καταστάσεις A καὶ B, ἰσχύει:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dq}{T} \tag{4.2.24}$$

Ἡ συνάρτησις S, ὀνομασθεῖσα ὑπὸ τοῦ Clausius *ἐντροπία*, ὁρίζεται πλήρως ὡς συνάρτησις τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, ἐφ' ὅσον μία κατάστασις τοῦ συστήματος ληφθῇ ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς καὶ εἰς ταύτην δοθῇ μία αὐθαίρετος τιμή.

Ἡ $S(x_1, \ldots, x_n) =$ σταθ. παριστᾷ εἰς τὸν θερμοδυναμικὸν χῶρον μίαν οἰκογένειαν ἰσοεντροπικῶν ἐπιφανειῶν. Ἐξ ἑκάστου σημείου τοῦ χώρου τούτου μία καὶ μόνη ἰσοεντροπικὴ ἐπιφάνεια διέρχεται.

Συνοψίζοντες τὰ συμπεράσματα τῶν ἐδαφίων α, β καὶ γ δυνάμεθα νὰ διατυπώσωμεν τὸ ἀκόλουθον θεώρημα, γνωστὸν ὡς θεώρημα Carnot:

Θεώρημα Carnot. *Μὲ ἕκαστον σύστημα εἶναι συνυφασμέναι δύο συναρτήσεις τῶν συντεταγμένων τούτου, ἡ S καὶ ἡ T, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ T εἶναι συνάρτησις τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας θ μόνον. Αἱ συναρτήσεις εἶναι τοιαῦται, ὥστε εἰς οἱανδήποτε ἀπειροστὴν ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν τοῦ συστήματος νὰ ἰσχύῃ $dq = TdS$.*

Μὴ ἀντιστρεπταὶ διεργασίαι. Αἱ ἐξισώσεις (21) καὶ (22) ἐδείχθησαν καὶ ἐπομένως ἰσχύουν μόνον δι' ἀντιστρεπτὰς κυκλικὰς διεργασίας. Εἰς περίπτωσιν ἐπίσης μὴ ἀντιστρεπτῆς κυκλικῆς διεργασίας τὸ ἔργον w δὲν δύναται νὰ εἶναι θετικὸν (ἀρχὴ Kelvin) καὶ ἐπομένως ἡ θερμότης q_0 δὲν δύναται νὰ εἶναι θετική. Εἰς μὴ ἀντιστρεπτὴν κυκλικὴν διεργασίαν τόσον τὸ w ὅσον καὶ τὸ q_0 εἶναι ἀρνητικά, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ὑποδηλοῖ ὅτι διὰ μὴ ἀντιστρεπτῆς κυκλικῆς διεργασίας τὸ ἔργον μετατρέπεται πλήρως εἰς θερμότητα. (Τὸ τελευταῖον λόγῳ τῆς μὴ ἀντιστρεπτότητος τοῦ κύκλου δὲν εὑρίσκεται εἰς ἀντίφασιν μὲ τὴν ἀρχὴν Kelvin).

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν (21) τὸ dq_i ἀναφέρεται εἰς τὸ βοηθητικὸν σύστημα Σ'. Ἀλλὰ $-dq_i^{\Sigma'} = dq_i^{\Sigma}$ καὶ ἐπομένως ἡ (21) γράφεται:

$q_0 = T_0 \sum_1^k \frac{dq_i^{\Sigma}}{T_i} = 0$. Ὡς ἤδη ὅμως ἐδείχθη ἔχομεν $q_0 \leqslant 0$ καὶ ἐπομένως, ἀντὶ τῆς (22), λαμβάνομεν τὴν γενικωτέραν:

$$\oint \frac{dq^{\Sigma}}{T} \leqslant 0 \tag{4.2.25}$$

εἰς τὴν ὁποίαν, ὡς ἄλλωστε καὶ εἰς τὴν (22), τὸ dq ἀναφέρεται εἰς τὸ κυρίως σύστημα Σ.

Εἰς τὴν (25) τὸ σημεῖον τῆς ἰσότητος ἰσχύει δι' ἀντιστρεπτάς, τὸ δὲ τῆς ἀνισότητος διὰ μὴ ἀντιστρεπτὰς κυκλικὰς διεργασίας. Ὡς ἀνισότης ἡ (25) εἶναι γνωστὴ ὡς *ἀνισότης Clausius*.

Θεωρήσωμεν μίαν μὴ ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν ἀπὸ ἀρχικῆς καταστάσεως A εἰς τελικὴν κατάστασιν B. Ἂν καὶ ἡ ἐντροπία ὁρίζεται πλήρως εἰς τὰς καταστάσεις ταύτας, ἐν τούτοις ἡ ἐξίσωσις (24) δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ, δεδομένου ὅτι αὕτη ἰσχύει μόνον δι' ἀντιστρεπτὰς διεργασίας. Δυνάμεθα ὅμως νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν ἀνισότητα (25) διὰ νὰ δείξωμεν ὅτι ἡ ἐντροπία αὐξάνεται εἰς τὰς ἀδιαβατικὰς* διεργασίας. Πρὸς τοῦτο ἐπαναφέρομεν τὸ σύστημα ἐκ τῆς καταστάσεως B εἰς τὴν ἀρχικὴν A δι' ἀντιστρεπτῆς διεργασίας. Οὕτω συνεπληρώθη κυκλικὴ διεργασία μὲ τὸ τμῆμα $A \rightarrow B$ διεξαχθὲν κατὰ μὴ ἀντιστρεπτὸν τρόπον τὸ δὲ $B \rightarrow A$ κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν. Ἐν τῷ συνόλῳ της ἡ κυκλικὴ αὕτη διεργασία εἶναι προφανῶς μὴ ἀντιστρεπτή, ἐφ' ὅσον τμῆμα ταύτης διεξήχθη κατὰ τρόπον μὴ ἀντιστρεπτόν. Εἰς τὴν κυκλικὴν ταύτην διεργασίαν ἰσχύει ἐπομένως ἡ ἀνισότης (25), δηλαδὴ ὅτι $\oint \frac{dq}{T} < 0$. Ἡ τελευταία δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\int_A^B \frac{dq}{T} + \int_B^A \frac{dq}{T} < 0 \qquad (4.2.26)$$

ὅπου τὸ πρῶτον ὁλοκλήρωμα ἀναφέρεται εἰς τὴν μὴ ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν, τὸ δὲ δεύτερον εἰς τὴν ἀντιστρεπτὴν τοιαύτην. Τὸ δεύτερον ἐκ τῶν ὁλοκληρωμάτων τούτων ἰσοῦται, βάσει τῆς (24), πρὸς $S_A - S_B$. Ἑπομένως ἡ (26) γράφεται:

$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{dq}{T} \qquad (4.2.27)$$

ὅπου dq εἶναι ἡ θερμότης ἡ ἀπορροφηθεῖσα εἰς θερμοκρασίαν T κατὰ τὴν μὴ ἀντιστρεπτὴν ἀπειροστὴν διεργασίαν. Πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι ἡ θερμοκρασία T ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν ἀποθηκῶν, μετὰ τῶν ὁποίων τὸ σύστημα Σ ἀντήλλαξε τὴν θερμότητα dq. Βεβαίως εἰς τὴν περίπτωσιν ἀντιστρεπτῆς διεργασίας αὕτη εἶναι συγχρόνως καὶ ἡ θερμοκρασία τοῦ συστήματος Σ. Εἰς μὴ ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν ἡ θερμοκρασία τοῦ συστήματος δὲν ὁρίζεται, δεδομένου ὅτι δὲν ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τούτου.

Ἡ ἀνισότης (27) εἰς διεργασίας ἀδιαβατικάς, $dq = 0$, γράφεται:

$$S_B - S_A > 0 \quad ἢ \quad dS > 0 \qquad (4.2.28)$$

*μὴ ἀντιστρεπτάς

Αἱ ἀνισότητες (28) ἰσχύουν βεβαίως καὶ δι' ἀπομεμονωμένα συστήματα, διότι τὰ τελευταῖα εἶναι συγχρόνως καὶ ἀδιαβατικά.

Τέλος ἡ ἀνισότης (27), ἐφαρμοζομένη εἰς ἀπειροστὰς μὴ ἀντιστρεπτὰς διεργασίας, γράφεται:

$$dS > \frac{dq}{T} \tag{4.2.29}$$

§ 4.3. Ἀρχὴ Καραθεοδωρῆ

Εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον ἡ ὕπαρξις τῶν συναρτήσεων θερμοδυναμικῆς θερμοκρασίας καὶ ἐντροπίας ἐδείχθη ἐπὶ τῇ βάσει τῆς κλασσικῆς ἢ παραδοσιακῆς διατυπώσεως τοῦ δευτέρου νόμου, δηλαδὴ τῆς διατυπώσεως κατὰ Carnot - Kelvin - Clausius. Κύρια χαρακτηριστικὰ τῆς διατυπώσεως ταύτης εἶναι τὰ ἀκόλουθα: τόσον ἡ ἀρχὴ Kelvin ὅσον καὶ ἡ ἀρχὴ Clausius ἀποτελοῦν γενικεύσεις προκυπτούσας ἐκ τοῦ ἀδυνάτου τῆς κατασκευῆς μηχανῶν (κυκλικῶν διεργασιῶν), διὰ τῶν ὁποίων θὰ ἐπετυγχάνετο ἡ ἀπορρόφησις θερμότητος ἀπό τινος σώματος καὶ ἡ μετατροπὴ ταύτης εἰς ἰσοδύναμον ποσὸν ἔργου, ἢ ἐκ τοῦ ἀδυνάτου τῆς ἀντιστροφῆς τοῦ αὐθορμήτου φαινομένου μεταφορᾶς θερμότητος ἐκ σώματος ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας εἰς σῶμα χαμηλοτέρας τοιαύτης. Οὕτως ὁ δεύτερος νόμος θεμελιοῦται ἐπὶ τῶν ἀρχῶν τῶν διεπουσῶν τὰς θερμικὰς καὶ ψυκτικὰς μηχανάς. Τοῦτο δημιουργεῖ ἐνίοτε τὴν ἐντύπωσιν ὅτι ἡ θερμοδυναμικὴ περιορίζεται κυρίως εἰς τεχνολογικὰ προβλήματα. Πρέπει ἐν τούτοις νὰ τονισθῇ τὸ γεγονὸς ὅτι τὰ πειραματικὰ δεδομένα, ἐπὶ τῶν ὁποίων αἱ ἀρχαὶ Kelvin καὶ Clausius στηρίζονται, εἶναι ἄφθονα καὶ εὐχερῶς κατανοητά, ἡ δὲ μαθηματικὴ τεχνικὴ διὰ τὴν ἀπόδειξιν τοῦ θεωρήματος Carnot μᾶλλον ἁπλῆ. Μειονεκτεῖ ὅμως, ἀπὸ θεωρητικῆς πλευρᾶς, εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι δὲν ὑπάρχει σαφὴς διαχωρισμὸς μεταξὺ τοῦ φυσικοῦ καὶ μαθηματικοῦ περιεχομένου τοῦ δευτέρου νόμου, δηλαδὴ μεταξὺ τῶν ἀρχῶν Kelvin καὶ Clausius ἀφ' ἑνὸς καὶ τοῦ θεωρήματος Carnot ἀφ' ἑτέρου. Ἡ μετάβασις ἐκ τῶν ἀρχῶν εἰς τὸ θεώρημα γίνεται κατὰ τρόπον μᾶλλον συνεχῆ, ἡ δὲ ἀκολουθουμένη μέθοδος εἶναι ἡ μέθοδος τοῦ μέλανος κιβωτίου. Εἰς ταύτην ἡ παρακολούθησις τῶν συμβαινόντων εἰς σύστημα στηρίζεται εἰς μετρήσεις ποσοτήτων τροφοδοτουσῶν τὸ κιβώτιον καὶ ποσοτήτων ἐξερχομένων ἐκ τούτου. Τὸ σύστημα αὐτὸ καθ' ἑαυτὸ παρακολουθεῖται μᾶλλον ἀτελῶς.

Εἰς τὴν παράγραφον ταύτην θὰ προσπαθήσωμεν νὰ ἐπαναδιατυπώσωμεν τὸν δεύτερον νόμον τῆς θερμοδυναμικῆς ἐπὶ τῇ βάσει ἀρχῆς ὀφειλομένης εἰς τὸν Καραθεοδωρῆ καὶ γνωστῆς ὡς *ἀρχῆς Καραθεοδωρῆ*.

Τὰ κύρια χαρακτηριστικὰ τῆς ἀρχῆς ταύτης εἶναι τὰ ἀκόλουθα: σαφὴς καὶ πλήρης διαχωρισμὸς τοῦ φυσικοῦ ἀπὸ τὸ μαθηματικὸν περιεχόμενον τοῦ νόμου, λεπτομερεστέρα παρακολούθησις τοῦ συστήματος, ἀλλὰ καὶ μεγαλυτέρα χρῆσις μαθηματικῶν καὶ τέλος ἁπλουστέρα διατύπωσις τῆς ἀρχῆς (ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι αὕτη προκύπτει ἐκ τῆς ἀδυναμίας διεξαγωγῆς ἁπλοῦ τύπου διεργασιῶν), βασιζομένη ὅμως ἐπὶ περιωρισμένου ἀριθμοῦ πειραματικῶν δεδομένων.

Αἱ δύο μέθοδοι εἶναι, μερικῶς τουλάχιστον, ἀντίστροφοι. Ἡ πρώτη μὲ βάσιν τὸ φυσικὸν περιεχόμενον τοῦ νόμου ἀποδεικνύει τὴν ὕπαρξιν τῆς συναρτήσεως θερμοδυναμικῆς θερμοκρασίας καὶ ἐντροπίας καὶ ἑπομένως τὴν ὕπαρξιν ἀδιαβατικῶν ἐπιφανειῶν. Ἡ δευτέρα ἀντιθέτως χρησιμοποιεῖ ὡς ἀρχικὴν διατύπωσιν τὴν ὕπαρξιν ἀδιαβατικῶν ἐπιφανειῶν. Αἱ συναρτήσεις θερμοδυναμικῆς θερμοκρασίας καὶ ἐντροπίας προκύπτουν συγχρόνως, διὰ καθαρῶς μαθηματικῆς ὁδοῦ, ὡς ἀναγκαία συνέπεια τῆς ὑπάρξεως τῶν ἀδιαβατικῶν ἐπιφανειῶν.

Γραμμικαὶ διαφορικαὶ μορφαί. Βασικὸν στοιχεῖον εἰς τὴν διαμόρφωσιν τοῦ δευτέρου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς διὰ τῆς ἀρχῆς Καραθεοδωρῆ ἀποτελοῦν ἐξισώσεις τῆς μορφῆς:

$$dL = \sum_{1}^{n} \Psi_i \, dx_i \qquad (4.3.1)$$

ὅπου dx_i τὰ διαφορικὰ n ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν $x(x_i = x_1, \ldots, x_n)$ καὶ Ψ_i συνεχεῖς συναρτήσεις τῶν αὐτῶν μεταβλητῶν x. Αἱ ἐξισώσεις τῆς μορφῆς ταύτης, γνωσταὶ ὡς γραμμικαὶ διαφορικαὶ μορφαὶ ἢ μορφαὶ Pfaff, ὡς μὴ ἀνήκουσαι εἰς τὰς διαφορικὰς ἐξισώσεις συνήθους εἴδους, θὰ διερευνηθοῦν ἐν συντομίᾳ, ἰδιαιτέρως ὡς πρὸς τὰ γεωμετρικὰ χαρακτηριστικά των.

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1), τὸ dL πρέπει νὰ θεωρηθῇ ὡς ἓν σύνθετον σύμβολον μὴ ὑποδηλοῦν ἀναγκαίως τὴν ὕπαρξιν μιᾶς συναρτήσεως L τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν x, τῆς ὁποίας ἡ ἔκφρασις τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξισώσεως ταύτης ἀποτελεῖ τὸ ὁλικὸν διαφορικόν, καὶ ἑπομένως μὴ ὑποδηλοῦν τὴν πλήρωσιν τῆς συνθήκης Euler (βλέπε Π. 2.3):

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \Psi_j}{\partial x_i} \quad (i, j = 1, \ldots, n) \qquad (4.3.2)$$

Ἡ ἐξίσωσις:

$$dL = \sum_{1}^{n} \Psi_i \, dx_i = 0 \qquad (4.3.3)$$

ὀνομάζεται *ὁλικὴ διαφορικὴ ἐξίσωσις* ἢ συνηθέστερον ***ἐξίσωσις Pfaff.***

Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ dL εἶναι τέλειον διαφορικόν, ἡ ἐξίσωσις (3) ἔχει προφανῶς λύσιν τῆς μορφῆς:

$$f(x_1, \ldots, x_n) = C \qquad (4.3.4)$$

Μία ἄλλη περίπτωσις, κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ἐξίσωσις (3) ἔχει λύσιν τῆς μορφῆς (4), εἶναι ἐκείνη, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ dL δὲν εἶναι μὲν τέλειον διαφορικὸν συναρτήσεως, εἶναι ὅμως ἀνάλογον διαφορικοῦ συναρτήσεως. Ὑπάρχουν δηλαδὴ δύο συναρτήσεις. λ καὶ R, τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν x, τοιαῦται ὥστε νὰ ἰσχύῃ:

$$dL = \lambda dR \tag{4.3.5}$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν τριῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, ἔστω τῶν x_1, x_2, x_3, διὰ συνδυασμοῦ τῶν (1) καὶ (5) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$dR = \frac{\Psi_1}{\lambda} dx_1 + \frac{\Psi_2}{\lambda} dx_2 + \frac{\Psi_3}{\lambda} dx_3 \tag{4.3.6}$$

Δεδομένου ὅτι τὸ dR ὑπετέθη τέλειον διαφορικόν, ἔχομεν, μὲ ἐφαρμογὴν τῆς (2), τὰς τρεῖς ἐξισώσεις:

$$\begin{aligned}
\lambda\left(\frac{\partial\Psi_1}{\partial x_2} - \frac{\partial\Psi_2}{\partial x_1}\right) &= \Psi_1\frac{\partial\lambda}{\partial x_2} - \Psi_2\frac{\partial\lambda}{\partial x_1} \\
\lambda\left(\frac{\partial\Psi_2}{\partial x_3} - \frac{\partial\Psi_3}{\partial x_2}\right) &= \Psi_2\frac{\partial\lambda}{\partial x_3} - \Psi_3\frac{\partial\lambda}{\partial x_2} \\
\lambda\left(\frac{\partial\Psi_3}{\partial x_1} - \frac{\partial\Psi_1}{\partial x_3}\right) &= \Psi_3\frac{\partial\lambda}{\partial x_1} - \Psi_1\frac{\partial\lambda}{\partial x_3}
\end{aligned} \tag{4.3.7}$$

Διὰ πολλαπλασιασμοῦ τῶν τριῶν τούτων ἐξισώσεων μὲ Ψ_3, Ψ_1 καὶ Ψ_2 ἀντιστοίχως καὶ προσθέσεως κατὰ μέλη τῶν προκυπτουσῶν ἐξισώσεων ἔχομεν:

$$\Psi_3\left(\frac{\partial\Psi_1}{\partial x_2} - \frac{\partial\Psi_2}{\partial x_1}\right) + \Psi_1\left(\frac{\partial\Psi_2}{\partial x_3} - \frac{\partial\Psi_3}{\partial x_2}\right) + \Psi_2\left(\frac{\partial\Psi_3}{\partial x_1} - \frac{\partial\Psi_1}{\partial x_3}\right) = 0 \tag{4.3.8}$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις ἀποτελεῖ τὴν ἱκανὴν συνθήκην διὰ τὴν ὕπαρξιν τῶν συναρτήσεων λ (ὁλοκληρωτικοῦ παράγοντος) καὶ R, ὥστε νὰ ἰσχύῃ ἡ (5).

Εἰς περίπτωσιν δύο μεταβλητῶν ἡ συνθήκη (8) πληροῦται πάντοτε, ὡς ἀποδεικνύεται ἐὰν θέσωμεν εἰς ταύτην $\Psi_3 = \Psi_1$ καὶ $x_3 = x_1$. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ ἐξίσωσις:

$$\Psi_1 dx_1 + \Psi_2 dx_2 = 0 \tag{4.3.9}$$

ἔχει πάντοτε λύσιν τῆς μορφῆς (4).

Ἐὰν αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ εἶναι περισσότεραι τῶν τριῶν, ἁπλῶς θὰ προκύψουν περισσότεραι σχέσεις τῆς μορφῆς (8), προφανῶς μία δι᾿ ἑκάστην τριάδα μεταβλητῶν.

Εἰς τὴν περίπτωσιν ὑπάρξεως περισσοτέρων τῶν δύο ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν δὲν εἶναι πάντοτε δεδομένον ὅτι ἡ διαφορικὴ ἐξίσωσις (3) ἔχει λύσιν τῆς μορφῆς (4), τῆς ὁποίας γεωμετρικὸν ἀντίστοιχον εἶναι μία μονοπαραμετρικὴ οἰκογένεια καμπυλῶν, ἐπιφανειῶν ἢ ὑπερεπιφανειῶν εἰς τὸν χῶρον τῶν n διαστάσεων.

᾿Αλλὰ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν μὴ ὑπάρξεως λύσεως τῆς ὡς ἄνω μορφῆς ἡ ἐξίσωσις (3) ἔχει λύσεις καὶ μάλιστα οἱανδήποτε καμπύλην, ἕκαστον στοιχειῶδες τμῆμα τῆς ὁποίας ἐπαληθεύει τὴν διαφορικὴν ἐξίσωσιν (ἀνυσματικῶς ἀρκεῖ νὰ ἰσχύῃ ἡ συνθήκη καθετότητος μεταξὺ τοῦ ἀνύσματος $\vec{ds}$ μιᾶς στοιχειώδους μετατοπίσεως κατὰ μῆκος τῆς καμπύλης καὶ τοῦ ἀνύσματος, τὸ ὁποῖον ὁρίζεται ἀπὸ τὰς τιμὰς $\Psi_1, \Psi_2, \ldots, \Psi_n$ εἴς τι σημεῖον τῆς καμπύλης).

Διὰ νὰ καταστῆ πληρέστερος ὁ γεωμετρικὸς χαρακτὴρ τῆς λύσεως ταύτης, ὑπενθυμίζομεν ὅτι μία καμπύλη δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἡ τομὴ $n-1$ ὑπερεπιφανειῶν. Ἂν περιορισθῶμεν εἰς τὸν συνήθη γεωμετρικὸν χῶρον τῶν τριῶν διαστάσεων, μία καμπύλη προκύπτει ὡς τομὴ δύο συνήθων ἐπιφανειῶν. Ἂς ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ διαφορικὴ ἐξίσωσις εἶναι ἡ:

$$x_1 dx_1 + x_2 dx_2 + x_3 dx_3 = 0 \qquad (4.3.10)$$

Αὕτη προφανῶς ἔχει λύσιν, παριστᾶ δὲ ἐπιφανείας σφαίρας. Μία τούτων, ἡ διερχομένη διὰ τοῦ σημείου 1, 0, 0, ἔχει τὴν ἐξίσωσιν:

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1 \qquad (4.3.11)$$

Πέραν ὅμως τῆς ἀλγεβρικῆς ταύτης λύσεως, ὅλαι αἱ καμπύλαι αἱ ὁποῖαι διέρχονται διὰ τοῦ σημείου 1, 0, 0 καὶ αἱ ὁποῖαι προκύπτουν ὡς τομαὶ τῆς συγκεκριμένης σφαίρας (11) καὶ τῆς ἐξισώσεως:

$$f(x_1, x_2, x_3) - f(1, 0, 0) = 0 \qquad (4.3.12)$$

(ὅπου f τυχοῦσα συνάρτησις τῶν x_1, x_2, x_3), εἶναι ἐπίσης λύσεις τῆς ἐξισώσεως (10). Αἱ τελευταῖαι καλοῦνται καὶ μὴ γνήσιαι λύσεις (καταχρηστικαὶ) πρὸς ἀντιδιαστολὴν ἀπὸ τὴν γνησίαν ἀλγεβρικήν. Αἱ μὴ γνήσιαι λύσεις, δηλαδὴ αἱ ὡς ἄνω καμπύλαι αἱ διερχόμεναι διὰ δεδομένου σημείου, κεῖνται προφανῶς ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς σφαίρας τῆς ἐξισώσεως (11). Αἱ λύσεις αὗται ἱκανοποιοῦν συγχρόνως τὰς ἐξισώσεις (11) καὶ (12).

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν δὲν ὑπάρχει λύσις γνησία, ὡς π.χ. εἰς τὴν ἐξίσωσιν:

$$x_2 dx_1 + dx_2 + dx_3 = 0 \qquad (4.3.13)$$

δυνάμεθα νὰ ὁρίσωμεν μίαν αὐθαίρετον συνάρτησιν, ὡς εἰς τὴν (12), καὶ ἓν σημεῖον, διὰ τοῦ ὁποίου νὰ διέρχεται ἐπιφάνεια ὁριζομένη ἐκ τῆς συναρτήσεως ταύτης. 'Αντικατάστασις μιᾶς τῶν μεταβλητῶν ὡς καὶ τοῦ διαφορικοῦ ταύτης εἰς τὴν (13) δίδει ἐξίσωσιν τῆς μορφῆς:

$$\Psi_1 dx_1 + \Psi_2 dx_2 = 0 \tag{4.3.14}$$

δηλαδὴ περιέχουσαν δύο μεταβλητὰς καὶ ἑπομένως δίδουσαν πάντοτε λύσιν τῆς μορφῆς:

$$f(x_1, x_2) = C \tag{4.3.15}$$

Αἱ μὴ γνήσιαι λύσεις τῆς (13) εἶναι αἱ ἱκανοποιοῦσαι συγχρόνως τὰς (12) καὶ (15). Ἑπομένως θὰ εἶναι ὅλαι καμπύλαι διερχόμεναι ἐκ τοῦ συγκεκριμένου σημείου καὶ κείμεναι ἐπὶ τῆς διὰ τοῦ αὐτοῦ σημείου διερχομένης ἐπιφανείας, τῆς ὁρισθείσης βάσει μιᾶς αὐθαιρέτου συναρτήσεως. Τὰ συμπεράσματα, τὰ προκύψαντα ἐκ τῆς διερευνήσεως εἰς τὴν περίπτωσιν τριῶν μεταβλητῶν, δύνανται νὰ γενικευθοῦν καὶ ἰσχύουν δι' οἱονδήποτε ἀριθμὸν μεταβλητῶν.

Ὑποθέσωμεν ὅτι δίδονται δύο αὐθαιρέτως ἐπιλεγέντα σημεῖα A καὶ B εἰς τὸν χῶρον τῶν n διαστάσεων καὶ ζητεῖται νὰ διερευνηθῇ ἡ δυνατότης προσεγγίσεως τοῦ B ἐκ τοῦ A διὰ καμπύλης ἀποτελούσης λύσιν, κατὰ τὰ λεχθέντα, τῆς ἐξισώσεως (3). Ἐκ τῆς γενομένης διερευνήσεως τῆς ἐξισώσεως ταύτης προκύπτει ὅτι ἐὰν ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἔχῃ λύσιν γνησίαν (λύσιν τῆς μορφῆς (4)), ἢ ἄλλως ἐὰν ἡ ἐξίσωσις αὕτη εἶναι ὁλοκληρώσιμος, ἡ σύνδεσις αὕτη εἶναι ἀδύνατος, ἐκτὸς ἂν τὸ σημεῖον B κεῖται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς ὁριζομένης ἐκ τῆς λύσεως τῆς ἐξισώσεως (3) καὶ τῶν συντεταγμένων τοῦ σημείου A.

Ἑπομένως εἰς ἑκάστην γειτονίαν δεδομένου σημείου A ὑπάρχουν σημεῖα, τὰ ὁποῖα δὲν εἶναι προσιτὰ ἐκ τοῦ A κατὰ μῆκος καμπυλῶν διερχομένων διὰ τοῦ A καὶ κειμένων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς διερχομένης ἐκ τοῦ σημείου τούτου καὶ προκυπτούσης ἐκ λύσεως διαφορικῆς ἐξισώσεως τῆς μορφῆς (3), (δηλαδὴ ὅλα τὰ σημεῖα τὰ κείμενα ἐκτὸς τῆς ἐπιφανείας ταύτης).

Οὕτως ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ὕπαρξις λύσεως τῆς ἐξισώσεως (3) ἀποτελεῖ τὴν ἀναγκαίαν συνθήκην διὰ τὴν ὕπαρξιν σημείων εἰς τὴν γειτονίαν δεδομένου σημείου, μὴ προσιτῶν ἐκ τοῦ τελευταίου κατὰ μῆκος καμπυλῶν ἀποτελουσῶν λύσεις τῆς ἐξισώσεως. Τίθεται ὅμως τὸ ἐρώτημα ἐὰν ἡ συνθήκη αὕτη εἶναι ἐπίσης καὶ ἐπαρκής.

Θεώρημα Καραθεοδωρῆ. Ἡ ἀπάντησις εἰς τὸ ὡς ἄνω τεθὲν ἐρώτημα ἐδόθη ὑπὸ τοῦ Καραθεοδωρῆ διὰ τοῦ ἀκολούθου θεωρήματος, ἡ ἀπόδειξις ὅμως τοῦ ὁποίου ἐξέρχεται τῶν ὁρίων τοῦ παρόντος:

Ἐὰν εἰς ἑκάστην γειτονίαν οἱουδήποτε αὐθαιρέτως ἐπιλεγέντος σημείου A περιέχωνται σημεῖα μὴ προσιτὰ ἐκ τοῦ A κατὰ μῆκος καμπυλῶν λύσεων τῆς ἐξισώσεως $\Sigma \Psi_i \, dx_i = 0$, *ἡ ἐξίσωσις αὕτη εἶναι ὁλοκληρώσιμος.*

Ἴσως εἶναι ἀπαραίτητος μία πληρεστέρα ἑρμηνεία τοῦ ὅρου γειτονία ἑνὸς σημείου. Ὁ πολυδιάστατος χῶρος καθίσταται μετρικός, ἐὰν μὲ ἕκαστον ζεῦγος σημείων θεωρήσωμεν συνυφασμένην μίαν ἀπόστασιν $\varrho(x', x'')$, ὅπου x ὑποκαθιστᾶ τὸ σύνολον τῶν συντεταγμένων $(x_1, \ldots, x_n)$ καὶ ἑπομένως x' καὶ x'' παριστᾶ τὸ σύνολον τῶν τιμῶν τῶν συντεταγμένων εἰς τὰ δύο σημεῖα. Ἡ ὁρισθησομένη ὡς ἀπόστασις πρέπει νὰ ἔχη τὰς ἀκολούθους ἰδιότητας:

1. $\varrho(x', x'') = 0$ μόνον ἐὰν τὰ δύο σημεῖα συμπίπτουν.
2. $\varrho(x', x'') = \varrho(x'', x')$ (συμμετρικὴ ἰδιότης).
3. $\varrho(x', x'') + \varrho(x'', x''') \geqslant \varrho(x', x''')$ (τριγωνικὴ ἀνισότης).

Αἱ ἰδιότητες αὗται δὲν προσδιορίζουν εἰδικὴν συνάρτησιν ϱ. Πάντως ἐὰν ἡ ἀπόστασις ὁρισθῇ διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$\varrho(x', x'') = [\sum_{i=1}^{n} (x''_i - x'_i)^2]^{1/2} \tag{4.3.16}$$

ἱκανοποιοῦνται αἱ ὡς ἄνω συνθῆκαι (εὐκλείδειος χῶρος).

Ὑπὸ τὸν ὡς ἄνω ὁρισμὸν τοῦ μετρικοῦ χώρου, σημεῖα εὑρισκόμενα εἰς ἀπόστασιν ἴσην ἢ μικροτέραν μιᾶς δεδομένης ἀποστάσεως ϱ ἀπὸ δεδομένου σημείου θεωροῦνται ὡς εὑρισκόμενα εἰς τὴν γειτονίαν τοῦ σημείου τούτου.

Ἡ προηγηθεῖσα σύντομος ἀνάλυσις τῶν γραμμικῶν διαφορικῶν μορφῶν ἐπεβλήθη ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ ἐξίσωσις (3.5.6), δηλαδὴ ἡ ἐξίσωσις:

$$dq = \sum_{1}^{n} \Psi_i \, dx_i \tag{4.3.17}$$

ὅπου dq τὸ ἀπορροφούμενον κατὰ μίαν στατικὴν ἀπειροστὴν διεργασίαν ὑπὸ τοῦ συστήματος ποσὸν θερμότητος καὶ dx_i αἱ θερμοδυναμικαὶ συντεταγμέναι τοῦ συστήματος, ἀνήκει εἰς τὴν τάξιν τῶν γραμμικῶν διαφορικῶν μορφῶν. Ὡς ἐκ τοῦ πρώτου νόμου προκύπτει, τὸ ποσὸν θερμότητος q δὲν εἶναι συνάρτησις τῆς καταστάσεως καὶ ἑπομένως ἡ ἔκφρασις τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξισώσεως (17) δὲν εἶναι τέλειον διαφορικόν.

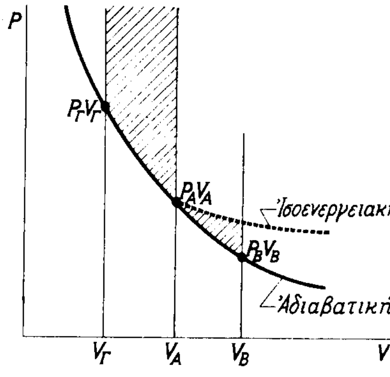
Ἑπομένως ἡ ὁλικὴ διαφορικὴ ἐξίσωσις:

$$dq = 0, \quad \sum_{1}^{n} \Psi_i \, dx_i = 0 \tag{4.3.18}$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τὴν συνθήκην μιᾶς ἀδιαβατικῆς ἀντιστρεπτῆς διεργασίας, δὲν εἶναι βέβαιον ἂν ἐπιδέχεται λύσιν τῆς μορφῆς (4), τουλάχιστον εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ εἰς τὴν (17) ὑπερβαίνουν τὰς δύο. Ἑπομένως δὲν εἶναι δεδομένη ἡ ὕπαρξις ἀδιαβατικῶν ἐπιφανειῶν. Ἡ δυνατότης ὑπάρξεως λύσεως εἶναι συνυφασμένη μὲ τὴν ὕπαρξιν δύο συναρτήσεων τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, λ καὶ σ, τοιούτων ὥστε νὰ ἰσχύη ἐξίσωσις ἀνάλογος τῆς (5), δηλαδή:

$$dq = \lambda d\sigma \qquad (4.3.19)$$

Ἡ δυνατότης ὅμως ὑπάρξεως λύσεως δὲν δύναται νὰ ἀναζητηθῆ εἰς μαθηματικὴν διερεύνησιν. Μόνον εἰς τὴν περίπτωσιν δύο ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν προκύπτει ἀπὸ καθαρῶς μαθηματικῆς πλευρᾶς ὕπαρξις λύσεως. Τοῦτο ἄλλωστε ἐδείχθη εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου, ὅπου ἐπετεύχθη ὡς λύσις ἀντιστρεπτῆς ἀδιαβατικῆς διεργασίας ἡ ἐξίσωσις (3.8.27), δηλαδὴ $PV^{\gamma} =$ σταθ. Εἰς τὴν γενικὴν περίπτωσιν *μόνον ἐπὶ τῇ βάσει φυσικοῦ νόμου* δύναται νὰ δειχθῆ ἡ ὕπαρξις λύσεως καὶ ἑπομένως ἡ ὕπαρξις τῶν συναρτήσεων λ καὶ σ. Ὁ νόμος οὗτος θὰ προκύψῃ ὡς γενίκευσις ἐκ περιωρισμένου ἀριθμοῦ πειραματικῶν δεδομένων. Τὰ δεδομένα ταῦτα, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς (18), πρέπει νὰ ἀναφέρωνται εἰς ἀδιαβατικὰς διεργασίας. Ἄς παρακολουθήσωμεν ἀδιαβατικὰς διεργασίας εἰς ἁπλοῦν σύστημα περιγραφόμενον ἀπὸ δύο ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς, π.χ. τὰς P καὶ V. Συγκεκριμένως ἔστω ρευστόν, τοῦ ὁποίου ἡ ἀρχικὴ κατάστασις εἰς συντεταγμένας P, V (σχ. 1) δίδεται ἀπὸ τὰς τιμὰς P_A, V_A. Ἔστωσαν αἱ ἰσόχωροι V_B καὶ V_Γ. Ἄς θεωρήσωμεν ἀδιαβατικὰς μεταβάσεις ἀπὸ τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως (P_A, V_A) ἐπὶ καταστάσεων κειμένων ἐπὶ τῆς ἰσοχώρου V_B. Δι' ἑκάστην τοιαύτην μετάβασιν θὰ ἰσχύσῃ, βάσει τοῦ πρώτου νόμου, ἡ ἐξίσωσις:



Σχῆμα 4.3.1. Ἐπιτρεπόμεναι ἀδιαβατικαὶ διεργασίαι ἁπλοῦ σώματος.

$$\Delta U = U(P'_B, V_B) - U(P_A, V_A) = -w_\alpha \qquad (4.3.20)$$

ὅπου P'_B ἀντιστοιχεῖ εἰς πιέσεις κειμένας ἐπὶ τῆς ἰσοχώρου V_B. Εἶναι προφανὲς ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν ὅτι τὸ ἀδιαβατικὸν ἔργον w_α καθορίζει μονοσημάντως τὴν τιμὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας $U(P'_B, V_B)$, δεδομένου ὅτι ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως εἶναι πλήρως καθωρισμένη. Ἑπομένως τὸ ἔργον, τὸ ὁποῖον θὰ ἐκτελέσῃ τὸ σύστημα κατὰ μίαν ἀδιαβατικὴν μετάβασιν ἀπὸ P_A, V_A, εἰς καταστάσεις κειμένας ἐπὶ τῆς ἰσοχώρου V_B, καθορίζει μοναδικῶς τὴν πίεσιν P'_B. Ἡ τιμὴ τοῦ ἔργου κατὰ τὰς μεταβάσεις ταύτας ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν τρόπον διεξαγωγῆς τῆς ἀδιαβατικῆς διεργασίας. Ἐὰν ἡ διεργασία διεξαχθῆ κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν, τὸ ἔργον, τὸ ὁποῖον θὰ ἐκτελέσῃ τὸ σύστημα, θὰ εἶναι προφανῶς τὸ μέγιστον καὶ ἡ τελικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος θὰ κεῖται ἐπὶ τῆς τομῆς τῆς ἐκ τοῦ σημείου P_A, V_A διερχομένης ἀδιαβατικῆς καὶ τῆς ἰσοχώρου V_B. Ἔργον ἴσον πρὸς μηδὲν θὰ ἐκτελέσῃ τὸ σύστημα, ἐὰν ἡ ἐκτόνωσις λάβῃ χώραν ὑπὸ ἐξωτερικὴν πίεσιν ἴσην πρὸς μηδὲν (εἰς τὴν περίπτωσιν ἀερίου τοῦτο ἰσοδυναμεῖ μὲ ἐλευθέραν ἐκτόνωσιν). 'Επομένως ἡ κατάστασις αὕτη θὰ κεῖται ἐπὶ τῆς τομῆς τῆς διὰ τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως διερχομένης ἰσοενεργειακῆς καμπύλης; μὲ τὴν ἰσόχωρον V_B. Εἶναι λογικὸν νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι ὅλαι αἱ ἰσόχωροι καταστάσεις, αἱ κείμεναι μεταξὺ τῶν δύο ἀκραίων τούτων καταστάσεων, εἶναι δυνατὸν νὰ ἐπιτευχθοῦν δι' ἀδιαβατικῆς ἐκτονώσεως ἐκ τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως. Τοῦτο προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι δυνάμεθα νὰ ρυθμίσωμεν τὴν διεξαγωγὴν τῆς διεργασίας κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε τὸ σύστημα νὰ ἐκτελέσῃ οἱανδήποτε τιμὴν ἔργου κειμένην μεταξὺ τῆς μηδενικῆς τιμῆς, κατὰ τὴν ἐλευθέραν ἐκτόνωσιν, καὶ τῆς μεγίστης, κατὰ τὴν ἀντιστρεπτὴν ἀδιαβατικὴν διεργασίαν. Μεταθέτοντες τὴν ἰσόχωρον καὶ ἐπαναλαμβάνοντες τὰ αὐτὰ πειράματα συμπεραίνομεν ὅτι ἐκ τῆς καταστάσεως Α εἶναι προσιταὶ ἀδιαβατικῶς ὅλαι αἱ καταστάσεις αἱ κείμεναι μεταξὺ τῆς ἀδιαβατικῆς καὶ τῆς ἰσοενεργειακῆς διὰ τὴν περιοχὴν τὴν κειμένην δεξιὰ τῆς καταστάσεως P_A, V_A. 'Εὰν ἡ ἰσόχωρος, ὡς ἡ V_Γ, κεῖται ἀριστερὰ τῆς V_A, εἶναι δυνατὸν νὰ προσεγγισθοῦν δι' ἀδιαβατικῆς συμπιέσεως ὅλαι αἱ καταστάσεις αἱ κείμεναι ἐπὶ καὶ ἄνωθεν τῆς ἀδιαβατικῆς. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἄνω ὅριον δὲν ὑφίσταται, δεδομένου ὅτι τὸ ἐπὶ τοῦ συστήματος ἐκτελούμενον ἔργον δύναται, κατ' ἀρχήν, νὰ αὐξάνεται ἀπεριορίστως αὐξανομένης τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως. Δεδομένου ὅτι αἱ ἐκτονώσεις δύνανται νὰ ἐναλλάσσωνται μὲ συμπιέσεις, προκύπτει ὡς συμπέρασμα ὅτι ἔκ τινος καταστάσεως μόνον καταστάσεις κείμεναι ἐπὶ ἢ ἄνωθεν τῆς ἐκ τῆς καταστάσεως ταύτης διερχομένης ἀδιαβατικῆς εἶναι προσιταὶ δι' ἀδιαβατικῆς διεργασίας. Εἰς τὸ αὐτὸ συμπέρασμα καταλήγομεν, ἐὰν θεωρήσωμεν προσφορὰν ἔργου εἰς τὸ σύστημα ἀδιαβατικῶς καὶ ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον δι' ἀναταράξεως ἢ μέσῳ ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως (ὡς περιεγράφη εἰς τὴν παράγραφον 3.2). Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην μόνον προσφορὰ ἔργου εἰς τὸ σύστημα εἶναι δυνατή. Βεβαίως τὰ περιγραφέντα πειράματα ἀναφέρονται εἰς ἁπλοῦν σύστημα ἐκ δύο ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, δηλαδὴ εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν δὲν ἀπαιτεῖται προσφυγὴ εἰς φυσικὸν νόμον διὰ τὴν ἀναζήτησιν λύσεως τῆς ἐξισώσεως (14). 'Εν τούτοις ἀποτελοῦν ἀφετηρίαν διὰ μίαν γενίκευσιν, ἡ ὁποία ἐκ τῶν ὑστέρων δύναται νὰ λάβῃ τὴν ἰσχὺν νόμου. Ἡ γενίκευσις αὕτη, δοθεῖσα ὑπὸ τοῦ Καραθεοδωρῆ καὶ ἀποτελοῦσα μίαν νέαν διατύπωσιν τοῦ δευτέρου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς, ἔχει ὡς ἀκολούθως:

'Αρχὴ Καραθεοδωρῆ. *Εἰς ἑκάστην γειτονίαν δεδομένης καταστάσεως συστήματος ὑπάρχουν καταστάσεις μὴ προσιταὶ ἐκ ταύτης δι' ἀδιαβατικῆς διεργασίας ἀντιστρεπτῆς ἢ μή.*

Ἡ πρότασις αὕτη ἀποτελεῖ τὸ φυσικὸν περιεχόμενον τοῦ δευτέρου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς εἰς τὴν κατὰ Καραθεοδωρῆ ἀξιωματικὴν ἀνάπτυξιν τοῦ νόμου τούτου.

Θὰ χρησιμοποιήσωμεν ἀρχικῶς τὴν ἀρχὴν ταύτην εἰς ἀντιστρεπτὰς ἀδιαβατικὰς διεργασίας.

Ὕπαρξις τῶν συναρτήσεων σ καὶ λ. Ἡ ἀρχὴ Καραθεοδωρῆ παρέχει οὕτω τὴν ὑπὸ τοῦ θεωρήματος Καραθεοδωρῆ ἀπαιτουμένην ἀναγκαίαν καὶ ἱκανὴν συνθήκην, ἵνα ἡ ἐξίσωσις (18) εἶναι ὁλοκληρώσιμος, δηλαδὴ ἵνα ἔχῃ λύσιν τῆς μορφῆς:

$$f(x_1, \ldots, x_n) = \text{σταθ.} \tag{4.3.21}$$

δεδομένου ὅτι μία θερμοδυναμικὴ κατάστασις ἀντιστοιχεῖ πρὸς ἓν σημεῖον τοῦ θερμοδυναμικοῦ χώρου, μία δὲ ἀδιαβατικὴ ἀντιστρεπτὴ διεργασία ἀντιστοιχεῖ πρὸς καμπύλην λύσιν τῆς διαφορικῆς ἐξισώσεως (18). Ἡ ἐξίσωσις (21) παριστᾷ οἰκογένειαν ἐπιφανειῶν, ὅλαι δὲ αἱ ἀντιστρεπταὶ ἀδιαβατικαὶ διεργασίαι, αἱ ἀρχόμεναι ἔκ τινος σημείου, πρέπει νὰ κεῖνται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἐκείνης, ἡ ὁποία διέρχεται διὰ τοῦ σημείου τούτου. Τὰς ἐπιφανείας (ἢ γραμμὰς ἢ ὑπερεπιφανείας) ταύτας ὀνομάζομεν ἀδιαβατικὰς ἢ ἰσοεντροπικάς. Τὸ βασικὸν συμπέρασμα, εἰς τὸ ὁποῖον ἀγόμεθα, εἶναι ὅτι μὲ ἕκαστον σύστημα εἶναι συνυφασμένη μία συνάρτησις:

$$\sigma = f(x_1, \ldots, x_n) \tag{4.3.22}$$

διὰ τὴν ὁποίαν ἰσχύει:

$$d\sigma = 0 \quad \text{διὰ} \quad dq = 0 \tag{4.3.23}$$

δηλαδὴ ἡ τιμὴ τῆς συναρτήσεως εἶναι ἡ αὐτὴ εἰς καταστάσεις συνδεομένας δι' ἀντιστρεπτῆς ἀδιαβατικῆς διεργασίας

Ἡ συνάρτησις αὕτη ὀνομάζεται *ἐμπειρικὴ συνάρτησις ἐντροπίας* ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἐὰν πρὸς ἀρίθμησιν τῶν ἀδιαβατικῶν ἢ ἰσοεντροπικῶν ἐπιφανειῶν ἔχῃ ἐπιλεγῇ μία τυχοῦσα συνάρτησις f(x), τότε καὶ ἡ

$$\sigma^* = \varphi(\sigma) = \varphi\,[f(x_1, \ldots, x_n)] \tag{4.3.24}$$

ὅπου φ(σ) τυχοῦσα μονοτόνως αὔξουσα ἢ φθίνουσα συνάρτησις τῆς σ, εἶναι ἐξ ἴσου ἱκανοποιητική. Τοῦτο ὑποδηλοῖ ὅτι τὸ σύστημα ἀριθμήσεως (ἡ κλῖμαξ) τῶν ἀδιαβατικῶν ἐπιφανειῶν δὲν ὁρίζεται, ὡς ἀκριβῶς καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἰσοθέρμων.

Δι' ἑκάστην ἀδιαβατικὴν ἐπιφάνειαν ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις:

$$d\sigma = \sum_1^n \frac{\partial\sigma}{\partial x_i}\, dx_i = 0 \tag{4.3.25}$$

ὡς καὶ ἡ ἐξίσωσις (18):

$$dq = \sum_1^n \Psi_i \, dx_i = 0$$

Πολλαπλασιάζοντες τὴν πρώτην τῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων ἐπὶ λ, ὅπου λ τυχοῦσα συνάρτησις τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ συστήματος, καὶ ἀφαιροῦντες τὴν προκύπτουσαν ἐξίσωσιν ἐκ τῆς δευτέρας λαμβάνομεν:

$$\sum_1^n \left(\Psi_i - \lambda \frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \right) dx_i = 0 \tag{4.3.26}$$

Ἐκ τῶν μεταβλητῶν dx_i μόνον αἱ $n-1$ εἶναι ἀνεξάρτητοι, δεδομένου ὅτι αὗται πρέπει νὰ ἱκανοποιοῦν τὴν ἐξίσωσιν (25).

Ἂς θεωρήσωμεν τὴν dx_1 ὡς ἐξηρτημένην μεταβλητὴν καὶ ἂς ἐκλέξωμεν τὴν λ εἰς τρόπον ὥστε:

$$\Psi_1 - \lambda \frac{\partial \sigma}{\partial x_1} = 0$$

Οὕτως ὁ πρῶτος ὅρος τῆς (26) μηδενίζεται, οἱ δὲ ὑπόλοιποι περιέχουν μόνον ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς. Ἑπομένως διὰ νὰ ἰσχύῃ ἡ (26) γενικῶς (δι' οἱανδήποτε τιμὴν $dx_i \neq 0$), πρέπει ἕκαστος συντελεστὴς τῆς ἐξισώσεως ταύτης νὰ μηδενίζεται κεχωρισμένως, δηλαδὴ νὰ ἰσχύῃ:

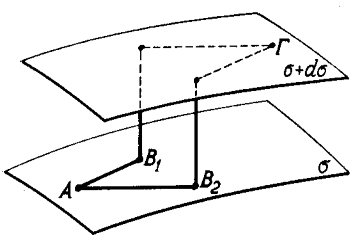
$$\Psi_i - \lambda \frac{\partial \sigma}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, \ldots, n) \tag{4.3.27}$$

Ἐκ τῶν (27), (17) καὶ (25) ἔχομεν:

$$dq = \lambda \sum_1^n \frac{\partial \sigma}{\partial x_i} dx_i = \lambda d\sigma \tag{4.3.28}$$

δι' οἱανδήποτε ἀπειροστὴν ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν.

Εἰς τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ἐξισώσεως (28) καταλήγομεν καὶ κατὰ τὸν ἀκόλουθον γεωμετρικὸν τρόπον. Ἔστωσαν δύο γειτονικαὶ ἀδιαβατικαὶ ἐπιφάνειαι σ καὶ σ + dσ (σχ. 2) καὶ δύο σημεῖα ἐπ' αὐτῶν Α καὶ Γ ἀντιστοίχως. Κατὰ τὴν ἀντιστρεπτὴν μετάβασιν ἐκ τοῦ Α εἰς τὸ Γ ἡ ἀπορροφουμένη θερμότης εἶναι συνάρτησις τοῦ δρόμου.



Σχῆμα 4,3,2. Γεωμετρικὴ ἀπόδειξις τῆς ἐξισώσεως (28).

Ἔστωσαν δύο τυχόντες δρόμοι, ὁ $AB_1\Gamma$ καὶ ὁ $AB_2\Gamma$. Τὸ ἀπορροφούμενον ποσὸν θερμότητος κατὰ μῆκος τῶν δύο τούτων δρόμων εἶναι προφανῶς διάφορον. Διὰ τὰ τμήματα τῶν δρόμων τὰ κείμενα ἐπὶ τῶν ἀδιαβατικῶν ἐπιφανειῶν ἰσχύει $d\sigma = 0$ καὶ $dq = 0$. Ἡ μεταβολὴ εἰς τὴν σ εἶναι ἡ αὐτή, ἀνεξαρτήτως ἐὰν ὁ δρόμος διασταυροῦται μὲ τὰς ἀδιαβατικὰς ἐπιφανείας εἰς τὸ σημεῖον B_1 ἢ εἰς τὸ σημεῖον B_2. Ἑπομένως τὸ ἀπορροφούμενον ποσὸν θερμότητος εἶναι συνάρτησις τοῦ σημείου εἰς τὸ ὁποῖον ἐγένετο ἡ διασταύρωσις, δηλαδὴ εἶναι μία συνάρτησις λ τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, διὰ δεδομένην μεταβολὴν $d\sigma$.

Ἄρα ἰσχύει: $dq = \lambda d\sigma.$

Ὕπαρξις τῶν συναρτήσεων θερμοδυναμικῆς θερμοκρασίας T καὶ ἐντροπίας S Εἰς τὴν ἐξίσωσιν (28) αἱ συναρτήσεις σ καὶ λ δὲν εἶναι μοναδικαί. Οὕτως ἐκ τῆς (24) ἔχομεν:

$$\frac{d\sigma^*}{d\sigma} = \varphi'(\sigma) \tag{4.3.29}$$

καὶ ἑπομένως ἡ (28) γράφεται:

$$dq = \frac{\lambda}{\varphi'(\sigma)} d\sigma^* = \lambda^* d\sigma^* \tag{4.3.30}$$

ὅπου $\lambda^* = \dfrac{\lambda}{\varphi'(\sigma)}$. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἀπὸ δεδομένον ζεῦγος συναρτήσεων λ καὶ σ δύνανται νὰ εὑρεθοῦν ἄπειρα ζεύγη συναρτήσεων ἱκανοποιοῦντα τὴν ἐξίσωσιν (28). Θὰ δείξωμεν, κατωτέρω, ὅτι μεταξὺ τῶν ἀπείρων συναρτήσεων λ δύναται νὰ εὑρεθῇ μία, ἡ ὁποία νὰ εἶναι συνάρτησις τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας μόνον.

Πρὸς τοῦτο ἂς θεωρήσωμεν δύο ἀνεξάρτητα συστήματα A καὶ B, τὸ A μὲ n ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς $(x_1, \ldots, x_n)$ καὶ τὸ B μὲ m ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς $(y_1, \ldots, y_m)$, εὑρισκόμενα εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν μέσῳ διαθερμικοῦ διαχωρίσματος. Αἱ ἐμπειρικαὶ θερμοκρασίαι θ_1 καὶ θ_2 καὶ αἱ ἐμπειρικαὶ ἐντροπίαι σ_1 καὶ σ_2 ἀντιστοίχως, θεωρούμεναι κατ' ἀρχὴν ὡς γνωσταὶ συναρτήσεις, δύνανται νὰ συμπεριληφθοῦν μεταξὺ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῶν συστημάτων, ἀντικαθιστῶσαι π. χ. τὰς x_{n-1}, x_n, y_{m-1} καὶ y_m. Οὕτως αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ τοῦ συστήματος A εἶναι αἱ $x_1, \ldots, x_{n-2}$, σ_1, θ, τοῦ δὲ B αἱ $y_1, \ldots, y_{m-2}$, σ_2, θ, δεδομένου ὅτι λόγῳ τῆς θερμικῆς ἰσορροπίας $\theta_1 = \theta_2 = \theta$.

Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ συνθέτου συστήματος $A + B$ εἶναι $n + m - 1$, δηλαδὴ αἱ $x_1, \ldots, x_{n-2}$, σ_1, $y_1, \ldots, y_{m-2}$, σ_2, θ.

Διὰ μίαν ἀπειροστὴν ἀπορρόφησιν θερμότητος διὰ τὰ συστήματα A, B καὶ τὸ σύνθετον $A + B$ θὰ ἰσχύσῃ ἡ ἐξίσωσις (19). Οὕτω διὰ τὸ σύστημα A θὰ ἔχωμεν $dq_1 = \lambda_1 d\sigma_1$, διὰ τὸ B $dq_2 = \lambda_2 d\sigma_2$ καὶ διὰ τὸ σύστημα $A + B$ $dq = \lambda d\sigma$. Δεδομένου ὅμως ὅτι:

$$dq = dq_1 + dq_2 \tag{4.3.31}$$

ἔχομεν :

$$\lambda d\sigma = \lambda_1 d\sigma_1 + \lambda_2 d\sigma_2 \tag{4.3.32}$$

῾Η ἐμπειρικὴ ἐντροπία σ τοῦ συνθέτου συστήματος εἶναι κατ᾽ ἀρχὴν συνάρτησις τῶν $n+m-1$ ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τούτου. Εἰς τὴν πραγματικότητα ὅμως, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (32), εἰς τὴν ὁποίαν ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ ἐμφανίζονται μόνον τὰ $d\sigma_1$ καὶ $d\sigma_2$, ἡ σ εἶναι συνάρτησις τῶν μεταβλητῶν σ_1 καὶ σ_2 μόνον, ἤτοι ἔχομεν :

$$\sigma = f(\sigma_1, \sigma_2) \tag{4.3.33}$$

Γράφοντες τὴν (32) ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$d\sigma = \frac{\lambda_1}{\lambda} d\sigma_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda} d\sigma_2 \tag{4.3.34}$$

συμπεραίνομεν ἐκ τῆς (33) ὅτι :

$$\frac{\lambda_1}{\lambda} = f_1(\sigma_1, \sigma_2) \quad \text{καὶ} \quad \frac{\lambda_2}{\lambda} = f_2(\sigma_1, \sigma_2) \tag{4.3.35}$$

᾽Αλλὰ αἱ λ_1, λ_2 καὶ λ, ὡς συναρτήσεις τῆς καταστάσεως τῶν συστημάτων Α, Β καὶ τοῦ συνθέτου Α + Β, ἐξαρτῶνται κατ᾽ ἀρχὴν ἡ μὲν λ_1, ἐκτὸς τῶν σ_1 καὶ θ ἀπὸ τὰς μεταβλητὰς x, ἡ δὲ λ_2 πέραν τῶν σ_2 καὶ θ ἀπὸ τὰς μεταβλητὰς y καί, τέλος, ἡ λ ἀπὸ τὰς μεταβλητὰς x, y καὶ τὰς σ_1, σ_2 καὶ θ. Εἰς τὰς ἐξισώσεις ὅμως (35) δὲν ἐμφανίζονται ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ αἱ $x(=x_1, \ldots, x_{n-2})$ καὶ $y(=y_1, \ldots, y_{m-2})$. ᾽Εὰν ὅμως αἱ τελευταῖαι ὑπάρχουν μεταξὺ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῶν λ_1, λ_2 καὶ λ, εἶναι ἀδύνατον νὰ ἀπαλειφθοῦν κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν λόγων $\frac{\lambda_1}{\lambda}$ καὶ $\frac{\lambda_2}{\lambda}$, δεδομένου ὅτι εἰς τὸν ἀριθμητὴν τοῦ πρώτου λόγου θὰ ὑπῆρχον μόνον μεταβληταὶ x, εἰς δὲ τὸν παρονομαστὴν x καὶ y, καὶ εἰς τὸν ἀριθμητὴν τοῦ δευτέρου λόγου μόνον μεταβληταὶ y, ἐνῷ εἰς τὸν παρονομαστὴν μεταβληταὶ x καὶ y.

Οὕτω συμπεραίνομεν ὅτι κατ᾽ ἀνώτατον ὅριον αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ τῆς λ_1 εἶναι αἱ σ_1 καὶ θ, τῆς λ_2 αἱ σ_2 καὶ θ καὶ τέλος τῆς λ αἱ σ_1, σ_2 καὶ θ.

Παραγωγίζοντες τὰς ἐξισώσεις (35) ὡς πρὸς θ λαμβάνομεν :

$$\frac{1}{\lambda_1}\frac{\partial\lambda_1}{\partial\theta} = \frac{1}{\lambda}\frac{\partial\lambda}{\partial\theta} \quad \text{καὶ} \quad \frac{1}{\lambda_2}\frac{\partial\lambda_2}{\partial\theta} = \frac{1}{\lambda}\frac{\partial\lambda}{\partial\theta} \tag{4.3.36}$$

δεδομένου ὅτι οἱ λόγοι $\frac{\lambda_1}{\lambda}$ καὶ $\frac{\lambda_2}{\lambda}$ δὲν ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Αἱ ἐξισώσεις (36) δύνανται νὰ γραφοῦν ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\frac{\partial \ln\lambda_1}{\partial\theta}=\frac{\partial \ln\lambda_2}{\partial\theta}=\frac{\partial \ln\lambda}{\partial\theta} \tag{4.3.37}$$

Ἀλλά, ὡς ἤδη ἐλέχθη, ἡ λ_1 εἶναι συνάρτησις τῶν σ_1 καὶ θ, ἡ λ_2 τῶν σ_2 καὶ θ, ἡ δὲ λ τῶν σ_1, σ_2 καὶ θ. Τῶν αὐτῶν ἑπομένως ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, κατ' ἀνώτατον ὅριον, συναρτήσεις δύνανται νὰ εἶναι καὶ αἱ παράγωγοι τούτων. Ἐν τοιαύτῃ ὅμως περιπτώσει αἱ ἰσότητες (37) θὰ ἦσαν ἀδύνατοι, δεδομένου ὅτι αἱ σ_1 καὶ σ_2 εἶναι ἀνεξάρτητοι μεταβληταί. Ἑπομένως ἐπιβάλλεται νὰ δεχθῶμεν ὅτι αἱ παράγωγοι αὗται εἶναι συναρτήσεις μόνον τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας καὶ οὕτω νὰ γράψωμεν:

$$\frac{\partial \ln\lambda_1}{\partial\theta}=\frac{\partial \ln\lambda_2}{\partial\theta}=\frac{\partial \ln\lambda}{\partial\theta}=g(\theta) \tag{4.3.38}$$

ὅπου $g(\theta)$ εἶναι μία, ἄγνωστος εἰσέτι, συνάρτησις, κοινὴ δι' ὅλα τὰ εὑρισκόμενα εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν συστήματα, ἀνεξαρτήτως τῆς φύσεως τούτων. Δι' ὁλοκληρώσεως τῆς (38) λαμβάνομεν:

$$\begin{aligned}\ln\lambda_1&=\int g(\theta)d\theta+\ln\Sigma_1(\sigma_1)\\ \ln\lambda_2&=\int g(\theta)d\theta+\ln\Sigma_2(\sigma_2)\\ \ln\lambda&=\int g(\theta)d\theta+\ln\Sigma(\sigma_1,\sigma_2)\end{aligned} \tag{4.3.39}$$

ἢ ἄλλως:

$$\begin{aligned}\lambda_1&=\Sigma_1(\sigma_1)\exp\int g(\theta)d\theta\\ \lambda_2&=\Sigma_2(\sigma_2)\exp\int g(\theta)d\theta\\ \lambda&=\Sigma(\sigma_1,\sigma_2)\exp\int g(\theta)d\theta\end{aligned} \tag{4.3.40}$$

Ἡ μορφὴ τῶν συναρτήσεων Σ_1, Σ_2 καὶ Σ ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν συναρτήσεων ἐμπειρικῆς ἐντροπίας σ_1 καὶ σ_2, δηλαδὴ ἐκ τοῦ τρόπου ἀριθμήσεως τῶν ἀδιαβατικῶν τῶν συστημάτων A καὶ B.

Αἱ ἐξισώσεις (39) ἢ (40) παρέχουν τὴν δυνατότητα ὁρισμοῦ τῆς *ἀπολύτου ἢ θερμοδυναμικῆς θερμοκρασίας* T διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$T(\theta)=C\exp\int g(\theta)d\theta \tag{4.3.41}$$

ὅπου C θετικὴ σταθερὰ καθορίζουσα τὸ μέγεθος τοῦ βαθμοῦ. Οὕτως ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία ὁρίζεται ὡς θετικὴ μὲ ἐλαχίστην τιμὴν τὴν μηδενικήν, χωρὶς ὅμως ἀνώτατον ὅριον. Δεδομένου ὅτι ἡ $g(\theta)$ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τῶν εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν εὑρισκομένων συστημάτων, εἶναι προφανὲς ὅτι καὶ ἡ T εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τῶν συστημάτων. Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (40), (41) καὶ (28) λαμβάνομεν διὰ τὰ συστήματα A, B καὶ τὸ σύνθετον A + B, ἀντιστοίχως, τὰς ἐξισώσεις:

$$\begin{aligned} dq_1 &= \lambda_1 d\sigma_1 = \frac{T\Sigma_1(\sigma_1)d\sigma_1}{C} \\ dq_2 &= \lambda_2 d\sigma_2 = \frac{T\Sigma_2(\sigma_2)d\sigma_2}{C} \\ dq &= \lambda d\sigma = \frac{T\Sigma(\sigma_1, \sigma_2)d\sigma}{C} \end{aligned} \tag{4.3.42}$$

Ὁρίζομεν τὴν *μετρικὴν ἐντροπίαν* ἢ ἁπλῶς *ἐντροπίαν* S_1, τοῦ συστήματος A διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$S_1(\sigma_1) = \frac{1}{C}\int \Sigma_1(\sigma_1)d\sigma_1 + \text{σταθ.} \tag{4.3.43}$$

καὶ κατ' ἀναλογίαν τοῦ συστήματος B διὰ τῆς:

$$S_2(\sigma_2) = \frac{1}{C}\int \Sigma_2(\sigma_2)d\sigma_2 + \text{σταθ.} \tag{4.3.44}$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν (43) καὶ (44) μετὰ τῶν (42) λαμβάνομεν ἀντιστοίχως:

$$\begin{aligned} dq_1 &= TdS_1 \\ dq_2 &= TdS_2 \end{aligned} \tag{4.3.45}$$

Διὰ τὸ σύνθετον σύστημα, συνδυασμὸς τῶν (42) καὶ (31) δίδει:

$$\Sigma(\sigma_1, \sigma_2)d\sigma = \Sigma_1(\sigma_1)d\sigma_1 + \Sigma_2(\sigma_2)d\sigma_2 \tag{4.3.46}$$

Ἐκ τῆς τελευταίας ταύτης προκύπτουν αἱ:

$$\begin{aligned} \Sigma(\sigma_1, \sigma_2)\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_1} &= \Sigma_1(\sigma_1) \\ \Sigma(\sigma_1, \sigma_2)\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2} &= \Sigma_2(\sigma_2) \end{aligned} \tag{4.3.47}$$

Διὰ παραγωγίσεως δὲ τῆς πρώτης ὡς πρὸς σ_2, τῆς δὲ δευτέρας ὡς πρὸς σ_1 ἔχομεν: