§ 3.2. Ὁ πρῶτος νόμος

Εἰς πλείστας φυσικὰς θεωρίας προέχουσαν θέσιν καταλαμβάνουν οἱ νόμοι διατηρήσεως. Οἱ νόμοι οὗτοι ἀναφέρονται εἰς τὴν διατήρησιν, δηλαδὴ τὸ ἀναλλοίωτον ὡς πρὸς τὸν χρόνον, ὡρισμένων φυσικῶν ποσοτήτων ἑνὸς συστήματος καὶ μάλιστα ἀνεξαρτήτως τῆς πολυπλοκότητος τῶν μεταβολῶν εἰς τὰς ὁποίας ὑποβάλλεται τοῦτο. Οὕτως, εἰς τὴν κλασσικὴν μηχανικὴν διαπιστοῦται ὅτι εἰς ἀπομεμονωμένον σύστημα σωματιδίων, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι αἱ συγκρούσεις μεταξὺ τῶν σωματιδίων εἶναι ἐλαστικαί, ἡ ὁλικὴ ἐνέργεια τοῦ συστήματος παραμένει σταθερά, δηλαδὴ ἀνεξάρτητος τοῦ χρόνου. Ἐὰν τὸ σύστημα δὲν εἶναι ἀπομεμονωμένον, τὸ ἔργον, τὸ ἐκτελούμενον ὑπὸ ἐξωτερικῶν δυνάμεων, ἐμφανίζεται ἢ ὡς κινητικὴ ἐνέργεια ἢ ὡς ἐνέργεια ἐλαστικῶν παραμορφώσεων. Ἑπομένως, κατὰ τὴν ἀλληλεπίδρασιν δύο καθαρῶς μηχανικῶν συστημάτων ἡ ὁλικὴ ἐνέργεια διατηρεῖται, ἐφ᾽ ὅσον εἰς ταύτην, ἐκτὸς τῆς κινητικῆς των ἐνεργείας, συμπεριληφθῇ μία μορφὴ δυναμικῆς ἐνεργείας ἐξαρτωμένη ἐκ τῆς γεωμετρίας τῶν συστημάτων.

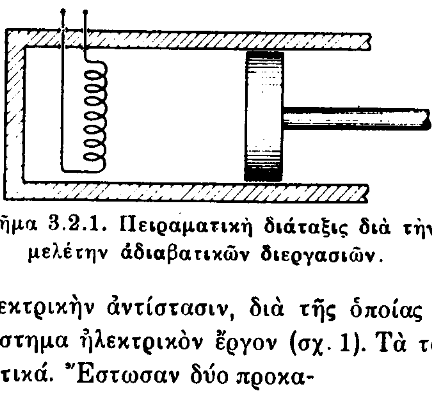
Εἰς περίπτωσιν στερεοῦ σώματος, κινουμένου εἰς τὸ πεδίον βαρύτητος, ἡ κινητική του ἐνέργεια μεταβάλλεται καί, ἐκ πρώτης ὄψεως, ἡ ὁλικὴ ἐνέργειά του ἐμφανίζεται ὡς μὴ διατηρουμένη. Πειραματικῶς ὅμως διαπιστοῦται ὅτι τὸ ἔργον, τὸ ἐκτελούμενον διὰ τὴν μεταφορὰν τοῦ σώματος ἀπὸ δεδομένης ἀρχικῆς στάθμης ἐπὶ τῆς κατακορύφου εἰς ἐπίσης δεδομένην τελικήν, δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν δρόμον, ὁ ὁποῖος ἠκολουθήθη διὰ τὴν μεταφορὰν ταύτην, οὔτε ἀπὸ τὴν πηγὴν ἡ ὁποία προσέφερε τὸ ἔργον ἢ τὴν ταχύτητα τῆς μεταφορᾶς, ἀλλὰ μόνον ἐκ τῆς θέσεως τῶν σταθμῶν ἐπὶ τῆς κατακορύφου, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὸ σύστημα εἶναι καθαρῶς μηχανικόν. Οὕτως, ἐὰν εἰς τὴν κινητικὴν ἐνέργειαν τοῦ συστήματος προστεθῇ καὶ μία δυναμική, λόγῳ θέσεως τούτου εἰς τὸ πεδίον βαρύτητος, ἡ ὁλικὴ ἐνέργεια διατηρεῖται.

Γενικῶς δύναται νὰ λεχθῇ ὅτι ἡ ἐνέργεια ἀπομεμονωμένου μηχανικοῦ συστήματος, ὁσονδήποτε πολυπλόκου, διατηρεῖται, ἐὰν εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ὁλικῆς ἐνεργείας ληφθῇ ὑπ᾽ ὄψιν ἡ κινητικὴ ἐνέργεια τῶν διαφόρων τμημάτων τούτου καὶ ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια ἡ συνυφασμένη μὲ ἑκάστην τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων, τῶν ἀπαραιτήτων διὰ τὴν πλήρη περιγραφὴν τῆς μηχανικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος.

Εἰς μὴ μηχανικὰ συστήματα, δηλαδὴ συστήματα ἡ περιγραφὴ τῶν ὁποίων δὲν εἶναι πλήρης μὲ μόνας τὰς παραμορφωτικὰς συντεταγμένας, ἡ ὁλικὴ ἐνέργεια ἐμφανίζεται ὡς μὴ διατηρουμένη. Ὡς ἐδείχθη εἰς τὴν παράγραφον (1.2), ἡ κατάστασις ἑνὸς τοιούτου συστήματος ἀπαιτεῖ διὰ τὴν πλήρη περιγραφὴν μίαν ἐπὶ πλέον μὴ παραμορφωτικὴν συντεταγμένην. Ἐνδιαφέρει ἑπομένως νὰ δειχθῇ, ἐὰν καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην δύναται ἐπὶ φαινομενολογικῆς καθαρῶς βάσεως, δηλαδὴ διὰ γενικεύσεως πειραματικῶν δεδομένων ἐκ σχετικῶς ἁπλῶν πειραμάτων, νὰ ἐπεκταθῇ ἡ ἀρχὴ τῆς διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας. Τίθεται ἐν προκειμένῳ τὸ πρόβλημα τῆς ἀναζητήσεως νέων φυσικῶν ποσοτήτων, θεωρουμένων ὡς μορφῶν ἐνεργείας, εἰς τρόπον ὥστε ἡ ἀρχὴ τῆς διατηρήσεως νὰ ἰσχύσῃ ἐπὶ γενικωτέρων συστημάτων, ὡς τὰ θερμοδυναμικά.

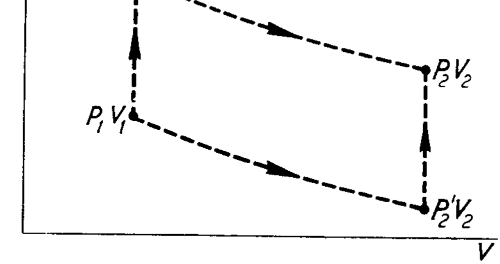
Εἶναι λογικὸν νὰ ἐξετασθῇ πρῶτον ἡ περίπτωσις περιωρισμένης κατηγορίας διεργασιῶν θερμοδυναμικῶν συστημάτων καὶ νὰ διερευνηθῇ, εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, ἡ δυνατότης συνδυασμοῦ μὲ τὴν θερμοδυναμικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος μιᾶς μορφῆς ἐνεργείας, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ὁποίας ἡ ἀρχὴ τῆς διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας ἐπεκτείνεται καὶ ἐπὶ τῶν συστημάτων τούτων, τοὐλάχιστον διὰ τὴν περιωρισμένην ταύτην κατηγορίαν διεργασιῶν.

Αἱ ἀδιαβατικαὶ διεργασίαι προσφέρονται ἰδιαιτέρως πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον, δεδομένου ὅτι κατὰ ταύτας μόνον μηχανικαὶ ἐπιδράσεις ἐπὶ τοῦ συστήματος εἶναι δυναταί. Ὡς ἤδη ἐλέχθη εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον, τοιαῦται ἐπιδράσεις δύνανται διὰ καταλλήλου συζεύξεως τοῦ θερμοδυναμικοῦ συστήματος πρὸς ἰδανικὸν μηχανικὸν σύστημα (σταθμὰ εἰς τὸ πεδίον βαρύτητος, ἐλατήριον) νὰ ὁδηγήσουν εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ ἔργου, τὸ ὁποῖον ἐκτελεῖται ὑπὸ ἢ ἐπὶ τοῦ συστήματος κατὰ δεδομένην ἀδιαβατικὴν διεργασίαν.



Σχῆμα 3.2.1. Πειραματικὴ διάταξις διὰ τὴν μελέτην ἀδιαβατικῶν διεργασιῶν.

Ἔστω ἁπλοῦν σύστημα, π. χ. ἀέριον, εὑρισκόμενον εἰς κυλινδρικὸν δοχεῖον, φρασσόμενον διὰ κινητοῦ ἐμβόλου καὶ ἐφωδιασμένον μὲ ἠλεκτρικὴν ἀντίστασιν, διὰ τῆς ὁποίας εἶναι δυνατὸν νὰ προσφερθῇ εἰς τὸ σύστημα ἠλεκτρικὸν ἔργον (σχ. 1). Τὰ τοιχώματα τοῦ συστήματος εἶναι ἀδιαβατικά. Ἔστωσαν δύο προκαθωρισμέναι καταστάσεις τοῦ συστήματος, αἱ P_1, V_1 καὶ P_2, V_2. Μεγάλος ἀριθμὸς ἀδιαβατικῶν διεργασιῶν δύναται νὰ συνδέσῃ τὰς δύο ταύτας καταστάσεις, δύο δὲ τούτων ἀπεικονίζονται εἰς τὸ σχῆμα 2.



Σχῆμα 3.2.2. Σύνδεσις δύο καταστάσεων διὰ δύο ἀδιαβατικῶν διεργασιῶν.

Ἀρχικῶς τὸ σύστημα εὑρίσκεται εἰς τὴν κατάστασιν τὴν χαρακτηριζομένην ἀπὸ τὰς τιμὰς P_1, V_1. Ὁ ὄγκος τοῦ συστήματος τηρεῖται σταθερὸς εἰς τὴν τιμὴν V_1, αὐξάνεται δὲ ἡ πίεσις δι' ἠλεκτρικοῦ ἔργου προσφερομένου μέσῳ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως. Οὕτω τὸ σύστημα φέρεται εἰς τὴν κατάστασιν P'_1, V_1, ὅπου καὶ διακόπτεται ἡ παροχὴ ἠλεκτρικοῦ ἔργου. Ἀκολούθως ἡ πίεσις μειοῦται εἰς P_2 καὶ τὸ σύστημα ἀφίεται νὰ καταλάβῃ τὴν κατάστασιν P_2, V_2. Οὕτω συμπληροῦται ἡ πρώτη διεργασία, ἡ ὁποία ἔφερε τὸ σύστημα ἀπὸ τὴν προκαθωρισμένην ἀρχικὴν κατάστασιν P_1, V_1 εἰς τὴν ἐπίσης προκαθωρισμένην τελικὴν P_2, V_2. Τὸ σύστημα ἐπαναφέρεται εἰς τὴν ἀρχικήν του κατάστασιν P_1, V_1 καὶ ἐπιχειρεῖται ἡ ἀκόλουθος δευτέρα διεργασία: Ἡ πίεσις τοῦ συστήματος μειοῦται εἰς P'_2, καὶ ἀφίεται τὸ σύστημα νὰ ἔλθῃ εἰς τὴν κατάστασιν P_2', V_2. Εἰς τὴν κατάστασιν ταύτην ὁ ὄγκος τηρεῖται σταθερὸς καὶ παρέχεται ἠλεκτρικὸν ἔργον μέχρις ὅτου τὸ σύστημα εὑρεθῇ εἰς τὴν κατάστασιν P_2, V_2. Πλεῖστοι ἄλλοι δρόμοι δύνανται νὰ χαραχθοῦν εἰς τὸ ὡς ἄνω διάγραμμα διὰ καταλλήλων ἀδιαβατικῶν ἰσοχώρων (προσφορὰ ἠλεκτρικοῦ ἔργου) καὶ ἀδιαβατικῶν ἐκτονώσεων διεξαγομένων μὲ ποικίλλουσαν ταχύτητα. Ἡ ἀποφασιστικῆς σημασίας διαπίστωσις ἐκ τῶν πειραμάτων τούτων εἶναι ὅτι τὸ ἔργον κατὰ τὰς ὡς ἄνω ἀδιαβατικὰς διεργασίας ἦτο τὸ αὐτό, ἐφ' ὅσον ἡ ἀρχικὴ καὶ τελικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος εἰς ὅλας τὰς διεργασίας ἦσαν αἱ αὐταί. Γενίκευσις ἐκ τῶν πειραμάτων τούτων ὁδηγεῖ εἰς τὴν ἀκόλουθον διατύπωσιν τοῦ πρώτου τούτου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς:

Τὸ ἔργον, τὸ ἐκτελούμενον διὰ τὴν δι' ἀδιαβατικῆς διεργασίας μετάβασιν συστήματος ἐκ δεδομένης ἀρχικῆς καταστάσεως εἰς ἐπίσης δεδομένην τελικὴν κατάστασιν, εἶναι ἀνεξάρτητον τῶν ἐνδιαμέσων καταστάσεων, διὰ τῶν ὁποίων διέρχεται τὸ σύστημα, ἢ τῆς πηγῆς ἡ ὁποία λαμβάνει *τοῦτο, ἐξαρτᾶται δὲ ἀποκλειστικῶς ἀπὸ τὴν ἀρχικὴν καὶ τελικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος.*

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ὁ νόμος οὗτος ἀναφέρεται μόνον εἰς ἀδιαβατικὰς διεργασίας. Ἔστω σύστημα περιγραφόμενον διὰ τῶν συντεταγμένων $x\,(x = x_1, \ldots, x_n)$, καὶ δύο τυχοῦσαι καταστάσεις αὐτοῦ x' καὶ x''. Συμφώνως πρὸς τὸν πρῶτον νόμον τὸ ἔργον w_a κατὰ τὴν ἀδιαβατικὴν διεργασίαν, τὴν ὁδηγοῦσαν τὸ σύστημα ἐκ τῆς καταστάσεως x' εἰς τὴν κατάστασιν x'', εἶναι μόνον συνάρτησις τῶν καταστάσεων τούτων. Ἑπομένως δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$w_a = f\,(x', x'') \qquad (3.2.1)$$

§ 3.3. Ἐσωτερικὴ ἐνέργεια

Ἔστωσαν τρεῖς καταστάσεις x', x'' καὶ x''' συστήματος, διατεταγμέναι εἰς τρόπον ὥστε μεταβάσεις ἀδιαβατικαὶ ἀπὸ τὴν κατάστασιν x' πρὸς τὴν x″ καὶ ἀπὸ τὴν x″ εἰς τὴν x‴ νὰ εἶναι δυναταί. Ἐπομένως καὶ μετάβασις ἀδιαβατικὴ ἀπὸ τὴν x′ εἰς τὴν x‴ εἶναι ἐπίσης δυνατὴ (μεταβατικὴ ἰδιότης τῶν ἀδιαβατικῶν διεργασιῶν). Τὸ ἔργον κατὰ τὴν μετάβασιν ἀπὸ x′ εἰς x‴ πρέπει νὰ ἰσοῦται, κατὰ τὸν πρῶτον νόμον, πρὸς τὸ ἄθροισμα τῶν ἔργων κατὰ τὰς μεταβάσεις ἀπὸ τὴν κατάστασιν x′ εἰς τὴν x″ καὶ ἀπὸ τὴν κατάστασιν x″ εἰς τὴν x‴. Οὕτως ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (3.2.1) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$f(x', x''') = f(x', x'') + f(x'', x''') \qquad (3.3.1)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη πρέπει νὰ ἰσχύῃ δι' οἱανδήποτε ἐνδιάμεσον κατάστασιν x″, δεδομένου ὅτι τὸ ἀδιαβατικὸν ἔργον εἶναι ἀνεξάρτητον τῶν ἐνδιαμέσων καταστάσεων, διὰ τῶν ὁποίων διῆλθε τὸ σύστημα κατὰ τὴν μετάβασιν ἀπὸ τὴν κατάστασιν x′ εἰς τὴν x‴. Τοῦτο ὑποδηλοῖ ὅτι κατὰ τὴν πρᾶξιν τῆς ἀθροίσεως εἰς τὴν δευτέραν πλευρὰν τῆς ἐξισώσεως (1) αἱ μεταβληταὶ x″ πρέπει νὰ ἀπαλείφωνται. Τοῦτο εἶναι τότε μόνον δυνατόν, ὅταν ἡ συνάρτησις f(x′, x″) δύναται νὰ γραφῇ ὡς διαφορὰ μιᾶς συναρτήσεως τῶν x′ καὶ τῆς αὐτῆς συναρτήσεως τῶν x″. Οὕτω πρέπει νὰ ἰσχύῃ:

$$f(x', x'') = U(x') - U(x'') \qquad (3.3.2)$$

Ἐπομένως, συμφώνως πρὸς τὸν πρῶτον νόμον τῆς θερμοδυναμικῆς, μὲ οἱονδήποτε θερμοδυναμικὸν σύστημα εἶναι συνυφασμένη μία φυσικὴ ποσότης U, συνάρτησις τῶν συντεταγμένων του, τοιαύτη ὥστε ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῶν τιμῶν τῆς U εἰς δύο καταστάσεις νὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ ὑπὸ τοῦ συστήματος ἐκτελούμενον ἔργον κατὰ τὴν ἀδιαβατικὴν σύνδεσιν τῶν καταστάσεων τούτων. Ἡ φυσικὴ αὕτη ποσότης U ὀνομάζεται *συνάρτησις ἐσωτερικῆς ἐνεργείας* τοῦ συστήματος, ἢ ἁπλούστερον *ἐσωτερικὴ ἐνέργεια* τοῦ συστήματος. Συνήθως ὁμιλοῦμεν περὶ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας συστήματος εἰς δεδομένην κατάστασιν τούτου, ἐννοοῦντες τὴν τιμὴν τῆς συναρτήσεως τῆς ἐσωτεκῆς ἐνεργείας εἰς τὴν κατάστασιν ταύτην.

Ἐὰν τὸ σύμβολον Δ πρὸ μιᾶς ἰδιότητος X ὑποδηλοῖ τὴν αὔξησιν τῆς τιμῆς τῆς ἰδιότητος ταύτης κατὰ τὴν μετάβασιν τοῦ συστήματος ἔκ τινος ἀρχικῆς εἰς μίαν τελικὴν κατάστασιν, δηλαδὴ ἐάν:

$$\Delta X = X(x'') - X(x') = X'' - X' \qquad (3.3.3)$$

τότε ἡ ἐξίσωσις (2), ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν (3.2.1), δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$w_\alpha + \Delta U = 0 \qquad (3.3.4)$$

δεδομένου ὅτι $U' - U'' = -\Delta U$.

Δέον νὰ τονισθῇ ὅτι εἰς τὴν ἐξίσωσιν (4) w_a εἶναι τὸ ὑπὸ τοῦ συστήματος ἐκτελούμενον ἔργον. Ἑπομένως ἀρνητικὴ τιμὴ ἔργου ὑποδηλοῖ ἔργον ἐκτελούμενον ἐπὶ τοῦ συστήματος, δηλαδὴ παρεχόμενον εἰς τὸ σύστημα. Ἡ ἐξίσωσις (4) ἐκφράζει τὸ γεγονὸς ὅτι ἡ αὔξησις τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας (ΔU) συστήματος κατὰ μίαν ἀδιαβατικὴν μετάβασιν ἰσοῦται πρὸς τὸ ἐπὶ τοῦ συστήματος ἐκτελούμενον ἔργον κατὰ τὴν μετάβασιν ταύτην, ἀποτελεῖ δὲ αὕτη τὴν μαθηματικὴν ἔκφρασιν τοῦ πρώτου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς. Ἡ εἰσαγωγὴ τῆς U ὡς συναρτήσεως τῶν μεταβλητῶν τοῦ συστήματος, ὡς αὕτη ὁρίζεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (2), δικαιολογεῖ τὴν ἀνεξαρτησίαν τοῦ ἀδιαβατικοῦ ἔργου ἀπὸ τὸν δρόμον κατὰ μίαν συγκεκριμένην ἀδιαβατικὴν μετάβασιν. Ὁ τρόπος εἰσαγωγῆς ταύτης δὲν εἶναι διάφορος ἐκείνου τῆς εἰσαγωγῆς τῆς συναρτήσεως τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας μηχανικοῦ συστήματος, ὡς συναρτήσεως τῆς θέσεως τούτου κατὰ τὴν διεύθυνσιν τῆς κατακορύφου.

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι τὸ θερμοδυναμικὸν σύστημα, θεωρούμενον ὡς μηχανικόν, εὑρίσκεται εἰς κατάστασιν στατικῆς ἰσορροπίας. Ἑπομένως ἡ διαφορὰ ΔU δὲν περιλαμβάνει μεταβολὰς εἰς τὴν κινητικὴν ἢ τὴν δυναμικὴν ἐνέργειαν τοῦ συστήματος. Αἱ παραμορφωτικαὶ συντεταγμέναι τούτου περιγράφουν τὴν μακροσκοπικὴν δομὴν τῶν τμημάτων ἐξ ὧν ἀποτελεῖται τοῦτο, ἢ (εἰς ἀνοικτὰ συστήματα) τὴν ἐσωτερικὴν μακροσκοπικὴν χημικὴν δομὴν τούτου (χημικὴν σύνθεσιν). Ἐκ τούτου δικαιολογεῖται καὶ ἡ ὀνομασία ἐσωτερικὴ ἐνέργεια. Εἰς περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας προκύπτει μεταβολὴ εἰς τὴν κινητικὴν κατάστασιν ἢ συγκρίνονται καταστάσεις διαφέρουσαι σοβαρῶς εἰς δυναμικὴν ἐνέργειαν, λόγῳ πεδίου βαρύτητος ἢ φυγοκέντρου πεδίου, πρέπει νὰ ληφθοῦν ὑπ᾿ ὄψιν ἀντίστοιχοι ἐνεργειακαὶ μεταβολαί.

Αἱ διαστάσεις τῆς συναρτήσεως τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας εἶναι βεβαίως διαστάσεις ἐνεργείας καὶ ὡς ἐκ τούτου δύναται αὕτη νὰ μετρηθῇ εἰς τὰς ἐκ τῆς μηχανικῆς γνωστὰς μονάδας.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4) προκύπτει ὅτι αἱ διαφοραὶ ΔU μεταξὺ ὅλων τῶν δυνατῶν καταστάσεων συστήματος ὁρίζονται ἐκ τοῦ μηχανικοῦ ἔργου, τοῦ ἐκτελουμένου ὑπὸ τοῦ συστήματος κατὰ τὰς ἀντιστοίχους ἀδιαβατικὰς διεργασίας. Τίθεται ἑπομένως τὸ ἐρώτημα, ἐὰν εἶναι δυνατὴ ἀδιαβατικὴ μετάβασις ἀπὸ τυχοῦσαν ἀρχικὴν εἰς τυχοῦσαν τελικὴν κατάστασιν. Ἡ ἀπάντησις εἶναι ἀρνητική, ὡς θὰ δειχθῇ ἀργότερον ἐκ τῆς ἀρχῆς Καραθεοδωρῆ. Ἐν τούτοις, ὡς γενίκευσις ἐκ τοῦ πειράματος, δύναται νὰ διατυπωθῇ ἡ ἀκόλουθος πρότασις:

Ἐὰν X' καὶ X'' εἶναι δύο τυχοῦσαι προκαθωρισμέναι καταστάσεις συστήματος, τοιαῦται ὥστε ἀδιαβατικὴ μετάβασις ἐκ τῆς X' πρὸς τὴν X'' νὰ εἶναι ἀδύνατος, μετάβασις ἐκ τῆς X'' πρὸς τὴν X' εἶναι δυνατή.

Ἡ πρότασις αὕτη, ὡς μὴ δυναμένη νὰ ἀποδειχθῇ ἐκ τῶν νόμων τῆς θερμοδυναμικῆς, πρέπει νὰ θεωρηθῇ ὡς ἀποτελοῦσα τὸ περιεχόμενον ἑνὸς ἀνεξαρτήτου βοηθητικοῦ νόμου. Ὁ νόμος οὗτος ἐκφράζει τὸ γεγονὸς ὅτι δύο καταστάσεις συνδέονται πάντοτε ἀδιαβατικῶς καὶ οὕτω ἐκ τοῦ ἀδιαβατικοῦ ἔργου παρέχεται ἡ δυνατότης μετρήσεως τῆς διαφορᾶς τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας μεταξὺ δύο τυχουσῶν καταστάσεων.

Ἡ διατύπωσις τῆς ὡς ἄνω προτάσεως ἀπορρέει ἐκ τῆς δυνατότητος αὐξήσεως τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας διὰ προσφορᾶς ἀδιαβατικοῦ ἔργου εἰς σύστημα τοῦ ὁποίου ἡ γεωμετρία (π.χ. ὁ ὄγκος) παραμένει σταθερά, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ πειράματος τῆς παραγράφου (3.2). (Διὰ λεπτομερείας ἐπὶ τῆς προτάσεως ταύτης παραπέμπομεν εἰς H. Buchdahl, The Concepts of Classical Thermodynamics, Cambridge University Press, p. 42, 1966, καὶ P. Landsberg, Thermodynamics, Interscience Publishers, p. 23, 1961).

Ἡ ἐξίσωσις (4) προσδιορίζει μόνον διαφορὰς τῆς τιμῆς τῆς συναρτήσεως ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Ἡ τιμὴ ταύτης εἰς δεδομένην κατάστασιν τοῦ συστήματος ὁρίζεται πλήρως, ἐὰν μία αὐθαίρετος τιμὴ δοθῇ εἴς τινα κατάστασιν τοῦ συστήματος, λαμβανομένην ὡς κατάστασιν ἀναφορᾶς.

Κατὰ τὰς ἀδιαβατικὰς διεργασίας, αἱ ὁποῖαι ὡδήγησαν εἰς τὴν διατύπωσιν τοῦ πρώτου νόμου, δὲν ἀπεκλείσθη ἡ ὕπαρξις ἐσωτερικῶν ἀδιαβατικῶν διαχωρισμάτων εἰς τὸ σύστημα. Ἄς θεωρήσωμεν δύο τυχούσας καταστάσεις συστήματος A καὶ ἀδιαβατικὴν διεργασίαν συνδέουσαν ταύτας. Κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην ἔχομεν:

$$\Delta U_A = -(w_\alpha)_A \tag{3.3.5}$$

Ἄς ἐπαναλάβωμεν τὴν αὐτὴν ἀκριβῶς διεργασίαν μετὰ προηγουμένην παρεμβολὴν ἀδιαβατικοῦ διαχωρίσματος, τὸ ὁποῖον διαιρεῖ τὸ σύστημα A εἰς δύο τμήματα B καὶ Γ. Δι' ἕκαστον τῶν τμημάτων θὰ ἰσχύῃ:

$$\Delta U_B = -(w_\alpha)_B \quad \text{καὶ} \quad \Delta U_\Gamma = -(w_\alpha)_\Gamma \tag{3.3.6}$$

Ἀλλὰ αἱ δύο ὡς ἄνω διεργασίαι ἀποτελοῦν ἁπλῶς δύο διαφόρους τρόπους ἀδιαβατικῆς μεταβάσεως ἐκ τῆς αὐτῆς ἀρχικῆς πρὸς τὴν αὐτὴν τελικὴν κατάστασιν καὶ ἑπομένως ἐκ τοῦ πρώτου νόμου προκύπτει:

$$(w_\alpha)_A = (w_\alpha)_B + (w_\alpha)_\Gamma \tag{3.3.7}$$

Ἐκ συνδυασμοῦ τῆς τελευταίας ἐξισώσεως μὲ τὰς (5) καὶ (6) ἔχομεν:

$$\Delta U_A = \Delta U_B + \Delta U_\Gamma \tag{3.3.8}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἐκφράζει τὴν προσθετικὴν ἰδιότητα τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Πρὸς τοῦτο ἀρκεῖ ἡ τιμὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας εἴς τινα ἐπιλεγησομένην κατάστασιν ἀναφορᾶς τοῦ συστήματος A (ἡ ὁποία τιμή, ὡς εἴδομεν, ἀφίνεται ἀκαθόριστος ἀπὸ τὸν πρῶτον νόμον) νὰ ὁρισθῇ κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ ἄθροισμα τῶν ἀντιστοίχων τιμῶν τῶν συστημάτων Β καὶ Γ εἰς τὰς ἀντιστοίχους καταστάσεις ἀναφορᾶς τούτων. Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (8) δύναται νὰ γραφῇ:

$$U_A = U_B + U_\Gamma \tag{3.3.9}$$

Εἶναι φυσικῶς εὔλογος ἡ παραδοχὴ ὅτι τὸ ἐπὶ τοῦ συστήματος ἐκτελούμενον ἔργον διὰ μεταβάσεις μεταξὺ γειτονικῶν θέσεων ἔχει ὅριον τὸ μηδέν, ἐφ' ὅσον ἡ «ἀπόστασις» μεταξὺ τῶν καταστάσεων τούτων τείνει πρὸς τὸ μηδέν. Ἑπομένως ἡ συνάρτησις τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας πρέπει νὰ θεωρηθῇ, ἐντὸς ὡρισμένων ὁρίων τῶν συντεταγμένων ταύτης, ὡς συνεχής. Τέλος ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια, ὡς συνέπεια τοῦ πρώτου νόμου, εἶναι μονότιμος συνάρτησις τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν. Μὲ ἄλλας λέξεις αἱ ἰσοενεργειακαὶ καμπύλαι ἢ ἐπιφάνειαι δὲν πρέπει νὰ τέμνωνται (ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι αἱ ἐπιλεγεῖσαι ὡς συντεταγμέναι τοῦ συστήματος περιγράφουν μοναδικῶς τὴν κατάστασιν τούτου).

§ 3.4. Θερμότης

Θεωρήσωμεν δύο καταστάσεις συστήματος συντεταγμένων x μὲ τιμὰς x' καὶ x'' ἀντιστοίχως. Εἰς ἑκάστην τούτων ἀντιστοιχοῦν μοναδικαὶ τιμαὶ U' καὶ U'' τῆς συναρτήσεως ἐσωτερικῆς ἐνεργείας καὶ μάλιστα ἀνεξαρτήτως τῆς ἀδιαβατικῆς ἢ μὴ μονώσεως τοῦ συστήματος, δεδομένου ὅτι ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια εἶναι συνάρτησις τῶν συντεταγμένων καὶ μόνον τῶν συντεταγμένων τούτου. Ἡ ἀδιαβατικὴ σύνδεσις τούτων ἀποτελεῖ ἁπλῶς μέθοδον μετρήσεως τῆς διαφορᾶς τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας μεταξὺ τῶν δύο τούτων καταστάσεων. Ἐὰν ἡ διεργασία συνδέσεως τῶν ὡς ἄνω καταστάσεων διεξαχθῇ χωρὶς τὸν περιορισμὸν τῆς ἀδιαβατικῆς μονώσεως τοῦ συστήματος, διαπιστοῦται γενικῶς ὅτι:

$$\Delta U + w \neq 0 \tag{3.4.1}$$

ὅπου w τὸ ὑπὸ τοῦ συστήματος ἐκτελεσθὲν ἔργον κατὰ τὴν μὴ ἀδιαβατικὴν ταύτην διεργασίαν. Δεδομένου ὅτι ἡ μεταβολὴ εἰς τὴν τιμὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν ἀρχικὴν καὶ τελικὴν κατάστασιν, πρέπει νὰ δεχθῶμεν ὅτι κατὰ τὴν μὴ ἀδιαβατικῶς διεξαχθεῖσαν διεργασίαν μία ἄλλη φυσικὴ ποσότης, μὴ δυναμένη νὰ περιγραφῇ ὡς ἔργον, προσετέθη εἰς τὸ σύστημα. Τὴν ποσότητα ταύτην ὀνομάζομεν *θερμότητα* καὶ συμβολίζομεν διὰ q. Οὕτως ἀντὶ τῆς ἀνισότητος (1) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$\Delta U + w = q \quad ἢ \quad \Delta U = q - w \tag{3.4.2}$$

Δεδομένου ὅτι $\Delta U = -w_\alpha$, ἡ (2) δύναται νὰ γραφῇ:

$$w - w_\alpha = q \qquad (3.4.3)$$

Ἐκ τῆς τελευταίας ἐξισώσεως προκύπτει ὅτι ἐὰν $q > 0$, θερμότης προστίθεται εἰς τὸ σύστημα. Ἡ ἐξίσωσις (3) ἀποτελεῖ τὸν ὁρισμὸν μιᾶς νέας φυσικῆς ποσότητος, ἐχούσης διαστάσεις ἐνεργείας καὶ μετρουμένης εἰς τὰς ἐκ τῆς μηχανικῆς γνωστὰς μονάδας μετρήσεως ἔργου. Ἡ νέα αὕτη ποσότης, ἡ ἐμφανιζομένη εἰς τὰς διεργασίας θερμοδυναμικῶν συστημάτων, θὰ ἀποτελέσῃ βασικὸν στοιχεῖον εἰς τὴν θεωρίαν τῆς θερμοδυναμικῆς. Ἑρμηνεύοντες τὴν ἐξίσωσιν ὁρισμοῦ τῆς θερμότητος δυνάμεθα νὰ γράψωμεν ὅτι ἡ θερμότης, ἡ ἀπορροφουμένη κατὰ μίαν μετάβασιν ἀπὸ δεδομένην ἀρχικὴν κατάστασιν εἰς δεδομένην τελικήν, ἰσοῦται πρὸς τὴν διαφορὰν τοῦ ἔργου τοῦ ἐκτελεσθέντος ὑπὸ τοῦ συστήματος κατὰ τὴν μετάβασιν ταύτην καὶ τοῦ ἔργου τὸ ὁποῖον θὰ ἐξετέλει τὸ σύστημα, ἐὰν ἡ μετάβασις ἐκ τῆς αὐτῆς ἀρχικῆς πρὸς τὴν αὐτὴν τελικὴν κατάστασιν **ἐγίνετο** ἀδιαβατικῶς.

Ἡ εἰσαγωγὴ τῆς ποσότητος q καὶ γενικώτερον τοῦ πρώτου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς ἐγένετο κατὰ τρόπον ἀπολύτως ἀνεξάρτητον τῆς ἐννοίας τῆς θερμοκρασίας, ὥστε νὰ εἶναι δυνατὸν νὰ προταχθῇ ὁ πρῶτος νόμος τοῦ μηδενικοῦ. Ἡ κατὰ τὸν ἐκτεθέντα τρόπον εἰσαγωγὴ καὶ ὁ ὁρισμὸς τῆς θερμότητος ἴσως θεωρηθοῦν ὡς αὐθαίρετοι, ἐὰν δὲν δειχθῇ ὅτι ἡ ποσότης q, ἡ ὑπεισερχομένη εἰς τὴν ἐξίσωσιν (3), ἔχει τὰ χαρακτηριστικὰ τὰ συνυφασμένα μὲ τὴν ἔννοιαν τῆς θερμότητος, εἰσαγομένην ὅμως οὐχὶ κατὰ τρόπον ἀνεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας.

Τὰ βασικὰ χαρακτηριστικά, τὰ ἀποδιδόμενα εἰς τὴν θερμότητα, εἶναι ἡ δι' ἀγωγῆς μετάδοσις ταύτης, ἡ μεταβολὴ τῆς καταστάσεως σώματος εἰς τὸ ὁποῖον προστίθεται θερμότης καὶ κυρίως ἡ διαπίστωσις ὅτι εἰς τὰ οὕτως ὀνομαζόμενα θερμιδομετρικὰ πειράματα ἡ θερμότης διατηρεῖται. Ὅτι τὰ δύο πρῶτα χαρακτηριστικὰ ἐνέχονται εἰς τὴν ὁρισθεῖσαν ποσότητα q ἀποδεικνύεται ἀπὸ τὴν ὕπαρξιν διαθερμικῶν τοιχωμάτων καὶ τὴν ἀποκατάστασιν νέας ἰσορροπίας, τῆς θερμικῆς, κατὰ τὴν ἐπαφὴν δύο συστημάτων μέσῳ διαθερμικοῦ τοιχώματος. Διὰ τὴν ἀπόδειξιν τοῦ τρίτου χαρακτηριστικοῦ, δηλαδὴ τῆς διατηρήσεως τῆς ποσότητος q εἰς θερμιδομετρικὰ πειράματα, εἶναι ἀπαραίτητος μία πληρεστέρα ἀνάλυσις τῶν πειραμάτων τούτων. Ὡς θερμιδομετρικὸν πείραμα νοεῖται ἡ ἐπαφὴ δύο συστημάτων, μέσῳ ἀμετακινήτου διαθερμικοῦ τοιχώματος, ὑπὸ συνθήκας ἀπομονώσεως τοῦ συνθέτου τούτου συστήματος ἀπὸ τὸ περιβάλλον. Χαρακτηρίζοντες τὰ δύο συστήματα ὡς **Α** καὶ **Β** ἀντιστοίχως καὶ τὸ σύνθετον σύστημα ὡς **Γ** ἔχομεν δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (2):

$$\Delta U_A = q_A - w_A\,, \quad \Delta U_B = q_B - w_B\,, \quad \Delta U_\Gamma = q_\Gamma - w_\Gamma \qquad (3.4.4)$$

Ἐκ τῆς συνθήκης ἀπομονώσεως τοῦ συνθέτου συστήματος καὶ ἐκ τοῦ ἀμετακινήτου τοῦ μεταξὺ τῶν συστημάτων A καὶ B διαθερμικοῦ διαχωρίσματος προκύπτουν αἱ ἐξισώσεις:

$$\Delta U_\Gamma = q_\Gamma = w_\Gamma = w_A = w_B = 0 \qquad (3.4.5)$$

Ἑπομένως ἔχομεν:

$$\Delta U_A = q_A, \quad \Delta U_B = q_B \qquad (3.4.6)$$

Ἀλλά: $\Delta U_A = U''_A - U'_A$ καὶ $\Delta U_B = U''_B - U'_B$ (3.4.7)

ἄρα $\Delta U_A + \Delta U_B = (U''_A + U''_B) - (U'_A + U'_B)$ (3.4.8)

(Ὡς U'_A, U'_B, U'_Γ καὶ U''_A, U''_B, U''_Γ χαρακτηρίζονται αἱ τιμαὶ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας εἰς τὰς ἀρχικὰς καὶ τελικὰς καταστάσεις τῶν ἀντιστοίχων συστημάτων).

Ἐκ τῆς ἰδιότητος τῆς προσθετικότητος τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας (ἐξίσωσις 3.3.8) ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν πρώτην τῶν ἐξισώσεων (5) ἔχομεν:

$$\Delta U_A + \Delta U_B = U''_\Gamma - U'_\Gamma = \Delta U_\Gamma = 0$$

Ἑπομένως: $\Delta U_A + \Delta U_B = q_A + q_B = 0$ (3.4.9)

Οὕτως ἀποδεικνύεται ἐκ τῆς δευτέρας τῶν ἐξισώσεων (9) ὅτι ἡ θερμότης εἰς θερμιδομετρικὰ πειράματα «διατηρεῖται» Ἐν τούτοις ἡ ἑρμηνεία τῆς ἐξισώσεως ταύτης ὡς ἀποδείξεως τῆς διατηρήσεως τῆς θερμότητος εἶναι καθαρῶς λεκτικὴ καὶ ὄχι ἀληθής. Ἡ ὀρθὴ ἑρμηνεία ταύτης εἶναι ὅτι εἰς τὰ θερμιδομετρικὰ πειράματα ἡ ἐνέργεια διατηρεῖται (ἐξίσωσις πρώτη ἐκ τῶν (9)). Ἡ θερμότης, ὡς καὶ τὸ ἔργον, ἀποτελοῦν ποσότητας ἐχούσας φυσικὴν σημασίαν μόνον κατὰ τὴν ἐξέλιξιν μιᾶς διεργασίας. Ἀποτελοῦν δηλαδὴ δύο διαφόρους τρόπους μεταβολῆς τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἑνὸς συστήματος. Μετὰ τὸ πέρας τῆς διεργασίας, ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον ἔχει φυσικὴν σημασίαν εἶναι ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια. Ἡ μεταβολὴ τῆς τελευταίας κατὰ τὸ αὐτὸ ποσὸν ὁδηγεῖ, ἀναλόγως τῆς φύσεως τῆς διεργασίας, εἰς διαφοροποίησιν τῆς συμβολῆς τοῦ ἔργου καὶ τῆς θερμότητος, διατηρουμένης βεβαίως σταθερᾶς, διὰ δεδομένην μεταβολὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, τῆς τιμῆς τῆς διαφορᾶς $q - w$. Ἡ πρακτικὴ σημασία τοῦ ἀποτελέσματος τούτου ὀφείλεται εἰς τὴν πρώτην τῶν ἐξισώσεων (9). Ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος τόσον ἡ ΔU_A ὅσον καὶ ἡ ΔU_B εἶναι συναρτήσεις τῆς θερμοκρασίας μόνον. Ἑπομένως μετρήσεις τῶν ἀρχικῶν καὶ τελικῶν θερμοκρασιῶν τῶν συστημάτων δύνανται νὰ ὁδηγήσουν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς θερμοχωρητικότητος τοῦ ἑνὸς συστήματος, ἐὰν ἡ θερμοχωρητικότης τοῦ δευτέρου εἶναι γνωστή. (Εἰς τὴν πρᾶξιν δὲν ἐπιβάλλονται συνθῆκαι ὁδηγοῦσαι εἰς τὰς ἐξισώσεις $w_A = w_B = 0$. Ἐν τούτοις τὸ ἔργον τοῦτο, ὀφειλόμενον εἰς αὔξησιν τοῦ ὄγκου τῶν δύο συστημάτων ἔναντι τῆς ἀτμοσφαιρικῆς πιέσεως, εἶναι ἀμελητέον καὶ ἐν πάσῃ περιπτώσει ἐντὸς τῶν πειραματικῶν σφαλμάτων τῆς μετρήσεως).

Θεωροῦμεν σκόπιμον ἐπανεξέτασιν τοῦ περιγραφέντος πειράματος, θεωρουμένου ὅμως τοῦ συνθέτου συστήματος Γ ὡς μὴ ἀπομεμονωμένου, ἀλλὰ ἁπλῶς περιβαλλομένου ἀπὸ τοιχώματα ἀδιαβατικά. Ἐπίσης τὸ διαχώρισμα μεταξὺ τῶν συστημάτων Α καὶ Β θὰ ἐξακολουθήσῃ νὰ εἶναι διαθερμικόν, ὄχι ὅμως ἀναγκαίως καὶ ἀκίνητον. Ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας ἐπιτρέπεται εἰς τὸ σύστημα Α νὰ ἀνταλλάξῃ μὲ τὸ σύστημα Β ἔργον καὶ θερμότητα w_{AB} καὶ q_{AB} ἀντιστοίχως, ὡς καὶ ἔργον $w_{AΠ}$ μὲ τὸ περιβάλλον. Ἀναλόγως, τὸ σύστημα Β δύναται νὰ ἀνταλλάξῃ ἔργον καὶ θερμότητα w_{BA}, $w_{BΠ}$ καὶ q_{BA}. Τὸ σύνθετον σύστημα Γ δύναται νὰ ἀνταλλάξῃ μόνον ἔργον $w_{ΓΠ}$ μὲ τὸ περιβάλλον.

Ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως (2) διὰ τὰ συστήματα Α, Β καὶ Γ δίδει:

$$\begin{aligned} \Delta U_A &= (q_{AB} + q_{AΠ}) - (w_{AB} + w_{AΠ}) \\ \Delta U_B &= (q_{BA} + q_{BΠ}) - (w_{BA} + w_{BΠ}) \end{aligned} \qquad (3.4.10)$$

καὶ

$$\Delta U_Γ + w_{ΓΠ} = q_{ΓΠ} = 0 \quad \text{(ἀδιαβατικὰ τοιχώματα)} \qquad (3.4.11)$$

Ἐκ τῶν (10) διὰ προσθέσεως κατὰ μέλη λαμβάνομεν:

$$\begin{aligned} \Delta U_A + \Delta U_B = (q_{AB} + q_{BA} + q_{AΠ} + q_{BΠ}) - \\ - (w_{AB} + w_{BA} + w_{AΠ} + w_{BΠ}) \end{aligned} \qquad (3.4.12)$$

Ἀλλὰ $\Delta U_A + \Delta U_B = \Delta U_Γ$ (προσθετικότης ἐσωτερικῆς ἐνεργείας),

$$q_{AΠ} = q_{BΠ} = 0 \quad \text{(ἀδιαβατικὸν τοίχωμα) καὶ} \quad w_{ΓΠ} = w_{AΠ} + w_{BΠ}$$

(δεδομένου ὅτι τὸ ἔργον τὸ ἐκτελεσθὲν ἐπὶ τοῦ περιβάλλοντος ὑπὸ τῶν δύο τμημάτων τοῦ συνθέτου συστήματος Γ πρέπει νὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ ἔργον τὸ παραχθὲν ὑπὸ τοῦ Γ θεωρουμένου ὡς ἑνιαίου).

Αἱ ὡς ἄνω ἐξισώσεις συνδυαζόμεναι μὲ τὰς (11) καὶ (12) δίδουν τήν:

$$(w_{AB} + w_{BA}) - (q_{AB} + q_{BA}) = 0 \qquad (3.4.13)$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις ἀναφέρεται εἰς τὴν ἀνταλλαγὴν ἔργου καὶ θερμότητος μεταξὺ τῶν συστημάτων Α καὶ Β, μέσῳ τοῦ διαθερμικοῦ διαχωρίσματος.

Ἀλλὰ ἡ ὕπαρξις μηχανικῆς ἢ θερμικῆς ἀλληλεπιδράσεως μεταξὺ θερμοδυναμικῶν συστημάτων ἀναγνωρίζεται ἀπὸ φαινόμενα συμβαίνοντα εἰς τὰ τοιχώματα ἢ διαχωρίσματα τούτων. Ἔργον ἐκτελούμενον ὑπὸ τμήματος συστήματος ἐπὶ ἑτέρου ἢ θερμότης μεταφερομένη ἔκ τινος περιοχῆς συστήματος εἰς ἑτέραν δὲν ἔχουν ἔννοιαν εἰς τὴν θερμοδυναμικήν. Ἑπομένως ἐὰν δὲν καθορισθοῦν τὰ τοιχώματα τοῦ συστήματος ἢ τὰ διαχωρίσματα συνθέτου συστήματος, τόσον τὸ ἔργον ὅσον καὶ ἡ θερμότης δὲν ὁρίζονται. Αἱ αὗται ποσότητες ἀποτελοῦν δύο διαφόρους τρόπους ἀνακατανομῆς τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας μεταξὺ συστημάτων. Εἶναι ἑπομένως προφανὲς ὅτι ἔργον dw_{AB}, ἐκτελούμενον ὑπὸ συστήματος διά τινος στοιχείου ἐπιφανείας διαχωρίσματος ἐπὶ ἑτέρου συστήματος, εἶναι ἀριθμητικῶς ἴσον πρὸς τὸ ἔργον dw_{BA}, τὸ ἐκτελούμενον ἐπὶ τοῦ τελευταίου διὰ τοῦ ὡς ἄνω στοιχείου ἐπιφανείας (τὸ διαχώρισμα ὑποτίθεται ὡς ἐξόχως λεπτὸν σύστημα ἀμελητέων ἐκτατικῶν ἰδιοτήτων). Τὸ αὐτὸ δύναται νὰ λεχθῇ καὶ ὡς πρὸς τὴν θερμότητα.

Βάσει τῶν ἀνωτέρω δυνάμεθα νὰ γράψωμεν ἀντὶ τῆς ἐξισώσεως (13) τὸ ζεῦγος τῶν ἐξισώσεων:

$$w_{AB} + w_{BA} = 0, \quad q_{AB} + q_{BA} = 0 \qquad (3.4.14)$$

διὰ δύο συστήματα εὑρισκόμενα εἰς θερμικὴν καὶ μηχανικὴν ἀλληλεπίδρασιν καὶ ἀποτελοῦντα σύνθετον σύστημα θερμικῶς μονωμένον τοῦ περιβάλλοντος. Αἱ αὗται ἐξισώσεις βεβαίως θὰ ἰσχύσουν ἀναφερόμεναι ἐπὶ συγκεκριμένου στοιχείου ἐπιφανείας διαθερμικοῦ διαχωρίσματος μεταξὺ δύο συστημάτων. Αἱ ἐξισώσεις (14) περιλαμβάνονται ἐνίοτε μεταξὺ ἐκείνων, αἱ ὁποῖαι ἐκφράζουν τὸ μαθηματικὸν περιεχόμενον τοῦ πρώτου νόμου (βλέπε E. Guggenheim, Thermodynamics, North Holland Publishing Co, p. 10, 1967).

Ἀπὸ τὸν τρόπον εἰσαγωγῆς τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας (βλέπε § 2.3) δὲν ἦτο δυνατὴ ἡ συσχέτισις ταύτης μὲ τὴν ἰδιότητα τοῦ ψυχροῦ ἢ τοῦ θερμοῦ ἑνὸς σώματος. Ἤδη μετὰ τὴν εἰσαγωγὴν τῆς θερμότητος μία τοιαύτη συσχέτισις δύναται νὰ δειχθῇ ὅτι ὑφίσταται. Ἔστωσαν δύο ἁπλᾶ σώματα εἰς ἐπαφὴν μέσῳ διαθερμικοῦ καὶ ἀκινήτου τοιχώματος. Ἐὰν τὰ συστήματα δὲν εἶναι εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν, θὰ ἀκολουθήσῃ τὴν ἐπαφὴν διεργασία θερμικῆς ἀλληλεπιδράσεως μέχρις ἀποκαταστάσεως θερμικῆς ἰσορροπίας (ἐξίσωσις τῆς θερμοκρασίας). Αἱ μεταβολαὶ εἰς τὰς καταστάσεις τῶν δύο ἐν ἐπαφῇ συστημάτων ὀφείλονται εἰς μεταβολὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, λόγῳ μεταφορᾶς θερμότητος ἐκ τοῦ ἑνὸς συστήματος εἰς τὸ ἄλλο. Συμφώνως πρὸς τὴν δευτέραν τῶν ἐξισώσεων (14), ἐὰν θερμότης μεταφερθῇ ἐκ τοῦ συστήματος A εἰς τὸ B, ποσότης θερμότητος q_{AB} (ἀρνητική) θὰ ἀφαιρεθῇ ἐκ τοῦ σώματος A καὶ τὸ αὐτὸ ποσὸν θερμότητος (ἀλλὰ θετικὸν) θὰ προστεθῇ εἰς τὸ σῶμα B. Ὁρίζομεν ὡς θερμότερον τὸ σῶμα ἐκ τοῦ ὁποίου ἀφαιρεῖται θερμότης καὶ ψυχρότερον τὸ σῶμα εἰς τὸ ὁποῖον προστίθεται θερμότης κατὰ τὴν θερμικὴν ἐπαφὴν τούτων. Δυνάμεθα νὰ δείξωμεν ὅτι ἡ κατὰ τὸν ὡς ἄνω τρόπον εἰσαχθεῖσα κλῖμαξ τοῦ θερμοῦ δύναται νὰ συνδεθῇ μὲ τὴν κλίμακα ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας εἰς τρόπον ὥστε ὅλα τὰ σώματα θερμοκρασίας θ_1 νὰ εἶναι θερμότερα ὅλων τῶν σωμάτων τῶν εὑρισκομένων εἰς θερμοκρασίαν θ_2, ἐὰν ἡ θ_1 εἶναι μεγαλυτέρα τῆς θ_2. Ἡ ἀπόδειξις δύναται νὰ προκύψῃ ἐκ **τοῦ ἀτόπου εἰς τὸ ὁποῖον ἄγει ἡ ἀκόλουθος σύνδεσις.** Ἔστωσαν τρία σώματα Α, Β, Γ, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ Α εὑρίσκεται εἰς θερμοκρασίαν θ_1, τὰ δὲ Β καὶ Γ εἰς θερμοκρασίαν θ_2. Ὑποθέτομεν ὅτι τὸ Α εἶναι θερμότερον τοῦ Β, τὸ δὲ Γ θερμότερον τοῦ Α. Ἂς μεταβάλωμεν ἐλαφρῶς τὴν κατάστασιν τοῦ Β ὥστε τοῦτο νὰ καταστῇ θερμότερον τοῦ Γ, ἀλλὰ νὰ παραμείνῃ συγχρόνως ψυχρότερον τοῦ Α. Ἂς φέρωμεν εἰς ἐπαφὴν τὸ Α πρὸς τὸ Β, τὸ Β πρὸς τὸ Γ καὶ τὸ Γ πρὸς τὸ Α (ὑπὸ μορφὴν δακτυλίου), ρυθμίζοντες τὰς ἐπιφανείας ἐπαφῆς εἰς τρόπον ὥστε ἡ ταχύτης μεταφορᾶς θερμότητος νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ εἰς ἑκάστην τῶν ἐπαφῶν. Οὕτως ἡ κατάστασις τῶν τριῶν σωμάτων θὰ παραμείνῃ ἀμετάβλητος, ἂν καὶ ἡ θερμοκρασία τούτων εἶναι διάφορος. Ἀλλὰ τὸ ἀποτέλεσμα εὑρίσκεται εἰς ἀντίφασιν πρὸς τὸν μηδενικὸν νόμον, ὁ ὁποῖος ὑπαγορεύει ἰσότητα θερμοκρασιῶν μεταξὺ δύο (ἢ περισσοτέρων) σωμάτων εὑρισκομένων εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν.

Ἑπομένως συμπεραίνομεν ὅτι, ἐὰν ἓν σῶμα εἰς θερμοκρασίαν θ_1 εἶναι θερμότερον σώματος θερμοκρασίας θ_2, εἶναι θερμότερον οἱουδήποτε σώματος εὑρισκομένου ἐπίσης εἰς θερμοκρασίαν θ_2. Ἐδείχθη οὕτως ὅτι ὑπάρχει ἀμφιμονοσήμαντος ἀντιστοιχία μεταξὺ κλίμακος ἐκφραζούσης τὸ θερμὸν (ὡς ὡρίσθη αὕτη) καὶ κλίμακος ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας. Ἑπομένως αἱ ἰσόθερμοι θερμομετρικοῦ σώματος δύνανται νὰ ἀριθμηθοῦν εἰς τρόπον ὥστε αὔξουσα κλῖμαξ θερμοῦ νὰ ἀντιστοιχῇ πρὸς αὔξουσαν κλίμακα θερμοκρασίας.

§ 3.5. Στατικαὶ καὶ ἀντιστρεπταὶ διεργασίαι

Ἡ ἐξίσωσις (3.4.2) ἀποτελεῖ ἀσφαλῶς ἱκανοποιητικὴν ποσοτικὴν ἔκφρασιν τοῦ πρώτου νόμου. Ἐν τούτοις ἀπὸ ἀναλυτικῆς ἀπόψεως δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ θεωρηθῇ ὡς ἐξ ἴσου ἱκανοποιητική. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι, ἐνῷ ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια U εἶναι συνάρτησις τῆς καταστάσεως καὶ ἑπομένως ἡ αὔξησις ΔU ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν ἀρχικὴν καὶ τελικὴν κατάστασιν, αἱ ποσότητες q καὶ w δὲν ἀποτελοῦν διαφορὰς ἀντιστοίχων συναρτήσεων. Αἱ τιμαὶ τούτων δύνανται, κατ' ἀπόλυτον τιμήν, νὰ κυμανθοῦν μεταξὺ μηδὲν καὶ ΔU, ἀναλόγως τοῦ εἴδους τῆς διεργασίας, ἡ ὁποία θὰ συνδέσῃ δύο δεδομένας καταστάσεις. Βεβαίως ἡ διαφορὰ $q - w$ θὰ εἶναι ἡ αὐτὴ δι' οἱονδήποτε εἶδος διεργασίας μεταξὺ τῶν καταστάσεων τούτων. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει, ἐὰν ἀντὶ πεπερασμένων μεταβολῶν θεωρήσωμεν ἀπειροστὰς μεταβολὰς τῆς καταστάσεως συστήματος καὶ ἑπομένως ἀντὶ τῆς $\Delta U = q - w$ γράψωμεν:

$$dU = dq - dw \qquad (3.5.1)$$

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν ταύτην dU παριστᾶ τὸ διαφορικὸν τῆς συναρτήσεως U, ἐνῶ dq καὶ dw παριστοῦν μικρὰς ποσότητας, τὸ μέγεθος τῶν ὁποίων ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν μέθοδον μὲ τὴν ὁποίαν ἡ μεταβολὴ ἐπραγματοποιήθη.

Ἐν τούτοις εἰς δύο περιπτώσεις δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν τὰς ποσότητας dq καὶ dw ὡς διαφορικά, ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι ὁρίζονται πλήρως ἐκ τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως, χωρὶς τοῦτο νὰ ὑποδηλοῖ τὴν ὕπαρξιν ἀντιστοίχων συναρτήσεων. Ἡ πρώτη περίπτωσις, μᾶλλον κοινότοπος, ἀνταποκρίνεται εἰς διεργασίας κατὰ τὰς ὁποίας μία ἐκ τῶν ποσοτήτων, dq ἢ dw, ἰσοῦται πρὸς μηδέν. Προφανῶς ἡ μὴ μηδενιζομένη ποσότης ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν ἀρχικὴν καὶ τελικὴν κατάστασιν, ὡς ἐξισουμένη πρὸς τὸ διαφορικὸν τῆς συναρτήσεως U. Ἡ δευτέρα περίπτωσις, ἡ περισσότερον ἐνδιαφέρουσα, ἀντιστοιχεῖ εἰς εἰδικὴν διεξαγωγὴν μιᾶς διεργασίας, τὴν ὁποίαν καὶ θὰ ἀναλύσωμεν λεπτομερέστερον.

Θεωρήσωμεν σύστημα δυνάμενον νὰ περιγραφῇ ἀπὸ n ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς, ἔστω $x_1, \ldots, x_n$, ἐκ τῶν ὁποίων αἱ $x_1, \ldots, x_{n-1}$ εἶναι παραμορφωτικαί, ἡ δὲ x_n μὴ παραμορφωτικὴ (π.χ. ἡ θερμοκρασία, ἡ πίεσις, ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια κλπ). Αἱ n ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὡς συντεταγμέναι ἑνὸς θερμοδυναμικοῦ χώρου n διαστάσεων. Ἓν σύνολον τιμῶν τῶν συντεταγμένων, δηλαδὴ μία συγκεκριμένη κατάστασις τοῦ συστήματος ἀντιπροσωπεύεται ἀπὸ ἓν σημεῖον εἰς τὸν θερμοδυναμικὸν χῶρον καὶ ἀντιστρόφως (ἐντὸς ὡρισμένων ὁρίων τῶν τιμῶν τῶν συντεταγμένων, διὰ τὰς ὁποίας εἶναι φυσικῶς δυναταὶ καταστάσεις τοῦ σώματος). Μία συνεχὴς ἀκολουθία καταστάσεων, δηλαδὴ μία γραμμὴ εἰς τὸν θερμοδυναμικὸν χῶρον, δύναται νὰ ὁρισθῇ διὰ τῶν ἐξισώσεων:

$$x_i = f_i(t) \quad (i = 1, 2, \ldots, n) \qquad (3.5\ 2)$$

ὅπου $f_i(t)$ τυχοῦσα συνεχὴς συνάρτησις μιᾶς παραμέτρου. Θεωρήσωμεν δύο καταστάσεις συστήματος, $f_i(t') = x_i'$ καὶ $f_i(t'') = x_i''$. Μία μετάβασις μεταξὺ τῶν δύο τούτων καταστάσεων εἶναι *ψευδοστατική*, ἐὰν κατὰ τὴν διεργασίαν τῆς μεταβάσεως τὸ σύστημα διέρχεται διὰ συνεχοῦς ἀκολουθίας καταστάσεων, δηλαδὴ ἐὰν δύναται ἡ διεργασία νὰ ἀποδοθῇ ἀναλυτικῶς διὰ τῶν ἐξισώσεων (2) καὶ ἑπομένως νὰ ἀπεικονισθῇ εἰς τὸν θερμοδυναμικὸν χῶρον διὰ μιᾶς γραμμῆς μεταξὺ δύο σημείων ἀντιστοιχούντων εἰς τὰς δύο ὡς ἄνω καταστάσεις (x', x''). Ἐκ τοῦ πειράματος διαπιστοῦται ὅτι ψευδοστατικὴ διεργασία συστήματος εἶναι ἀδύνατος, ἐὰν αὕτη εἶναι ταχεῖα. Οὕτως, ἐὰν ἀέριον ἀφεθῇ νὰ ἐκτονωθῇ εἰς χῶρον κενόν, αἱ ἐνδιάμεσοι καταστάσεις διὰ τῶν ὁποίων διέρχεται τὸ σύστημα εἶναι ἀδύνατον νὰ περιγραφοῦν ὑπὸ τῶν θερμοδυναμικῶν συντεταγμένων. Πέραν τῶν θερμοδυναμικῶν συντεταγμένων καὶ παράγωγοι τούτων ὡς πρὸς τὸν χρόνον καὶ τὰς χωρικὸς συντεταγμένας πρέπει νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν περιγραφὴν τῶν ἐνδιαμέσων καταστάσεων, ὁ δὲ ἀριθμὸς τούτων ἐνίοτε δὲν εἶναι πεπερασμένος. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας μόνον ἡ ἀρχικὴ καὶ τελικὴ κατάστασις εἶναι καταστάσεις ἰσορροπίας καὶ δύνανται νὰ ἀπεικονισθοῦν εἰς τὸν θερμοδυναμικὸν χῶρον. Μία τοιαύτη διεργασία ὀνομάζεται *μὴ στατική*. Ἐφ' ὅσον ὅμως ἡ διεργασία λαμβάνει χώραν μὲ ταχύτητα συνεχῶς μειουμένην, αἱ ἐνδιάμεσοι καταστάσεις, ἂν καὶ δὲν δύνανται νὰ περιγραφοῦν ὑπὸ τῶν θερμοδυναμικῶν συντεταγμένων, καθίστανται ἐν τούτοις συνεχῶς ἁπλούστεραι, ὥστε εἰς τὸ ὅριον μηδενικῆς ταχύτητος διεξαγωγῆς ἡ διεργασία νὰ δύναται νὰ ταυτισθῇ πρὸς τὴν ψευδοστατικήν. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην τὸ στοιχειῶδες ἔργον, τὸ ἐκτελούμενον ὑπὸ τοῦ συστήματος εἰς δεδομένην ἀπειροστὴν μεταβολὴν τῆς καταστάσεως τούτου, δύναται νὰ ὑπολογισθῇ διὰ τῆς ἐξισώσεως (3.1.4), ἢ εἰς γενικωτέραν περίπτωσιν διὰ τῆς ἐξισώσεως (3.1.5)

Εἰς πολλὰς ὅμως περιπτώσεις τὸ ἔργον τὸ ἐκτελούμενον ὑπὸ τοῦ συστήματος δὲν ὀφείλεται ἀποκλειστικῶς εἰς τὰς δυνάμεις ἐκείνας, αἱ ὁποῖαι εἶναι συναρτήσεις τῶν συντεταγμένων τοῦ συστήματος καὶ ἑπομένως χαρακτηριστικαὶ τῆς καταστάσεως τούτου. Π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν ὑπάρξεως τριβῶν τὸ ἔργον ὀφείλεται μερικῶς εἰς τὰς δυνάμεις ταύτας, αἱ ὁποῖαι δὲν μηδενίζονται εἰς τὸ ὅριον τῆς ψευδοστατικῆς διεργασίας, δηλαδὴ εἰς τὸ ὅριον μηδενικῆς ταχύτητος διεξαγωγῆς ταύτης. Ἐπίσης ἔργον προσφερόμενον εἰς ρευστὸν διὰ συνδέσεως ἀντιστάσεως, ἐνσωματωμένης εἰς τὸ ρευστόν, πρὸς ἠλεκτρικὴν πηγὴν δὲν δύναται νὰ ἀποδοθῇ διὰ τῆς ἐξισώσεως (3.1.5), δεδομένου ὅτι μεταξὺ τῶν συντεταγμένων τοῦ συστήματος δὲν περιλαμβάνεται ἡ ἠλεκτρεγερτικὴ δύναμις (ὡς τοῦτο θὰ ἦτο δυνατὸν εἰς τὴν περίπτωσιν γαλβανικοῦ στοιχείου).

Τὰς ψευδοστατικὰς διεργασίας, εἰς τὰς ὁποίας τὸ ἔργον τὸ ἐκτελούμενον ὑπὸ τοῦ συστήματος ὀφείλεται ἀποκλειστικῶς εἰς τὰς δυνάμεις ἐκείνας, αἱ ὁποῖαι εἶναι χαρακτηριστικαὶ τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, ὀνομάζομεν *οἱονεὶ στατικὰς ἢ ἁπλῶς στατικάς*.

Οὕτως εἰς τὴν περίπτωσιν ἀερίου, εὑρισκομένου εἰς κύλινδρον ἐφωδιασμένον μὲ κινητὸν ἔμβολον, ἐὰν ὑπάρχουν τριβαὶ μεταξὺ ἐμβόλου καὶ κυλίνδρου, τὸ ἔργον, ὁσονδήποτε βραδέως καὶ ἂν κινηθῇ τὸ ἔμβολον, ἐκτελεῖται ὑπὸ πιέσεως ἡ ὁποία ἰσοῦται πρὸς τὸ ἄθροισμα τῆς πιέσεως τοῦ ἀερίου ἐντὸς τοῦ κυλίνδρου (ἰδιότητος χαρακτηριστικῆς τῆς καταστάσεως τοῦ ἀερίου) καὶ μιᾶς ἰσοδυνάμου πρὸς τὰς δυνάμεις τριβῆς πιέσεως. Ἐν ἀπουσίᾳ ὅμως τριβῶν τὸ ἔργον ὀφείλεται ἀποκλειστικῶς εἰς τὴν πίεσιν τὴν ἀσκουμένην ὑπὸ τοῦ ἀερίου εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας (ἐντὸς τῶν ὁρίων μιᾶς ἀπειροστῆς διαφορᾶς ἀπαραιτήτου διὰ τὴν κίνησιν τοῦ ἐμβόλου). Πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι δυνατότης ψευδοστατικῆς διεργασίας ὑφίσταται πάντοτε. Ἀντιθέτως δυνατότης στατικῆς διεργασίας εἶναι συνυφασμένη μὲ τὴν φύσιν τοῦ συστήματος (τὴν ὕπαρξιν τριβῶν, ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως κλπ.). Ὑπὸ τὰς προϋποθέσεις στατικῆς διεργασίας τὸ στοιχειῶδες ἔργον ὑπολογίζεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως $dw = PdV$ (3.1.4) ἢ γενικώτερον $dw = \sum_1^{n-1} X_i\, dx_i$ (3.1.5), ὅπου P ἡ ἑκάστοτε πίεσις τοῦ ἀερίου ἢ γενικώτερον X_i ἡ γενικευμένη δύναμις τοῦ συστήματος. Ἡ ποσότης PdV (καὶ γενικώτερον τὸ ἄθροισμα $\Sigma X_i\, dx_i$) ἐξαρτᾶται *μόνον* ἀπὸ τὴν ἀρχικὴν καὶ τελικὴν κατάστασιν μιᾶς στοιχειώδους στατικῆς μεταβολῆς, δεδομένου ὅτι ἡ πίεσις P ὁρίζεται μονοσημάντως ἀπὸ τὴν κατάστοσιν τοῦ συστήματος, ἡ δὲ τιμὴ τοῦ διαφορικοῦ dV ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν συγκεκριμένην μεταβολήν. Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι εἰς περίπτωσιν πεπερασμένης μεταβολῆς τὸ ἔργον, δηλαδὴ τὸ ὁλοκλήρωμα $\int PdV$, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν δρόμον ὁ ὁποῖος συνδέει τὰς δύο καταστάσεις, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι τὸ διαφορικὸν PdV δὲν εἶναι ὁλικὸν διαφορικόν.

Ὑπὸ τὰς συνθήκας στατικῆς διεργασίας ἡ ἐξίσωσις (1) δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$dU = dq - PdV \qquad (3.5.3)$$

ἢ γενικώτερον:

$$dU = \dot{d}q - \sum_1^{n-1} X_i\, dx_i \qquad (3.5.4)$$

τοῦ ἀθροίσματος λαμβανομένου ἐφ' ὅλων τῶν $n-1$ παραμορφωτικῶν συντεταγμένων.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (3) καὶ γενικώτερον τῆς ἐξισώσεως (4) προκύπτει ὅτι εἰς τάς ἀπειροστὰς στατικὰς διεργασίας ὁρίζεται πλήρως καὶ τὸ dq ἐκ τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, δεδομένου ὅτι τόσον τὸ dU ὅσον καὶ τὸ PdV, ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, ὁρίζονται διὰ τὴν ἀπειροστὴν ταύτην διεργασίαν. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀνταλλαγῆς θερμότητος μεταξὺ συστήματος καὶ περιβάλλοντος ἡ θερμοκρασία τοῦ συστήματος δὲν πρέπει νὰ διαφέρῃ τῆς θερμοκρασίας τοῦ περιβάλλοντος αἰσθητῶς. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται, ἐὰν ὡς περιβάλλον χρησιμοποιηθῇ ἡ οὕτως ὀνομαζομένη *ἀποθήκη θερμότητος*. Ὡς τοιαύτη ὁρίζεται σύστημα, ἀπομεμονωμένον τῶν ὑπολοίπων συστημάτων, εὑρισκόμενον εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας καὶ μεγέθους τοιούτου ὥστε, κατὰ τὴν διεργασίαν ἀποκαταστάσεως θερμικῆς ἰσορροπίας πρὸς ἕτερον σύστημα, νὰ δύναται νὰ ἀπορροφήσῃ μεγάλας ποσότητας θερμότητος, χωρὶς ἡ θερμοκρασία τούτου νὰ μεταβληθῇ αἰσθητῶς. Ἑπομένως ἡ ἀποθήκη θερμότητος εἶναι σύστημα, τοῦ ὁποίου ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια δύναται νὰ μεταβληθῇ μόνον δι' ἀνταλλαγῆς θερμότητος, λόγω δὲ τοῦ μεγέθους του, ἡ παράγωγος $\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V$ πρακτικῶς ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν. Ἐὰν ἡ θερμοκρασία συστήματος πρόκειται νὰ αὐξηθῇ ἀπὸ T_1 εἰς T_2 εἴς τινα στατικὴν διεργασίαν, πρέπει νὰ χρησιμοποιηθῆ ἡ ἀκόλουθος μέθοδος. Λαμβάνομεν n ἀποθήκας θερμότητος κατὰ σειρὰν αὐξούσης θερμοκρασίας, τὸν δὲ ἀριθμὸν n ἐκλέγομεν εἰς τρόπον ὥστε, ἐὰν δT εἶναι μία μικρὰ διαφορὰ θερμοκρασίας, νὰ ἰσχύῃ $n\delta T = T_2 - T_1$. Ἀποκαθιστῶντες θερμικὴν ἰσορροπίαν τοῦ συστήματος πρὸς τὰς ὡς ἄνω ἀποθήκας θερμότητος ἐπιτυγχάνομεν τὴν κατὰ τρόπον στατικὸν αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας τούτου.

Προϋπόθεσις στατικῆς διεργασίας ἐτέθη ἡ βραδυτάτη διεξαγωγὴ ταύτης. Ἐν τούτοις ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς ἡ ταχύτης διεξαγωγῆς ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν χρόνον ἐπανόδου τοῦ συστήματος. Ἡ σημασία τοῦ τελευταίου δύναται νὰ κατανοηθῆ ἀπὸ τὸ ἀκόλουθον παράδειγμα. Ἔστω ἀέριον εἰς κύλινδρον μὲ κινητὸν ἄνευ τριβῶν ἔμβολον. Θεωρήσωμεν τὴν ἐξωτερικὴν πίεσιν αὐξανομένην κατὰ dP, προκαλοῦσαν οὕτω κίνησιν τοῦ ἐμβόλου πρὸς τὸ ἐσωτερικὸν μὲ ἀποτέλεσμα τὴν συμπίεσιν τῆς ἀμέσως πρὸς τὸ ἔμβολον προσηρτημένης στιβάδος τοῦ ἀερίου. Ἡ ἑπομένη ἀπειροστὴ αὔξησις τῆς πιέσεως δὲν θὰ ἀκολουθήσῃ, πρὶν ἢ ἡ τοιαύτη συμπίεσις διασπαρῇ ἐφ' ὁλοκλήρου τοῦ συστήματος, δηλαδὴ πρὶν ἢ ἡ διαταραχθεῖσα ἐκ τῆς συμπιέσεως ἰσορροπία θεωρηθῆ ὡς πρακτικῶς ἀποκατασταθεῖσα εἰς νέαν κατάστασιν. Ὁ ἀπαιτούμενος πρὸς τοῦτο χρόνος ἐπανόδου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν μέσην τιμὴν τῶν διαστάσεων τοῦ δοχείου καὶ ἀπὸ τὴν ταχύτητα διαδόσεως τοῦ ἤχου εἰς τὸ ἀέριον καὶ μάλιστα ἡ τάξις μεγέθους τούτου ἰσοῦται πρὸς τὸν λόγον $V^{1/3}/c$, ὅπου V ὁ ὄγκος τοῦ δοχείου καὶ c ἡ ταχύτης τοῦ ἤχου. Οὕτως, ἐὰν ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου εἶναι $1000\ cm^3$, ἡ ἑπομένη συμπίεσις τοῦ ἀερίου δύναται νὰ ἀκολουθήσῃ μετὰ πάροδον $3 \cdot 10^{-4}$ δευτερολέπτων περίπου ἀπὸ τὴν προηγουμένην.

Αἱ στατικαὶ διεργασίαι ταυτίζονται συνήθως πρὸς τὰς λεγομένας ἀντιστρεπτάς. Αἱ τελευταῖαι ὁρίζονται ὡς ἀκολούθως:

Μία διεργασία συστήματος θεωρεῖται ὡς διεξαχθεῖσα ἀντιστρεπτῶς, ἐὰν μετὰ τὸ πέρας ταύτης δύναται νὰ ἀκολουθήσῃ δευτέρα διεργασία, ἀποκαθιστῶσα τόσον τὸ σύστημα ὅσον καὶ τὸ περιβάλλον εἰς τὰς καταστάσεις εἰς τὰς ὁποίας εὑρίσκοντο, πρὶν ἢ ἡ πρώτη διεργασία λάβῃ χώραν.

Διεργασία, μὴ δυναμένη νὰ ἀντιστραφῆ τόσον ὡς πρὸς τὸ σύστημα ὅσον καὶ ὡς πρὸς τὰ περιβάλλον, ὀνομάζεται *μὴ ἀντιστρεπτή*. Ὁ δοθεὶς ὁρισμὸς δὲν ἀναφέρεται εἰς τὰς λεπτομερείας τῆς διεξαγωγῆς. Δύναται ὅμως νὰ δειχθῆ ὅτι μία στατικῶς διεξαχθεῖσα διεργασία εἶναι ἀντιστρεπτή. Τοῦτο ἑρμηνεύεται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι οἱ συντελεσταὶ X_i εἰς τὴν ἐξίσωσιν (3.1.5) παραμένουν ἀμετάβλητοι ἀπὸ σύγχρονον ἀλλαγὴν τοῦ σημείου εἰς ὅλας τὰς μεταβλητὰς dx_i. Τοῦτο δὲν εἶναι ἀληθὲς εἰς περίπτωσιν δυνάμεων τριβῶν, αἱ ὁποῖαι ἀντιτίθενται πάντοτε εἰς τὴν διεύθυνσιν κινήσεως. Τὸ ἀντίστροφον δὲν δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς αὐτονόητον. Ἐν τούτοις θὰ χρησιμοποιήσωμεν τὸν ὅρον ἀντιστρεπτὴ διεργασία ὡς συνώνυμον τοῦ ὅρου «στατικὴ διεργασία», ὑπονοοῦντες ὅτι ἡ ἀντιστρεπτὴ διεργασία εἶναι ἀναγκαίως στατική