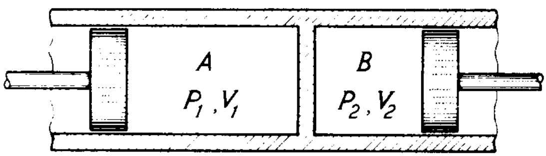
ἡ ἰσορροπία ἀμφοτέρων τῶν τμημάτων τοῦ συνθέτου συστήματος διαταράσσεται, ἀποκαθισταμένης τελικῶς νέας καταστάσεως ἰσορροπίας, ὀνομαζομένης *θερμικῆς*, μὲ διαφορετικὰς τιμὰς εἰς τὰς μὴ παραμορφωτικὰς συντεταγμένας x_n καὶ y_m. Ὡς οὐσιώδης διαπίστωσις, ἐκ πείρας, προκύπτει ὅτι εἰς τὸ σύνθετον σύστημα, μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς διαταραχθείσης ἰσορροπίας ἐκ τῆς τροποποιήσεως τοῦ διαχωρίσματος εἰς διοθερμικόν, μειοῦται ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν ἀπὸ $n+m$ εἰς $n+m-1$, δηλαδὴ κατὰ μονάδα. Τοῦτο ὑποδηλοῖ ὅτι μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν x καὶ y τοῦ συστήματος ὑπάρχει μία σχέσις τῆς μορφῆς:

$$f_{1,2}(x_1, \ldots, x_n, \; y_1, \ldots, y_m) = 0 \tag{2.2.1}$$

Δύναται ἑπομένως νὰ λεχθῇ γενικῶς ὅτι: *δύο συστήματα τιθέμενα εἰς διαθερμικὴν ἐπαφὴν εὑρίσκονται ἀμοιβαίως εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν, ἐάν, καὶ μόνον ἐάν, αἱ καταστάσεις των ἱκανοποιοῦν μίαν συνθήκην τῆς μορφῆς (1) καὶ ἀντιστρόφως.*

Πρὸς τούτοις, ἡ συνθήκη αὕτη πρέπει νὰ εἶναι μοναδικὴ ὑπὸ τὴν ἀκόλουθον ἔννοιαν. Ἐὰν ὅλαι πλὴν μιᾶς ἐκ τῶν μεταβλητῶν, τῶν ὑπεισερχομένων εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1), εἶναι γνωσταί, ἡ ἄγνωστος μεταβλητὴ δύναται νὰ προσδιορισθῇ μονοτίμως τῇ βοηθείᾳ τῆς ἐξισώσεως ταύτης.

Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίστανται δύο ρευστά, A καὶ B, καταλαμβάνοντα δύο τμήματα κυλίνδρου διαχωριζομένου διὰ σταθεροῦ διαχωρίσματος καὶ φρασσομένου ἑκατέρωθεν διὰ κινητῶν ἐμβόλων. Αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ τῶν δύο συστημάτων εἶναι ἡ πίεσις καὶ ὁ ὄγκος (P_1, V_1 καὶ P_2, V_2 ἀντιστοίχως). Ἀρχικῶς τόσον τὸ διαχώρισμα, ὅσον καὶ τὰ ἐξωτερικὰ τοιχώματα ἦσαν ἀδιαβατικά. Ἕκαστον τῶν συστημάτων ἠδύνατο νὰ ἀχθῇ εἰς τυχοῦσαν κατάστασιν, δηλαδὴ αἱ μεταβληταὶ P, V ἠδύναντο νὰ λάβουν οἱασδήποτε τιμάς, χωρὶς νὰ ἐπηρεασθῇ ἡ κατάστασις τοῦ ἑτέρου συστήματος.



Σχ. 2.2.1 Πειραματικὴ διάταξις πρὸς ἀπόδειξιν τῆς θερμικῆς ἰσορροπίας.

(Τὸ γεγονὸς ὅτι ἀδιαβατικὴ διεργασία δύναται νὰ συνδέσῃ τυχούσας καταστάσεις ἀντανακλᾷ εἰς τὴν δυνατότητα κινήσεως τοῦ ἐμβόλου μὲ τυχοῦσαν ταχύτητα, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν ἀνταλλαγὴν διαφόρου ποσοῦ ἔργου διὰ δεδομένην μετακίνησιν τοῦ ἐμβόλου. Πρὸς τούτοις, πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ δυνατότης προσφορᾶς μηχανικοῦ ἔργου δι' ἀναταράξεως, ἢ ἠλεκτρικοῦ ἔργου μέσῳ ἀντιστάσεως κλπ., ὡς θὰ καταστῇ τοῦτο σαφέστερον κατὰ τὴν διατύπωσιν τῆς ἀρχῆς Καραθεοδωρῆ). Μετὰ τὴν τροποποίησιν ὅμως τοῦ τοιχώματος εἰς διαθερμικὸν ἡ νέα κατάστασις ἰσορροπίας καθορίζεται *πλήρως* ἐκ τῶν τιμῶν τριῶν ἐκ τῶν τεσσάρων μεταβλητῶν. Π.χ. ἐὰν αἱ μεταβληταὶ P_1 καὶ P_2 καθορισθοῦν εἰς τυχούσας ἀλλὰ σταθερὰς τιμάς, ὁ δὲ ὄγκος V_1 ἀκολούθως λάβη τυχοῦσαν τιμὴν π.χ. δι' ἀναταράξεως τοῦ συστήματος τούτου, ἢ διὰ διαβιβάσεως ἠλεκτρικοῦ ρεύματος εἰς ἀντίστασιν ἐνσωματωμένην εἰς τὸ τμῆμα Α, ἡ τιμὴ τῆς μεταβλητῆς V_2 θὰ καθορισθῇ μονοσημάντως ἀπὸ τὰς τιμὰς P_1, P_2 καὶ V_1, βάσει τῆς ἐξισώσεως (1).

§ 2.3. Μηδενικὸς νόμος. Θερμοκρασία

Ἔστω, ἐκτὸς τῶν συστημάτων Α καὶ Β τῆς προηγουμένης παραγράφου καὶ τρίτον ἀνεξάρτητον σύστημα Γ, χαρακτηριζόμενον ἀπὸ τὰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς $z_1, \ldots, z_l$. Ἡ θερμικὴ ἰσορροπία μεταξὺ τῶν Α καὶ Β χαρακτηρίζεται ὑπὸ τῆς (2.2.1), δηλαδὴ ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$f_{1,2}(x_1, \ldots, x_n, y_1, \ldots, y_m) = 0 \tag{2.3.1}$$

Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἡ θερμικὴ ἰσορροπία μεταξὺ τῶν συστημάτων Β καὶ Γ καὶ Γ καὶ Α χαρακτηρίζεται ἀντιστοίχως ὑπὸ τῶν ἐξισώσεων:

$$f_{2,3}(y_1, \ldots, y_m, z_1, \ldots, z_l) = 0 \tag{2.3.2}$$

$$f_{3,1}(z_1, \ldots, z_l, x_1, \ldots, x_n) = 0 \tag{2.3.3}$$

Ἐκ τῆς πείρας ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ θερμικὴ ἰσορροπία μεταξὺ δύο συστημάτων εἶναι ἰδιότης μεταβατική. Ἑπομένως ὡς γενίκευσις ἐκ τοῦ πειράματος δύναται νὰ διατυπωθῇ ἡ ἀκόλουθος πρότασις:

Δύο συστήματα, εὑρισκόμενα εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν πρὸς τρίτον, εὑρίσκονται καὶ ἀμοιβαίως εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν.

Ἡ διατύπωσις αὕτη ἀποτελεῖ τὸ περιεχόμενον τοῦ *μηδενικοῦ νόμου* τῆς θερμοδυναμικῆς. Ὁ νόμος οὗτος πρέπει νὰ ἑρμηνευθῇ ὡς ἀκολούθως: Ἔστω σύστημα Α εἰς τυχοῦσαν σταθερὰν κατάστασιν. Αἱ καταστάσεις δὲ συστημάτων Β καὶ Γ ἔχουν ἐπιλεγῇ κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε, ἐὰν ταῦτα ἔλθουν διαδοχικῶς εἰς ἐπαφὴν μετὰ τοῦ Α, νὰ διαπιστοῦται ὅτι ὑφίσταται ἤδη θερμικὴ ἰσορροπία. Ἐὰν ἀκολούθως τὰ Β καὶ Γ ἔλθουν εἰς θερμικὴν ἐπαφὴν ἀμοιβαίως, πρέπει ἀναγκαίως νὰ ὑφίσταται ἤδη θερμικὴ ἰσορροπία μεταξὺ τούτων.

Ὡς συνέπεια τοῦ μηδενικοῦ νόμου προκύπτει ὅτι ἐκ τῶν τριῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων δύο μόνον εἶναι ἀνεξάρτητοι, δεδομένου ὅτι ἡ ὕπαρξις θερμικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ Α καὶ Β ἀφ' ἑνὸς καὶ Β καὶ Γ ἀφ' ἑτέρου, δηλαδὴ ἡ ὕπαρξις τῶν συνθηκῶν τῶν ἐκφραζομένων διὰ τῶν ἐξισώσεων (1) καὶ (2), καθιστᾶ ἀναγκαίαν τὴν ὕπαρξιν θερμικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ Γ καὶ Α καὶ ἑπομένως τὴν ἐξίσωσιν (3). Ἐκ τούτων συμπεραίνομεν ὅτι αἱ ἐξισώσεις θερμικῆς ἰσορροπίας πρέπει νὰ δύνανται νὰ γραφοῦν ὡς διαφορὰ δύο συναρτήσεων, ἑκάστη τῶν ὁποίων νὰ περιέχῃ μεταβλητὰς τοῦ ἑνὸς συστήματος μόνον. Π.χ. ἡ (1) νὰ δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφὴν $f_1(x_1,\ldots,x_n) - f_2(y_1,\ldots,y_m) = 0$. Οὕτω τὸ σύστημα τῶν ἐξισώσεων (1 - 3) πρέπει νὰ εἶναι ἰσοδύναμον πρὸς τὸ σύστημα ἐξισώσεων τῆς μορφῆς:

$$f_1(x_1,\ldots,x_n) = f_2(y_1,\ldots,y_m) = f_3(z_1,\ldots,z_l) \qquad (2.3.4)$$

Τὸ συμπέρασμα τοῦτο δικαιολογεῖται ὡς ἀκολούθως: Μία τῶν ἐξισώσεων (1 - 3), ἔστω ἡ (3), δὲν εἶναι ἀνεξάρτητος καὶ ἑπομένως πρέπει νὰ προκύπτῃ ἐκ τῶν (1) καὶ (2). Παρατηροῦμεν ὅμως ὅτι αἱ (1) καὶ (2) περιέχουν μεταβλητὰς y, τὰς ὁποίας δὲν περιέχει ἡ (3). Ἑκάστη δὲ μεταβλητὴ y, περιεχομένη εἰς τὴν (1), πρέπει ἀναγκαίως νὰ περιέχεται καὶ εἰς τὴν (2), διότι ἄλλως θὰ ἦτο ἀδύνατος ἡ ἀπαλοιφὴ ταύτης μεταξὺ τῶν (1) καὶ (2). Περαιτέρω ἡ διαδικασία ἀπαλοιφῆς μιᾶς ἐκ τῶν y πρέπει νὰ ὁδηγῇ εἰς ἀπαλοιφὴν ὅλων τῶν μεταβλητῶν y. Ἑπομένως αἱ μεταβληταὶ $y_1,\ldots,y_m$ πρέπει νὰ ὑπεισέρχωνται εἰς τὰς (1) καὶ (2) ὑπὸ τὸν αὐτὸν ἀλγεβρικὸν συνδυασμόν, ὥστε νὰ δύνανται νὰ γραφοῦν:

$$f_{1,2}(x_1,\ldots,x_n,\; y_1,\ldots,y_m) = \varphi_{1,2}[x, f_2(y)] = 0 \qquad (2.3.5)$$

$$f_{2,3}(y_1,\ldots,y_m,\; z_1,\ldots,z_l) = \varphi_{2,3}[f_2(y), z] = 0 \qquad (2.3.6)$$

Οὕτως, ἐνῷ ἡ $f_{1,2}$ εἶναι συνάρτησις $n+m$ μεταβλητῶν, ἡ $\varphi_{1,2}$ εἶναι συνάρτησις $n+1$ μεταβλητῶν [n μεταβληταὶ τοῦ συστήματος A καὶ μιᾶς τῆς συναρτήσεως $f_2(y)$]. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὴν ἐξίσωσιν (6). Λύοντες τὰς ἐξισώσεις (5) καὶ (6) ὡς πρὸς τὴν συνάρτησιν $f_2(y)$ [ἡ $f_2(y)$ συνοπτικῶς ἀποδίδει τὴν συνάρτησιν $f_2(y_1,\ldots,y_m)$], λαμβάνομεν τὰς ἐξισώσεις (4).

Ὡς συμπέρασμα ἐκ τοῦ μηδενικοῦ νόμου προκύπτει ὅτι εἶναι δυνατὸν νὰ συνδυασθοῦν μὲ δύο συστήματα A (συντεταγμέναι x) καὶ B (συντεταγμέναι y) συναρτήσεις $f_1(x)$ καὶ $f_2(y)$ τοιαῦται, ὥστε ἡ συνθήκη θερμικῆς ἰσορροπίας καὶ λαμβάνῃ τὴν μορφήν:

$$f_1(x) = f_2(y) \qquad (2.3.7)$$

Μὲ ἄλλας λέξεις μὲ ἕκαστον σύστημα εἶναι συνυφασμένη μία συνάρτησις τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν (συντεταγμένων) του, ὀνομαζομένη *συνάρτησις ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας*, ἡ τιμὴ τῆς ὁποίας εἶναι ἡ αὐτὴ δι' ἐκείνας τὰς καταστάσεις δύο συστημάτων, τὰς ὁποίας ταῦτα λαμβάνουν, ὅταν μεταξὺ τούτων ἀποκατασταθῇ θερμικὴ ἰσορροπία. Ἡ τιμὴ τῆς συναρτήσεως τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας εἰς τὰς καταστάσεις ταύτας ὀνομάζεται *ἐμπει-*

ρικὴ θερμοκρασία, σημειοῦται δὲ διὰ τοῦ θ. Δύναται, οὕτως, ἡ συνθήκη θερμικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ δύο σωμάτων Α καὶ Β νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\theta_A = \theta_B \qquad (2.3.8)$$

Ἡ συνάρτησις τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας ἔχει φυσικὴν σημασίαν εἰς ἑκάστην κατάστασιν θερμικῆς ἰσορροπίας, ὡς αὕτη ἐκφράζεται ὑπὸ ἐξισώσεως τῆς μορφῆς (7).

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι, ἂν καὶ αἱ ἐξισώσεις (1) καὶ (7) ἐκφράζουν ἐξ ἴσου ἱκανοποιητικῶς τὴν συνθήκην θερμικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ δύο σωμάτων, *μόνον* διὰ τῆς συνθήκης ὑπὸ τὴν μορφὴν (7), εἰσαχθείσης διὰ τοῦ μηδενικοῦ νόμου, ἐπετεύχθη ἡ εἰσαγωγὴ τῆς συναρτήσεως τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας, ὡς συναρτήσεως χαρακτηριστικῆς *μόνον* τῶν μεταβλητῶν τοῦ συστήματος.

Εἶναι προφανὲς ὅτι ἡ συνάρτησις τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας συστήματος δὲν ὁρίζεται κατὰ τρόπον μοναδικόν, δεδομένου ὅτι ἡ συνθήκη (7) δύναται ἰσοδυνάμως νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\varphi\,[f_1(x)] = \varphi\,[f_2(y)] \qquad (2.3.9)$$

ὅπου φ ἡ αὐτὴ συνάρτησις τῶν f_1 καὶ f_2.

Ἡ ἀπαίτησις, ὅπως ἡ κατάστασις τῆς θερμικῆς ἰσορροπίας καθορίζεται μονοσημάντως ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (1), ἐπιβάλλει ὡρισμένας προσθέτους συνθήκας εἰς τὴν συνάρτησιν τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας. Θεωρήσωμεν σύστημα Α μὲ ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς $x_1, \ldots, x_n$, εὑρισκόμενον εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν πρὸς Β μὲ συντεταγμένας $y_1, \ldots, y_m$. Ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ τιμὴ μιᾶς τῶν μεταβλητῶν του, π.χ. τῆς x_1, μετεβλήθη εἰς x'_1, χωρὶς νὰ μεταβληθῇ ἡ ἐμπειρικὴ θερμοκρασία. Ἑπομένως δεχόμεθα ὅτι ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις:

$$f_1(x_1, \ldots, x_n) = f_1(x'_1, \ldots, x_n) \qquad (2.3.10)$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (10) καὶ (7) λαμβάνομεν:

$$f_1(x'_1, \ldots, x_n) = f_2(y_1, \ldots, y_m) \qquad (2.3.11)$$

Ἑπομένως τὸ σύστημα Α καὶ μετὰ τὴν μεταβολὴν τῆς τιμῆς μιᾶς τῶν μεταβλητῶν του ἐξακολουθεῖ νὰ πληροῖ τὴν συνθήκην ἰσορροπίας πρὸς τὰς ἀρχικὰς καταστάσεις τῶν Α καὶ Β. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ συνθήκη ἰσορροπίας $f_{1,2}(x,y) = 0$ (1) ἐπιτρέπει δύο σύνολα τιμῶν δηλαδὴ $x_1, \ldots, x_n$, $y_1, \ldots, y_m$ καὶ $x'_1, \ldots, x_n$, $y_1, \ldots, y_m$, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον εἶναι ἀντίθετον πρὸς τὴν ἀπαίτησιν τοῦ μονοσημάντου καθορισμοῦ τῆς καταστάσεως τῆς θερμικῆς ἰσορροπίας. Ἑπομένως ἡ ἐξίσωσις (10) ὑπονοεῖ ὅτι $x_1 = x'_1$. Ὁμοίως, ἐὰν διὰ δεδομένον σύνολον τιμῶν x προκύπτουν δύο διάφοροι ἐμπειρικαὶ θερμοκρασίαι θ καὶ θ′ (ὑπὸ τὰς αὐτὰς προϋποθέσεις ὁρισμοῦ τῆς θερμομετρικῆς κλίμακος, βλέπε κατωτέρω), ἡ συνθήκη τοῦ μονοσημάντου τῆς θερμικῆς ἰσορροπίας παραβιάζεται, ἐκτὸς ἐὰν ἰσχύῃ $\theta = \theta'$. Ἑπομένως ἡ ἐμπειρικὴ θερμοκρασία συστήματος μεταβάλλεται, ἐὰν ἡ τιμὴ μιᾶς τῶν μεταβλητῶν μεταβληθῇ, ἔστω καὶ ἐὰν αἱ τιμαὶ τῶν ὑπολοίπων παραμένουν σταθεραί. Ἀντιστρόφως, ἐὰν δύο καταστάσεις τοῦ συστήματος ἔχουν δύο διαφόρους ἐμπειρικὰς θερμοκρασίας, τοὐλάχιστον μία ἐκ τῶν μεταβλητῶν τοῦ συστήματος ἔχει διάφορον τιμὴν εἰς τὰς δύο καταστάσεις.

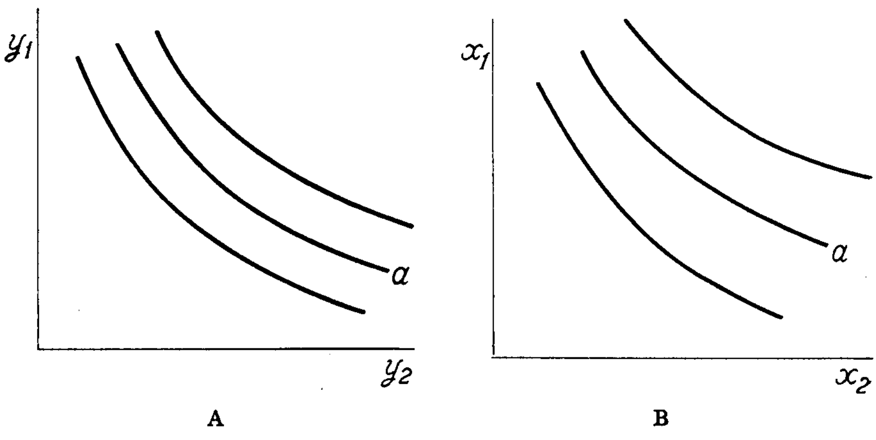
Ὑποθέτομεν ὅτι ἡ ἐμπειρικὴ θερμοκρασία εἶναι συνεχὴς συνάρτησις τῶν μεταβλητῶν της. Ἐκ τῶν λεχθέντων προκύπτει ὅτι ἡ συνάρτησις αὕτη δὲν δύναται νὰ ἔχῃ σημεῖα καμπῆς ἢ πεπερασμένα μήκη μηδενικῆς κλίσεως, θεωρουμένη ὡς συνάρτησις μιᾶς ἐκ τῶν μεταβλητῶν της, τῶν ὑπολοίπων μεταβλητῶν τηρουμένων σταθερῶν. Τοιαῦται συναρτήσεις ὀνομάζονται αὐστηρῶς αὔξουσαι ἢ αὐστηρῶς φθίνουσαι. Ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὰ ἀνωτέρω καὶ οἱαδήποτε συνάρτησις φ τῆς ἐξισώσεως (7) πρέπει κατ' ἀνάγκην νὰ εἶναι αὐστηρῶς αὔξουσα ἢ φθίνουσα ὡς πρὸς τὴν συνάρτησιν f, λαμβανομένην ὡς μίαν μεταβλητήν.

Ἡ ἐξίσωσις:

$$f(x) = \theta \tag{2.3.12}$$

τῆς θ θεωρουμένης ὡς μεταβλητῆς παραμέτρου, ὁρίζει μίαν μονοπαραμετρικὴν οἰκογένειαν ὑπερεπιφανειῶν εἰς τὸν θερμοδυναμικὸν ἢ φασικὸν χῶρον τῶν n διαστάσεων. (Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν $n=2$, ὁρίζει οἰκογένειαν ἰσοθέρμων καμπυλῶν, ὡς τῶν τοῦ σχήματος (1)). Ἡ ἰσοδύναμος ἐξίσωσις $\varphi[f(x)] = \varphi(\theta)$ ἀφήνει τὰς ἰσοθέρμους αὐτὰς καθ' ἑαυτὰς ἀνεπηρεάστους. Ἁπλῶς ἀντιστοιχεῖ εἰς διάφορον τρόπον ἀριθμήσεως τῶν ὑπερεπιφανειῶν, χωρὶς ὅμως νὰ διαταράξῃ τὴν διάταξιν τούτων (ἡ φ ἔχει ἐπιλεγῆ ὡς αὐστηρῶς αὔξουσα ἢ φθίνουσα). Ἡ ἐλευθερία εἰς τὴν ἐκλογὴν τῆς συναρτήσεως φ (δηλαδὴ τῆς ἀριθμήσεως τῶν ὑπερεπιφανειῶν) δικαιολογεῖ τὴν ὕπαρξιν πολλῶν κλιμάκων θερμοκρασίας. Εἰς αὐτὸ ἀκριβῶς ὀφείλεται καὶ ὁ χαρακτηρισμὸς τῆς οὕτως ὁριζομένης θερμοκρασίας ὡς ἐμπειρικῆς.

Ἴσως δὲν εἶναι ἄσκοπον νὰ προσπαθήσωμεν νὰ καταλήξωμεν εἰς τὰ αὐτὰ ὡς ἄνω ἀποτελέσματα ἐπὶ τῇ βάσει ὡρισμένων ἁπλῶν πειραμάτων, καθιστῶντες οὕτω τὴν φυσικὴν σημασίαν τῶν ἀποτελεσμάτων περισσότερον διαυγῆ. Ἔστωσαν δύο ἁπλᾶ συστήματα Α καὶ Β (π.χ. δύο ρευστά), περιγραφόμενα μὲ μεταβλητὰς y_1, y_2 καὶ x_1, x_2 (π.χ. τὴν πίεσιν καὶ τὸν ὄγκον). Τοῦ πρώτου, χρησιμεύοντος ὡς προτύπου συστήματος, ἡ κατάστασις διατηρεῖται σταθερά, ἀντιστοιχοῦσα εἰς τυχούσας σταθερὰς τιμὰς τῶν μεταβλητῶν y_1 καὶ y_2. Τὸ δεύτερον σύστημα φέρεται εἰς θερμικὴν ἐπαφὴν πρὸς τὸ πρότυπον, τηρουμένης σταθερᾶς μιᾶς τῶν δύο μεταβλητῶν του, π.χ. τῆς x_1, καὶ μετρεῖται ἡ τιμὴ τῆς x_2 μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας. Αἱ μετρήσεις ἐπαναλαμβάνονται μὲ διαφόρους σταθερὰς τιμὰς τῆς x_1. Δεδομένου ὅτι ἐκ τῶν τεσσάρων μεταβλητῶν y_1, y_2, x_1, x_2 μία μόνον εἶναι ἀνεξάρτητος (ὡς προκύπτει ἐκ τῆς σταθερότητος τῶν τιμῶν y_1 καὶ y_2 ἀφ' ἑνὸς καὶ τῆς ἐξισώσεως τῆς μορφῆς (1) ἀφ' ἑτέρου), δυνάμεθα νὰ εὕρωμεν μίαν σχέσιν μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν x_1 καὶ x_2 τοῦ συστήματος Β, ἀποδιδομένην γραφικῶς εἰς τὸ σχῆμα (1 Β) διὰ μιᾶς *ἰσοθέρμου*, χαρακτηριζομένης οὕτως ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἕκαστον σημεῖον ταύτης ἀντιστοιχεῖ πρὸς μίαν κατάστασιν τοῦ συστήματος, εὑρισκομένου εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν πρὸς τὴν αὐτὴν κατάστασιν τοῦ προτύπου συστήματος. Ἑπομένως ὅλαι αἱ καταστάσεις, αἱ ἀπεικονιζόμεναι ἀπὸ σημεῖα τῆς αὐτῆς ἰσοθέρμου, εἶναι καὶ ἀμοιβαίως εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν κατὰ τὸν μηδενικὸν νόμον. Διὰ μεταβολῆς τῆς καταστάσεως τοῦ προτύπου συστήματος Α εἰς ἑτέραν, τηρουμένην ἐπίσης σταθερὰν κατὰ τὴν διεξαγωγὴν ἀναλόγων πειραμάτων, λαμβάνεται νέα ἰσόθερμος κ.ο.κ. Οὕτω δύναται νὰ ληφθῇ ἡ οἰκογένεια καμπυλῶν τοῦ σχήματος (1 Β). Θὰ δείξωμεν ὅτι, βάσει τοῦ μηδενικοῦ νόμου, ἡ μορφὴ τῶν ἰσοθέρμων ἑνὸς συστήματος εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τοῦ προτύπου συστήματος, τὸ ὁποῖον ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὴν λῆψιν τούτων. Ἔστω δεύτερον πρότυπον σύστημα Γ, εὑρισκόμενον εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν πρὸς τὸ πρότυπον Α κατὰ τὴν λῆψιν μιᾶς ἰσοθέρμου (α) τοῦ συστήματος Β. Δι' οἱανδήποτε κατάστασιν τοῦ συστήματος Β, ἀντιστοιχοῦσαν εἴς τι σημεῖον τῆς ἰσοθέρμου α, θὰ ἔχωμεν τὸ σύστημα Α εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν πρὸς τὸ Β καὶ Γ συγχρόνως. Ἑπομένως ἡ ἰσόθερμος α τοῦ συστήματος Β, προσδιοριζομένη διὰ τοῦ προτύπου Γ, ἀντὶ τοῦ προτύπου Α, θὰ διέρχεται διὰ τοῦ σημείου τούτου.



Σχ. 2.3.1. Ἰσόθερμοι δύο διαφόρων συστημάτων.

Τοῦτο σημαίνει ὅτι αἱ ἰσόθερμοι ἑνὸς σώματος ἐξαρτῶνται μόνον ἀπὸ τὴν φύσιν τούτου, εἶναι δὲ ἀνεξάρτητοι τῆς φύσεως τοῦ συστήματος, τὸ ὁποῖον ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὴν λῆψιν τούτων. Τὸ συμπέρασμα τοῦτο δὲν εἶναι διάφορον ἀπὸ τὸ κατ' ἄλλον τρόπον ἤδη ἐπιτευχθέν, συμφώνως πρὸς τὸ ὁποῖον ἡ ἐμπειρικὴ συνάρτησις θερμοκρασίας συστήματος περιέχει μόνον μεταβλητὰς ἀναφερομένας εἰς τὸ σύστημα τοῦτο [βλέπε ἐξίσωσιν (12)]. Πρὸς τούτοις ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ συνάρτησις τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας δὲν εἶναι μοναδική. Δυνάμεθα νὰ ἐκλέξωμεν οἱονδήποτε σύστημα ὀριθμήσεως τῶν ἰσοθέρμων, λαμβάνοντες ἁπλῶς πρόνοιαν ὥστε νὰ μὴ διαταραχθῇ ἡ διάταξις τούτων. Δηλαδὴ ἐὰν τὸ ἐπιλεγὲν σύστημα ἀνταποκρίνεται πρὸς ἀναλυτικὴν συνάρτησιν, τότε αὕτη πρέπει νὰ εἶναι αὐστηρῶς φθίνουσα ἢ αὔξουσα καὶ τὸ συμπέρασμα τοῦτο ἀντανακλᾷ εἰς τὴν δυνατότητα ἐκφράσεως τῆς συνθήκης (7) διὰ τῆς (9), ὅπου ἡ ἐλευθερία εἰς τὴν ἐκλογὴν τῆς συναρτήσεως φ (ἐντὸς τῶν ἐκτεθέντων περιορισμῶν) ἐκφράζει ἀκριβῶς τὴν ἐλευθερίαν εἰς τὴν ἀρίθμησιν τῶν ἰσοθέρμων. Ἐφ' ὅσον ὅμως ἡ συνάρτησις φ ὁρισθῇ ἤ, τὸ αὐτό, ἐφ' ὅσον ὁ τρόπος ἀριθμήσεως τῶν ἰσοθέρμων δι' ἓν σύστημα ἔχῃ ἐπιλεγῇ, ἡ αὐτὴ συνάρτησις πρέπει νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὴν ἔκφρασιν τῆς θερμικῆς ἰσορροπίας δι' οἱονδήποτε ἄλλο σύστημα, αἱ δὲ συζυγεῖς ἰσόθερμοι, δηλαδὴ ἰσόθερμοι συστημάτων ἀντιστοιχοῦσαι πρὸς τὴν αὐτὴν κατάστασιν προτύπου τινὸς συστήματος, θὰ χαρακτηρισθοῦν μὲ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν (σχ. 1 Α, Β).

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι, ἐκ τῶν μέχρι τοῦδε λεχθέντων, δὲν προκύπτει δυνατότης συσχετίσεως τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας σώματος πρὸς τὸ ψυχρὸν ἢ θερμὸν τούτου. Δὲν δύναται νὰ δικαιολογηθῇ ἀπαίτησις, ὅτι σῶμα ὑψηλοτέρας τιμῆς θερμοκρασίας πρέπει ἀναγκαίως νὰ εἶναι θερμότερον ἀπὸ σῶμα χαμηλοτέρας θερμοκρασίας, δεδομένου ὅτι ἡ κλῖμαξ θερμοκρασίας εἶναι τελείως αὐθαίρετος. Ὅταν ἡ ἔννοια τοῦ θερμοῦ ἢ ψυχροῦ ὁρισθῇ ἐπὶ ἀντικειμενικῆς βάσεως (ἀντὶ τῆς συνήθους ὑποκειμενικῆς), ὡς τοῦτο θὰ δειχθῇ μετὰ τὴν εἰσαγωγὴν τῆς ἐννοίας τῆς θερμότητος, θὰ ἐπιτευχθῇ ἡ συσχέτισις μεταξὺ θερμοκρασίας καὶ τῆς ἐννοίας τοῦ θερμοῦ κατὰ τρόπον ἀντικειμενικόν.

Ἡ ἐμπειρικὴ συνάρτησις θερμοκρασίας, ὡς συνάρτησις τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ συστήματος, δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς μία τῶν ἰδιοτήτων τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, ἀντικαθιστῶσα μίαν τῶν συντεταγμένων τούτου, ἀφ' ἧς στιγμῆς ἔχει ὁρισθῇ μία κατάλληλος θερμομετρικὴ κλῖμαξ.

Τέλος, διὰ τοῦ δευτέρου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς θὰ ἐπιτευχθῇ, ὡς θὰ ἴδωμεν, ἡ ἐπιλογὴ μιᾶς κλίμακος, τῆς θερμοδυναμικῆς, ὡς μοναδικῆς, δηλαδὴ ἀνεξαρτήτου τῆς οἱασδήποτε χρησιμοποιηθείσης διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας κλίμακος.

§ 2.4. Θερμόμετρα

Ἡ μέτρησις τῆς θερμοκρασίας ἑνὸς σώματος προϋποθέτει τὴν ἀποκατάστασιν θερμικῆς ἰσορροπίας πρὸς σύστημα, τοῦ ὁποίου αἱ ἰσόθερμοι ἔχουν ἤδη χαραχθῆ εἰς κατάλληλον διάγραμμα τῶν ἀνεξαρτήτων του μεταβλητῶν καὶ ἔχουν ἀριθμηθῆ ἢ ἔχει ὁρισθῆ ἡ συνάρτησις ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας τούτου. Μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας θὰ μετρηθοῦν αἱ τιμαὶ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ συστήματος καὶ βάσει τοῦ διαγράμματος θὰ ἀναζητηθῇ ἡ ἰσόθερμος, ἡ τιμὴ τῆς ὁποίας θὰ χαρακτηρίσῃ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σώματος, ἢ ἐκ τῆς γνωστῆς συναρτήσεως ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας τοῦ συστήματος θὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῶν τιμῶν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν ἡ τιμὴ τῆς θερμοκρασίας. Τὸ σύστημα τοῦτο θὰ ἀποτελέσῃ τὸ ὄργανον μετρήσεως θερμοκρασίας δηλαδὴ τὸ *θερμόμετρον*. Ἐν πρώτοις κατὰ τὴν ἀποκατάστασιν θερμικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ τοῦ σώματος καὶ τοῦ θερμομέτρου διαταράσσεται γενικῶς ἡ ἰσορροπία ἀμφοτέρων. Δεδομένου ὅτι ἐνδιαφέρει ἡ θερμοκρασία τοῦ σώματος πρὸ τῆς διαταράξεως τῆς καταστάσεώς του, πρέπει νὰ προβλεφθῇ ὥστε ἡ διατάραξις τῆς θερμικῆς ἰσορροπίας τοῦ σώματος νὰ εἶναι πρακτικῶς ἀμελητέα. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται ἐὰν ἡ μᾶζα τοῦ θερμομέτρου εἶναι πολὺ μικροτέρα τῆς τοῦ σώματος. Αἱ σχέσεις δηλαδὴ μαζῶν πρέπει νὰ εἶναι τοιαῦται ὥστε τὸ σῶμα πρέπει νὰ παίζῃ τὸν ρόλον ἀποθήκης θερμότητος (βλέπε § 3.5).

Τὸ θερμόμετρον ὡς σύστημα ἐκλέγεται μεταξὺ τῶν ἁπλουστέρων, δηλαδὴ μεταξὺ συστημάτων τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ χαρακτηρισθοῦν μὲ δύο μόνον ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς (π.χ. ρευστῶν). Περαιτέρω ἁπλοποίησις εἶναι δυνατή, ἐὰν ἐκ τῶν δύο ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν ἡ μία τηρῆται εἰς δεδομένην σταθερὰν τιμήν. Οὕτως, ἡ συνάρτησις τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας θὰ περιέχῃ μίαν μόνον ἀνεξάρτητον μεταβλητήν, τὴν ὁποίαν καὶ ὀνομάζομεν *θερμομετρικὴν ἰδιότητα* τοῦ συστήματος. Σημειοῦντες τὴν παραμένουσαν ἀνεξάρτητον μεταβλητὴν διὰ x δυνάμεθα νὰ γράψωμεν διὰ τὴν ἐμπειρικὴν συνάρτησιν θερμοκρασίας:

$$\theta = \varphi[f(x)] \tag{2.4.1}$$

Περαιτέρω δυνάμεθα νὰ ἐπιλέξωμεν τὴν συνάρτησιν φ εἰς τρόπον ὥστε $\theta = x$. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται ἐὰν ἡ φ ἐκλεγῇ ὡς ἀντίστροφος συνάρτησις τῆς f. Ἐὰν διάφορα συστήματα ἐπιλεγοῦν, διὰ νὰ χρησιμεύσουν ὡς θερμόμετρα κατὰ τὸν ἐκτεθέντα τρόπον, εἶναι προφανὲς ὅτι τότε μόνον ἡ δι' αὐτῶν μετρουμένη θερμοκρασία σώματος θὰ ἔχῃ τὴν αὐτὴν τιμήν, ἐὰν ἡ αὐτὴ συνάρτησις φ, ἡ χρησιμοποιηθεῖσα εἰς ἓν τῶν θερμομέτρων, χρησιμοποιηθῇ καὶ δι' ὅλα τὰ ὑπόλοιπα θερμόμετρα, ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (2.3.9). Πρὸς τούτοις, τὸ μέγεθος τοῦ βαθμοῦ θερμοκρασίας πρέπει νὰ εἶναι τὸ αὐτὸ δι᾽ ὅλα τὰ θερμόμετρα. Αἱ συνθῆκαι αὗται εἰς τὴν πρᾶξιν δὲν ἔχουν τηρηθῆ καὶ ἀπαιτεῖται ἡ πειραματικὴ ἀνεύρεσις καμπυλῶν ἢ ἐξισώσεων μετατροπῆς τῶν ἐνδείξεων ἑνὸς θερμομέτρου εἰς ἐνδείξεις ἑτέρου.

Εἶναι ἀπαραίτητος προϋπόθεσις, ὅπως τὸ σύστημα τὸ χρησιμοποιηθησόμενον ὡς θερμόμετρον μὴ περιέχῃ ἀδιαβατικὰ διαχωρίσματα, δεδομένου ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἕκαστον τμῆμα θὰ ἀποτελῇ ἀνεξάρτητον θερμόμετρον. Ἐπίσης τὸ ὕδωρ ἢ ἀνάλογα συστήματα δὲν δύνανται νὰ χρησιμεύσουν ὡς θερμόμετρα. Ὡς γνωστόν, δύο δείγματα ὕδατος ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν καὶ τὸν αὐτὸν εἰδικὸν ὄγκον δύνανται νὰ ἔχουν διαφόρους θερμοκρασίας. Οὕτως εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην παραβιάζεται ἡ μοναδικότης τῆς συνθήκης (2.2.1). Βεβαίως τοῦτο συμβαίνει εἰς ὡρισμένην περιοχὴν θερμοκρασιῶν, ἐκτὸς τῆς ὁποίας τὸ ὕδωρ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς θερμομετρικὸν σύστημα. Διὰ τὴν περιοχὴν ἐπικαλύψεως τῶν ἰσοθέρμων πρέπει νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἡ πίεσις καὶ ὁ ὄγκος δὲν ἐπαρκοῦν διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν τῆς καταστάσεως τοῦ ὕδατος. Ἀντιθέτως, ἐὰν ἡ θερμοκρασία συμπεριληφθῇ μεταξὺ τῶν συντεταγμένων, ἡ κατάστασις τοῦ ὕδατος καθορίζεται πλήρως διὰ τῶν τιμῶν δύο ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν.

§ 2.5. Θερμομετρικαὶ κλίμακες

Ὡς θερμομετρικαὶ ἰδιότητες ἁπλοῦ συστήματος ἐπιλέγονται συνήθως ὁ ὄγκος ὑγροῦ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, ὁ ὄγκος δεδομένης μάζης ἀερίου ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, ἡ πίεσις ἀερίου ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον, ἡ ἠλεκτρικὴ ἀντίστασις σύρματος μετάλλου ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν (ἀτμοσφαιρικήν), τὸ μῆκος μεταλλικῆς ράβδου ὑπὸ ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν, ἡ ἠλεκτρεγερτικὴ δύναμις ζεύγους μετάλλων, τὸ χρῶμα τεμαχίου μετάλλου κλπ.

Ἡ θερμομετρικὴ κλῖμαξ ὁρίζεται συνήθως διὰ γραμμικῶν ἐξισώσεων τῆς μορφῆς:

$$\theta = b + ax \quad \text{ἢ} \quad \theta = ax \tag{2.5.1}$$

Διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς πρώτης ἐξισώσεως ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις τῶν δύο σταθερῶν, a καὶ b. Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῦνται συστήματα εὑρισκόμενα εἰς καταστάσεις δυναμένας νὰ ἀναπαραχθοῦν εὐκόλως. Τὰς καταστάσεις ταύτας ὀνομάζομεν *σταθερὰ σημεῖα*. Ὡς τοιαῦται ἐπελέγησαν, πρὸ τοῦ ἔτους 1954, α) ἡ κατάστασις εἰς τὴν ὁποίαν καθαρὸς πάγος εὑρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς ὕδωρ κεκορεσμένον δι᾽ ἀέρος ὑπὸ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαίρας (ἡ ἐντατικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος τούτου εἶναι πλήρως καθωρισμένη, ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ νόμου τῶν φάσεων) καὶ β) ἡ κατάστασις εἰς τὴν ὁποίαν καθαρὸν ὕδωρ καὶ ἀτμὸς τούτου εὑρίσκονται ἐν ἰσορροπίᾳ ὑπὸ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαίρας, κατάστασις ἐπίσης πλήρως καθωρισμένη. Ἡ πρώτη τούτων ὀνομάζεται σημεῖον πάγου, ἡ δὲ δευτέρα σημεῖον ἀτμῶν. Εἰς τὴν πρώτην κατάστασιν ἀντιστοιχεῖται αὐθαιρέτως εἰς τὴν οὕτως ὀνομαζομένην ἑκατονταβάθμιον κλίμακα ἢ κλίμακα Κελσίου ἡ τιμὴ τῶν 0 βαθμῶν, εἰς δὲ τὴν δευτέραν ἡ τιμὴ τῶν 100 βαθμῶν θερμοκρασίας. Χρησιμοποιοῦντες τὰς ἀνωτέρω τιμὰς εἰς τὴν πρώτην τῶν ἐξισώσεων (1) ἔχομεν:

$$ax_1 + b = 100 \quad \text{καὶ} \quad ax_2 + b = 0 \tag{2.5.2}$$

ὅπου x_1 καὶ x_2 ἡ τιμὴ τῆς θερμομετρικῆς ἰδιότητος x τοῦ θερμομετρικοῦ συστήματος, ὅταν τοῦτο εὑρίσκεται εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν μὲ τὸ σημεῖον ἀτμῶν καὶ τὸ σημεῖον πάγου ἀντιστοίχως. Λύοντες τὰς ἐξισώσεις (2) ὡς πρὸς a καὶ b καὶ ἀντικαθιστῶντες τὰς τιμὰς τούτων εἰς τὴν πρώτην τῶν ἐξισώσεων (1) λαμβάνομεν:

$$\theta = -\frac{100}{x_1 - x_2}\, x_2 + \frac{100}{x_1 - x_2}\, x \tag{2.5.3}$$

Ἑπομένως ἡ θερμοκρασία θ σώματος εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ διὰ μετρήσεως τῆς τιμῆς τῆς ἰδιότητος x, ὅταν τὸ θερμόμετρον ἀποκαταστήσῃ θερμικὴν ἰσορροπίαν πρὸς τὸ σῶμα· καὶ ἐκ τῶν x_1 καὶ x_2, αἱ ὁποῖαι ἀνταποκρίνονται πρὸς τὰς μετρηθείσας τιμάς, ὅταν τὸ θερμόμετρον εὑρίσκετο ἐν θερμικῇ ἰσορροπίᾳ πρὸς τὰ σταθερὰ σημεῖα ἀτμοῦ καὶ πάγου ἀντιστοίχως.

Δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν δευτέραν τῶν ἐξισώσεων (1) καὶ νὰ προσδιορίσωμεν τὴν σταθερὰν a βάσει τῶν αὐτῶν ὡς ἄνω σταθερῶν σημείων. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἀρκεῖ νὰ καθορισθῇ αὐθαιρέτως ἡ διαφορὰ θερμοκρασίας τῶν δύο σταθερῶν σημείων. Διὰ νὰ διατηρηθῇ τὸ μέγεθος τοῦ βαθμοῦ τὸ αὐτὸ ὡς εἰς τὴν κλίμακα Κελσίου ἡ διαφορὰ $\theta_1 - \theta_2$ λαμβάνεται ἴση πρὸς 100°C ἀκριβῶς. Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς θερμοκρασίας ἀπαιτεῖ, ὡς καὶ προηγουμένως, τὴν μέτρησιν τῶν τιμῶν x, x_1 καὶ x_2 τῆς ἰδιότητος, ὅταν τὸ θερμόμετρον εὑρίσκεται εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ σῶμα τοῦ ὁποίου τὴν θερμοκρασίαν θέλομεν νὰ μετρήσωμεν, τὸ σημεῖον ἀτμοῦ καὶ τὸ σημεῖον πάγου ἀντιστοίχως. Οὕτω, δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως δύο φορὰς ἔχομεν:

$$\frac{\theta_1}{\theta} = \frac{x_1}{x} \quad \text{καὶ} \quad \frac{\theta_2}{\theta} = \frac{x_2}{x}$$

Ἐκ τούτων καὶ δεδομένου ὅτι $\theta_1 - \theta_2 = 100$ προκύπτει:

$$\theta = \frac{100}{x_1 - x_2}\, x \tag{2.5.4}$$

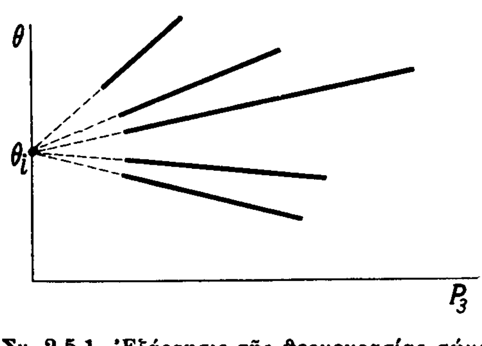
Δυσκολίαι συνυφασμέναι μὲ τὴν δυνατότητα ἀκριβοῦς ἀναπαραγωγῆς τῶν σταθερῶν σημείων πάγου καὶ ἀτμοῦ ὡδήγησαν εἰς τὴν ἐγκατάλειψιν χρησιμοποιήσεως τούτων ὡς προτύπων εἰς τὴν θερμομετρίαν. Ἀντ' αὐτῶν χρησιμοποιεῖται ὡς πρότυπον σταθερὸν σημεῖον εἰς τὴν θερμομετρίαν ἡ κατάστασις συνυπάρξεως πάγου, ὑγροῦ καὶ ἀτμῶν φυσικοῦ ὕδατος. Ἡ πλήρως καθοριζομένη κατάστασις αὕτη ὀνομάζεται ***τριπλοῦν σημεῖον*** τοῦ ὕδατος, ἡ δὲ θερμοκρασία ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς ταύτην καθωρίσθη αὐθαιρέτως εἰς 273.16 ἀκριβῶς. Ἡ τιμὴ ἀνταποκρίνεται περίπου εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ τριπλοῦ σημείου, μετρηθεῖσαν βάσει τῆς κλίμακος τῆς ἐξισώσεως (4) καὶ μὲ θερμομετρικὴν ἰδιότητα τὴν πίεσιν (ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον) ἀερίου, μὲ τεχνικὴν δὲ ἀνάλογον πρὸς τὴν περιγραφησομένην κατωτέρω εἰς τὴν κλίμακα ἰδανικοῦ ἀερίου. Βάσει τῆς ὁρισθείσης τιμῆς τῆς θερμοκρασίας τῆς καταστάσεως τοῦ τριπλοῦ σημείου τοῦ ὕδατος (τῆς τελευταίας λαμβανομένης ὡς προτύπου εἰς τὴν θερμομετρίαν) ἔχομεν ἐκ τῆς δευτέρας τῶν ἐξισώσεων (1):

$$\theta = 273.16 \frac{x}{x_3} \qquad (2.5.5)$$

Οὕτως ἡ θερμοκρασία θ σώματος ὑπολογίζεται ἐκ μετρήσεως τῶν τιμῶν x καὶ x_3 τῆς θερμομετρικῆς ἰδιότητος, ὅταν τὸ θερμόμετρον εὑρίσκεται εἰς ἰσορροπίαν πρὸς τὸ σῶμα καὶ τὴν κατάστασιν τοῦ τριπλοῦ σημείου τοῦ ὕδατος ἀντιστοίχως.

Ἡ θερμοκρασία σώματος εἰς δεδομένην κατάστασιν μετρουμένη βάσει τῆς κλίμακος (5) καὶ μὲ θερμομετρικὰς ἰδιότητας τὰς ἀναφερομένας εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς παραγράφου διαφοροποιεῖται, ὡς ἄλλωστε ἀνεμένετο, εὐρύτατα (μὲ ἐξαίρεσιν βεβαίως τὴν θερμοκρασίαν τοῦ τριπλοῦ σημείου ὕδατος).

Οὕτως ἡ θερμοκρασία τοῦ κανονικοῦ σημείου ζέσεως τοῦ ὕδατος μετρουμένη διὰ συνήθους ὑδραργυρικοῦ θερμομέτρου καὶ διὰ θερμοστοιχείου ἐκ χαλκοῦ - νικελίου δίδει τιμὰς διαφερούσας ἄνω τῶν 100 βαθμῶν. Τοῦτο, ὡς ἤδη ἐτονίσθη, ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι αἱ ἰσόθερμοι τῶν διαφόρων συστημάτων, ἐκ τῶν χρησιμοποιηθέντων ὡς θερμομετρικῶν, δὲν ἠριθμήθησαν κατὰ τὸ σύστημα ἀριθμήσεως ἑνὸς ἀλλὰ κατὰ αὐθαίρετον ἑκάστοτε σύστημα. Ἐπομένως δὲν ἀνεμένετο σύμπτωσις τιμῶν θερμοκρασίας μετρουμένων διὰ θερμομετρικῶν συστημάτων, τῶν ὁποίων αἱ ἐμπειρικαὶ συναρτήσεις δὲν ὑπακούουν εἰς τὴν συνθήκην (2.3.9).



Σχ. 2.5.1. Ἐξάρτησις τῆς θερμοκρασίας σώματος ἀπὸ τὴν τιμὴν τῆς πιέσεως τοῦ θερμομέτρου εἰς τὸ τριπλοῦν σημεῖον διὰ διάφορα ἀέρια.

Ἐν τούτοις, θερμοκρασίαι, μετρηθεῖσαι μὲ θερμομετρικὰ συστήματα ἀέρια καὶ μὲ θερμομετρικὴν ἰδιότητα τὴν πίεσιν (ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον) ἢ τὸν ὄγκον (ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν), προσεγγίζουν τόσον ἱκανοποιητικώτερον ὅσον ἀραιοτέρα εἶναι ἡ κατάστασις τούτων. Μετρήσεις θερμοκρασίας γενόμεναι ἐπὶ τῆς αὐτῆς καταστάσεως συστήματος (π.χ τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ ὕδατος) διὰ χρησιμοποιήσεως διαφόρων ἀερίων καὶ εἰς πιέσεις μικροτέρας τῆς ἀτμοσφαιρικῆς, παρίστανται εἰς τὸ σχῆμα (1).

Εἰς τοῦτο παρίσταται ἡ θερμοκρασία σώματος, εὑρισκομένου εἰς σταθερὰν δεδομένην κατάστασιν, μετρηθεῖσα διὰ χρησιμοποιήσεως ὡς θερμομέτρου ἀερίου καὶ ὡς θερμομετρικῆς ἰδιότητος τῆς πιέσεως τούτου (ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον), ὑπολογισθεῖσα δὲ βάσει τῆς ἐξισώσεως:

$$\theta = 273.16 \frac{P}{P_3}, \quad V = \text{σταθερὸν} \tag{2.5.6}$$

Αἱ διάφοροι τιμαὶ P_3 ἀντιστοιχοῦν εἰς διάφορον ποσὸν ἀερίου. Ἤτοι μεθ᾽ ἑκάστην μέτρησιν ἀφαιρεῖται ἐκ τοῦ θερμομέτρου ποσότης ἀερίου. Χαρακτηριστικὸν τοῦ διαγράμματος εἶναι ὅτι, ἐνῷ εἰς πεπερασμένας πιέσεις ἡ μετρουμένη θερμοκρασία διαφοροποιεῖται μεταξὺ τῶν χρησιμοποιηθέντων ὡς θερμομετρικῶν συστημάτων ἀερίων, ἡ ὁριακὴ τιμὴ τῆς θερμοκρασίας διὰ $P_3 \rightarrow 0$, συμπίπτει ἀπολύτως. Ἑπομένως ἡ ἐκ προεκβολῆς ἐπὶ τοῦ ἄξονος θ ὑπολογιζομένη τιμὴ θ_i εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως καὶ τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου. Δυνάμεθα οὕτω νὰ γράψωμεν ἀντὶ τῆς ἐξισώσεως (6) τὴν ἐξίσωσιν:

$$\theta_i = 273.16 \lim_{P_3 \to 0} \left(\frac{P}{P_3} \right), \quad V = \text{σταθερὸν} \tag{2.5.7}$$

Ἡ κλῖμαξ, ἡ βασιζομένη ἐπὶ τῆς ἐξισώσεως ταύτης, ὀνομάζεται *κλῖμαξ ἰδανικοῦ ἀερίου*. Ὡς θὰ δειχθῇ κατὰ τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ δευτέρου νόμου, ἡ κλῖμαξ αὕτη συμφωνεῖ ἀπολύτως πρὸς τὴν ὑπὸ τοῦ νόμου τούτου εἰσαγομένην θερμοδυναμικὴν ἢ ἀπόλυτον κλίμακα, ἐφ᾽ ὅσον βεβαίως ὁρισθῇ εἰς ἀμφοτέρας ἡ αὐτὴ αὐθαίρετος τιμὴ τῶν 273.16 διὰ τὴν κατάστασιν τοῦ τριπλοῦ σημείου τοῦ ὕδατος. Ἡ τιμὴ τῶν 273.16 ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ τριπλοῦ σημείου τοῦ ὕδατος, μετρουμένην ὡς πρὸς κλίμακα βασιζομένην ἐπὶ δύο σταθερῶν σημείων (πάγου καὶ ἀτμῶν) καὶ ἐπιλεγεῖσαν οὕτως ὥστε νὰ μὴ μεταβληθῇ αἰσθητῶς τὸ μέγεθος τοῦ βαθμοῦ εἰς τὰς δύο κλίμακας. Ἡ θερμοδυναμικὴ θερμοκρασία σημειοῦται διὰ τοῦ T, μονὰς δὲ ταύτης, συμβολιζομένη διὰ τοῦ K, εἶναι ὁ βαθμὸς Kelvin. Ἡ θερμοκρασία εἰς τὴν κλίμακα Κελσίου, σημειουμένη διὰ τοῦ t, ὁρίζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$t = (T - 273.16)\,^{0}C \tag{2.5.8}$$

Μὲ τὴν πρόβλεψιν τῆς συμπτώσεως τῆς κλίμακος ἰδανικοῦ ἀερίου πρὸς τὴν θερμοδυναμικήν, θὰ χρησιμοποιῆται ἀπὸ τοῦδε ἡ τελευταία. Αἱ διαστάσεις τῆς θερμοκρασίας δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ὁρισθοῦν πρὶν ἢ εἰσαχθῇ ἡ συνάρτησις τῆς ἐντροπίας. Ἐπίσης τὸ ἀπόλυτον μηδὲν τῆς κλίμακος θὰ παραμείνῃ πρὸς τὸ παρὸν ἀκαθόριστον.

Ἡ ἐμπειρικὴ θερμοκρασία, ἀποτελοῦσα καθαρῶς θερμοδυναμικὴν ἰδιότητα, δὲν εἰσήχθη ὡς πρωτογενὴς ἰδιότης, ὡς π.χ. τὸ μῆκος κλπ., ἀλλὰ ὡς συνάρτησις τῶν μηχανικῶν συντεταγμένων ἑνὸς συστήματος καὶ ἑπομένως ὡς ἰδιότης δυναμένη νὰ ὁρισθῇ ἐξ ἑτέρων φυσικῶν ποσοτήτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ III

Ο ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

§ 3.1. Ἔργον

Ἡ θερμοδυναμική, ἂν καὶ ἀναφέρεται ἐπὶ συστημάτων εὑρισκομένων εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας, ἐν τούτοις, ἀναπτύσσεται ἐκ τῆς μελέτης τῆς ἀλληλεπιδράσεως μεταξὺ συστημάτων ἢ συστήματος καὶ περιβάλλοντος. Τὸ σύστημα, πρὸς τὸ παρόν, θεωρεῖται κλειστὸν καὶ ἑπομένως τὸ ὑλικὸν περιεχόμενον τούτου σταθερόν. Πρὸς τούτοις οἱαδήποτε ἀλληλεπίδρασις τοῦ συστήματος καὶ τοῦ περιβάλλοντος ἀναφέρεται ἐπὶ τοῦ συστήματος ἐν τῷ συνόλῳ του καὶ ἑπομένως περιγράφεται ἀπὸ φαινόμενα τὰ ὁποῖα λαμβάνουν χώραν εἰς τὰ περιβάλλοντα τὸ σύστημα τοιχώματα. Εἶναι ἑπομένως σαφὲς ὅτι πρὶν ἢ καθορισθῇ πλήρως ἡ ἐπιφάνεια ἡ καθορίζουσα τὴν ἔκτασιν τοῦ συστήματος, ἀλληλεπιδράσεις τούτου μετ᾽ ἄλλων συστημάτων δὲν ἔχουν ἔννοιαν. Ἀλληλεπιδράσεις μεταξὺ τμημάτων τοῦ αὐτοῦ συστήματος δὲν ἐνδιαφέρουν καὶ δὲν ἐξετάζονται.

Μία πρώτη ἀλληλεπίδρασις μεταξὺ συστημάτων, γνωστὴ ἀπὸ τὴν μηχανικήν, εἶναι ἡ ἀλληλεπίδρασις ἡ χαρακτηριζομένη ἀπὸ τὸ ἔργον τὸ ἐκτελούμενον ὑπὸ τοῦ συστήματος κατὰ μίαν συγκεκριμένην διεργασίαν τούτου. Τὸ ἔργον εἰς τὴν μηχανικὴν ὁρίζεται ὡς τὸ ἐπικαμπύλιον ὁλοκλήρωμα μιᾶς γενικευμένης δυνάμεως ἐπὶ ἑνὸς γενικευμένου δρόμου. Ἑπομένως τὸ διαφορικὸν τοῦ ἔργου dw εἶναι :

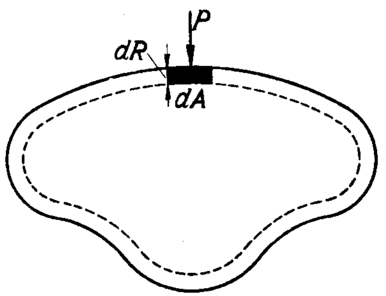
$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{R} \qquad (3.1.1)$$

ὅπου $\vec{F}$ εἶναι ἡ γενικευμένη δύναμις καὶ $d\vec{R}$ ἡ γενικευμένη διαφορικὴ μετατόπισις. Εἰς συστήματα ἰσότροπα καὶ ὁμοιογενῆ, ὡς τὰ πλέον συνήθη εἰς τὴν θερμοδυναμικήν, ἐπὶ τῶν ὁποίων ἀσκεῖται μόνον ὁμοιόμορφος κάθετος ἐπὶ τὴν ἐπιφάνειαν τούτων πίεσις P, ἡ δύναμις ἡ ἀσκουμένη ὑπὸ τοῦ περιβάλλοντος ἐπὶ στοιχείου τῆς ἐπιφανείας ἐμβαδοῦ dA εἶναι :

$$\text{δύναμις} = P(dA)\vec{n} \qquad (3.1.2)$$

ὅπου $\vec{n}$ τὸ μοναδιαῖον ἄνυσμα, κάθετον ἐπὶ τοῦ στοιχείου dA. Βάσει τῆς ἐξισώσεως (2) τὸ ἐκτελούμενον ἔργον κατὰ τὴν μετακίνησιν τοῦ στοιχείου τῆς ἐπιφανείας dA εἰς ἀπόστασιν $d\vec{R}$ ἰσοῦται πρὸς $P(dA)(\vec{n}\cdot d\vec{R})$ καὶ ἑπομένως τὸ ἔργον τὸ ἐκτελούμενον ὑπὸ τοῦ συστήματος κατὰ τὴν μετατόπισιν $d\vec{R}$ εἶναι :

$$dw = \int P(dA)(\vec{n}\cdot d\vec{R}) \qquad (3.1.3)$$



Σχ. 3.1.1. Ὑπολογισμὸς τοῦ ἔργου τοῦ ἐκτελουμένου ὑπὸ ὁμοιογενοῦς ἰσοτρόπου συστήματος, ἐὰν ἐπ' αὐτοῦ ἀσκῆται ὁμοιόμορφος πίεσις.

ὅπου τὸ ὁλοκλήρωμα λαμβάνεται ἐφ' ὅλης τῆς ἐπιφανείας τοῦ συστήματος. Ἀλλὰ ἡ ἀσκουμένη πίεσις εἶναι ὁμοιόμορφος, δηλαδὴ ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν εἰς ὅλα τὰ σημεῖα εἰς δεδομένην στιγμήν. Πρὸς τούτοις δυνάμεθα νὰ γράψωμεν $dn = \vec{n}\cdot d\vec{R}$, ὅπου dn εἶναι ἡ προβολὴ τῆς μετατοπίσεως $d\vec{R}$ ἐπὶ τοῦ ἀνύσματος $\vec{n}$. Ἑπομένως, τὸ ὁλοκλήρωμα $\int(dA)(dn)$ παριστᾶ τὸ στοιχεῖον ὄγκου dV (σχ. 1) καὶ οὕτως ἡ ἐξίσωσις (3) δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$dw = PdV \qquad (3.1.4)$$

Εἰς πολύπλοκα συστήματα περιγραφόμενα ὑπὸ παραμορφωτικῶν συντεταγμένων x_i (ἑπομένως γενικευμένων μετατοπίσεων dx_i) καὶ γενικευμένων δυνάμεων (συντελεστῶν ἔργου) X_i , ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις γενικεύεται εἰς τήν :

$$dw = \sum_i X_i\, dx_i \qquad (3.1.5)$$

Πρέπει νὰ τονισθῇ τὸ γεγονὸς ὅτι τὸ σύμβολον P, τὸ ὁποῖον ὑπεισέρχεται εἰς τὰς ἐξισώσεις (3) καὶ (4), ἀναφέρεται εἰς τὴν πίεσιν τὴν ἀσκουμένην ὑπὸ τοῦ περιβάλλοντος ἐπὶ τοῦ συστήματος, δηλαδὴ τὴν ἐξωτερικὴν πίεσιν. Θὰ ἴδωμεν κατωτέρω (§ 3.5) ὑπὸ ποίας συνθήκας δύναται ἡ ἐξωτερικὴ πίεσις νὰ ἀντικατασταθῇ ὑπὸ τῆς πιέσεως τῆς χαρακτηριστικῆς τῆς ἐν ἰσορροπίᾳ καταστάσεως τοῦ συστήματος.

Ἐν τούτοις, ὁ δοθεὶς ὁρισμὸς τοῦ ἔργου δὲν ἐπαρκεῖ νὰ περιγράψῃ ὅλας τὰς περιπτώσεις ἀλληλεπιδράσεως θερμοδυναμικῶν συστημάτων, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἀλληλεπιδράσεις ἔργου.

Ἔστω, ὡς παράδειγμα, ρευστὸν ὁμοιογενὲς περιεχόμενον εἰς δοχεῖον, τοῦ ὁποίου τὰ τοιχώματα εἶναι ἀδιαβατικὰ καὶ ἀμετακίνητα (δηλ. ἡ ἐπιφάνεια τούτων σταθερά). Τροχὸς εὑρισκόμενος ἐντὸς τοῦ δοχείου δύναται, μέσῳ ἄξονος διερχομένου διὰ τῶν τοιχωμάτων τούτου, νὰ τεθῇ εἰς περιστροφὴν διὰ καταλλήλου συζεύξεως μὲ ἐξωτερικὸν ἰδανικὸν μηχανικὸν σύστημα. Κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην διαπιστοῦται πειραματικῶς ὅτι ἔργον ἐκτελεῖται ὑπὸ τοῦ μηχανικοῦ συστήματος ἐπὶ τοῦ συστήματος, τοῦ περιεχομένου ἐντὸς τοῦ δοχείου. Τὸ ρευστόν, ὁ τροχὸς καὶ τὸ τμῆμα τοῦ ἄξονος μέχρι τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου **λαμβάνονται** ὡς ἑνιαῖον σύστημα. Ἐν τούτοις, τὸ ἔργον τὸ ἐκτελούμενον ἐπὶ τοῦ συστήματος δὲν δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ δοθέντος ὁρισμοῦ τοῦ ἔργου, δεδομένου ὅτι οὐδεμία μετατόπισις ἢ γενικώτερον παραμόρφωσις τοῦ συστήματος ἐγένετο. Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι τυχὸν ἰσχυρισμὸς ὅτι τὸ μηχανικὸν ἔργον μετετράπη πρῶτον εἰς θερμότητα, ἡ ὁποία ἐν συνεχείᾳ μετέβαλε τὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος (π.χ. δι᾿ αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας, πιέσεως κλπ.), δὲν δύναται νὰ δικαιολογηθῇ ἐπὶ φαινομενολογικῆς βάσεως. Ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον ἐκ τοῦ πειράματος διαπιστοῦται εἶναι ὅτι τὸ ἐξωτερικὸν μηχανικὸν σύστημα ἐκτελεῖ ἐπὶ τοῦ συστήματός μας ἔργον, τὸ ὁποῖον καὶ μόνον δύναται νὰ μετρηθῇ.

Ἀνάλογος εἶναι ἡ περίπτωσις, κατὰ τὴν ὁποίαν εἰς τὸ ὡς ἄνω περιγραφὲν δοχεῖον εὑρίσκεται ὁμοῦ μετὰ τοῦ ρευστοῦ καὶ μεταλλικὸν σύρμα, δυνάμενον νὰ χρησιμεύσῃ ὡς ἠλεκτρικὴ ἀντίστασις κατὰ τὴν σύνδεσιν τῶν ἄκρων τούτου πρὸς ἠλεκτρικὴν πηγήν. Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἔργον ἠλεκτρικὸν δύναται νὰ προσφερθῇ εἰς τὸ σύστημα, μὴ δυνάμενον ὅμως νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τοῦ δοθέντος ὁρισμοῦ ἔργου.

Ἐκ τῶν ὡς ἄνω παραδειγμάτων εἶναι προφανὴς ἡ ἀνάγκη διατυπώσεως ἑνὸς γενικωτέρου ὁρισμοῦ τοῦ ἔργου εἰς τὴν περιοχὴν τῆς θερμοδυναμικῆς. Ἴσως ἡ ἱκανοποιητικωτέρα γενίκευσις τοῦ ἔργου εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν ἔχει δοθῇ ὑπὸ τοῦ Gibbs (βλέπε J. W. Gibbs, The Collected Works, Yale University Press, vol. 1, p. 51, 1957), ἐπίσης G. Hatsopoulos καὶ J. Keenan, Principles of General Thermodynamics, John Wiley & Sons, p. 22, 1965, καὶ M. Zemansky, Heat and Thermodynamics, Mc Graw-Hill, Fifth Edition, p. 51, 1968). Κατὰ τὸν Gibbs τὸ τελικὸν κριτήριον ἐκτελέσεως ἔργου ἐπὶ συστήματος θὰ ἀποτελέσῃ ἐπανάληψις τῆς διεργασίας διὰ συζεύξεως τοῦ συστήματος πρὸς καθαρῶς μηχανικὸν τοιοῦτον, π.χ. πρὸς σταθμὰ εὑρισκόμενα εἰς δεδομένην στάθμην. Ἐὰν κατὰ τὴν ἐπαναληπτικὴν διεργασίαν, μὲ μοναδικὸν ἐξωτερικὸν σύστημα τὸ ὡς ἄνω μηχανικόν, διαπιστωθῇ μεταβολὴ εἰς τὴν στάθμην εἰς τὴν ὁποίαν εὑρίσκονται τὰ σταθμά, ὄχι μόνον ὑπάρχει ἀλληλεπίδρασις ἔργου, ἀλλὰ καὶ τὸ τελευταῖον μετρεῖται ἐκ τοῦ ἐξωτερικοῦ τούτου συστήματος.