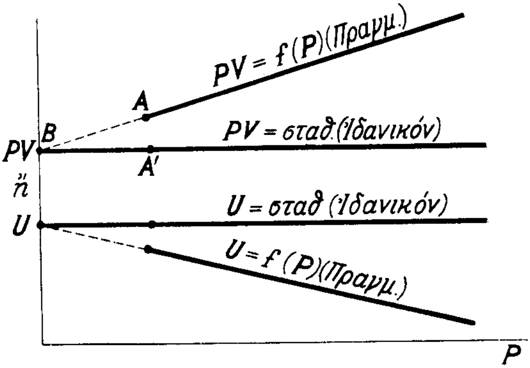
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (3.8.20)$$

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ὁ φαινομενολογικὸς ὁρισμὸς τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου βάσει τῶν ἐξισώσεων (18 - 19) δὲν εἶναι τελείως αὐθαίρετος, ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι τὸ πραγματικὸν ἀέριον ὑπὸ δεδομένας συνθήκας δύναται νὰ συνδεθῇ μὲ ὑποθετικὸν ἰδανικὸν ἀέριον ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας. Οὕτω πραγματικὸν ἀέριον εἰς κατάστασιν A (σχ. 2) συνδέεται μὲ ἰδανικὸν εἰς κατάστασιν A' διὰ τοῦ δρόμου ABA'. Ἑπομένως τὸ ἰδανικὸν ἀέριον δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς ἰδιαιτέρως χρήσιμον σύστημα ἀναφορᾶς εἰς τὴν μελέτην τῶν πραγματικῶν ἀερίων.



Σχῆμα 3.8.2. Σχηματικὴ παράστασις συγκρίσεως ἰδανικοῦ καὶ πραγματικοῦ ἀερίου. T = σταθ.

Ὁ πρῶτος νόμος διὰ τὸ ἰδανικὸν ἀέριον καὶ διὰ στατικὰς ἀπειροστὰς διεργασίας γράφεται:

$$dq = C_V\,dT + P\,dV \qquad (3.8.21)$$

ὡς τοῦτο προκύπτει ἐκ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (19), (3.7.8) καὶ (3.5.8). Ἐπίσης διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (20), (3.7.10), (3.6.11) καὶ δεδομένου ὅτι $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$, λαμβάνομεν:

$$dq = C_P\,dT - V\,dP \qquad (3.8.22)$$

Θεωρήσωμεν ἀπειροστὴν στατικὴν διεργασίαν ἰδανικοῦ ἀερίου, κατὰ τὴν ὁποίαν ἀπορροφᾶται ποσὸν θερμότητος dq. Ἐὰν ἡ μεταβολὴ χαρακτηρισθῇ ἀπὸ τὰ διαφορικὰ dT καὶ dV, τὸ dq δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (21), ἐνῷ, ἐὰν χαρακτηρισθῇ ἐκ τῶν διαφορικῶν dT καὶ dP (θεωρουμένων ὡς ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν), δίδεται ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν (22).

Ἑπομένως ἔχομεν: $dq = C_V\,dT + P\,dV = C_P\,dT - V\,dP$ ἢ

$$(C_P - C_V)dT = P\,dV + V\,dP = d(PV) = nR\,dT$$

λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (18). Ἐκ ταύτης ἔχομεν:

$$C_P - C_V = nR \qquad (3.8.23)$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις συνδέει, εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου, τὰς δύο θεμελιώδεις γραμμομοριακὰς θερμοχωρητικότητας καὶ καθιστᾷ οὕτω δυνατὸν τὸν ὑπολογισμὸν τῆς C_V ἐκ μετρήσεων τῆς C_P. Δεδομένου δὲ ὅτι τόσον ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια ὅσον καὶ ἡ ἐνθαλπία εἶναι συναρτήσεις τῆς θερμοκρασίας μόνον, αἱ C_P καὶ C_V δὲν εἶναι μερικαὶ παράγωγοι. Ἑπομένως δυνάμεθα νὰ γράψωμεν διὰ τὸ ἰδανικὸν ἀέριον:

$$C_V = \frac{dU}{dT}, \quad C_P = \frac{dH}{dT} \tag{3.8.24}$$

Ἴσως δὲν εἶναι ἄσκοπον νὰ τονισθῇ, ὅτι δὲν εἶναι ὀρθὸν νὰ ὁμιλοῦμεν περὶ ἀνεξαρτησίας τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας καὶ τῆς ἐνθαλπίας ἀπὸ τὸν ὄγκον ἢ τὴν πίεσιν, χωρὶς νὰ σημειώσωμεν τὴν συνθήκην σταθερότητος τῆς θερμοκρασίας. Τοῦτο εἶναι ἀπαραίτητον πρὸς ἀποφυγὴν ἐσφαλμένου συμπεράσματος ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς παραγώγου $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P$. Εἶναι εὔκολον νὰ δειχθῇ ὅτι ἡ παράγωγος αὕτη εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς ἐνθαλπίας.

Ἂς θεωρήσωμεν, τέλος, ἀπειροστὴν ἀδιαβατικὴν στατικὴν μεταβολὴν ἰδανικοῦ ἀερίου. Διὰ ταύτην θὰ ἰσχύσῃ $dq = 0$ καὶ βάσει τῆς (21) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$C_V\, dT + PdV = 0 \tag{3.8.25}$$

Ἀλλὰ ἐκ τῆς (18) ἔχομεν $nRdT = PdV + VdP$ καὶ ἑπομένως ἡ (25) γράφεται:

$$(C_V + nR)\frac{dV}{V} + C_V\frac{dP}{P} = \gamma\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \tag{3.8.26}$$

δεδομένου ὅτι $C_V + nR = C_P$ καί, ἐξ ὁρισμοῦ, $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$.

Δι' ὁλοκληρώσεως τῆς (26), θεωροῦντες τὸ γ σταθερόν, ἔχομεν:

$$PV^{\gamma} = \text{σταθ.} \tag{3.8.27}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη εἰς διάγραμμα P, V παριστᾷ οἰκογένειαν καμπυλῶν καλουμένων ἀδιαβατικῶν. Ἐκ πειραματικῶν μετρήσεων διαπιστοῦται ὅτι τόσον ἡ C_V ὅσον καὶ ἡ C_P διὰ χαμηλὰς πιέσεις, ὅπου ἡ καταστατικὴ ἐξίσωσις τῶν ἰδανικῶν ἀερίων ἰσχύει μὲ ἱκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν, εἶναι γενικῶς συναρτήσεις τῆς θερμοκρασίας μόνον. Εἰδικώτερον διὰ τὰ μονοατομικὰ ἀέρια (εὐγενῆ, ἀτμοὶ μετάλλων) αἱ θερμοχωρητικότητες εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς θερμοκρασίας καὶ ἰσοῦνται πρὸς $3R/2$ καὶ $5R/2$ ἀντιστοίχως.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ IV

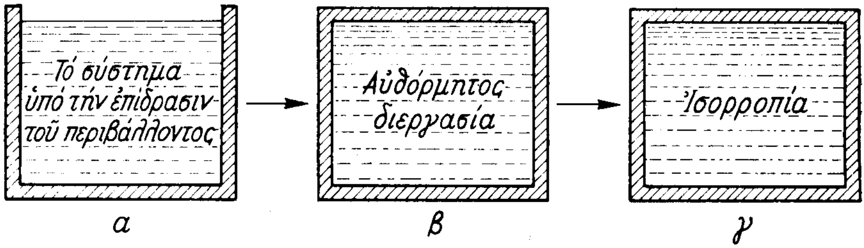
Ο ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ

§ 4.1. Εἰσαγωγή

Ὡς κατάστασις ἰσορροπίας χαρακτηρίζεται, ὡς εἴδομεν, ἡ κατάστασις εἰς τὴν ὁποίαν τόσον αἱ χρονικαὶ παράγωγοι τῶν θερμοδυναμικῶν ἰδιοτήτων ὅσον καὶ ἡ ροὴ ὕλης ἢ ἐνεργείας μηδενίζονται. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀπομεμονωμένου συστήματος ἡ δευτέρα συνθήκη δὲν ὑφίσταται.

Ὁ ὁρισμὸς οὗτος ἀπορρέει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι, ὡς πειραματικῶς διαπιστοῦται, ὑπάρχουν καταστάσεις ἐκπληροῦσαι τὰς ὡς ἄνω συνθήκας καὶ αἱ ὁποῖαι ἐχαρακτηρίσθησαν ὡς θερμοδυναμικαί. Ἡ πειραματικὴ ὅμως ἐξακρίβωσις τῶν ὡς ἄνω συνθηκῶν καὶ ἑπομένως ἡ ἀπόδειξις περὶ ὑπάρξεως ἰσορροπίας δὲν εἶναι πάντοτε δυνατή, τοὐλάχιστον εἰς τὰ χρονικὰ πλαίσια ἑνὸς πειράματος. Εἶναι ἑπομένως ἐνδιαφέρον νὰ ἐξακριβωθῇ, ἐὰν ἡ οὕτως ὁρισθεῖσα κατάστασις ἰσορροπίας εἶναι μία τυχαία κατάστασις, ἢ μία κατάστασις χαρακτηριστικὴ τῶν μεταβλητῶν τοῦ συστήματος. Εἰς τὴν τελευταίαν δὲ περίπτωσιν νὰ ἐξακριβωθῇ ἡ δυνατότης προβλέψεως τῆς καταστάσεως ἰσορροπίας συστήματος ἐκ δεδομένων ἀναφερομένων εἰς προγενεστέραν κατάστασιν τούτου.

Θεωρήσωμεν σύστημα ἀπομεμονωμένον, ὄχι ὅμως ἀναγκαίως εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας. Πρὸς τούτοις ὑποθέσωμεν ὅτι τὸ σύστημα εὑρίσκετο ἀρχικῶς ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ περιβάλλοντος καὶ ἔστω ὅτι, ὡς συνέπεια τούτου, ἐξελίσσετο ἐντὸς τοῦ συστήματος μία οἱαδήποτε διεργασία (σχ. 1 α). Εἰς δεδομένην στιγμὴν καὶ ἐνῷ ἡ ἐντὸς τοῦ συστήματος διεργασία εὑρίσκεται ἐν ἐξελίξει, τὸ σύστημα ἀπομονώνεται διὰ παρεμβολῆς μεταξὺ αὐτοῦ καὶ τοῦ περιβάλλοντος καταλλήλου πρὸς τοῦτο διαχωρίσματος. Ἡ διεργασία θὰ ἐξακολουθήσῃ ἐξελισσομένη καὶ ἄνευ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ περιβάλλοντος (σχ. 1 β). Μία τοιαύτη διεργασία, ἡ ὁποία εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ περιβάλλοντος, ὡς λαμβάνουσα χώραν εἰς ἀπομεμονωμένον σύστημα, ὀνομάζεται *αὐθόρμητος ἢ φυσικὴ διεργασία*. Μετὰ πάροδον ἱκανοῦ χρονικοῦ διαστήματος τὸ σύστημα καταλήγει εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας, ὑπὸ τὸν δοθέντα διὰ τὴν τελευταίαν ὁρισμὸν (σχ. 1 γ). Εἶναι φανερὸν ὅτι μόνον ἡ τελευταία αὕτη κατάστασις εἶναι μία θερμοδυναμικὴ κατάστασις, δυναμένη δηλαδὴ νὰ περιγραφῇ διὰ πεπερασμένου ἀριθμοῦ μεταβλητῶν. Ἐὰν εἰς κατάλληλον σύστημα συντεταγμένων, ἐπιλεγομένων μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν τῆς τελικῆς καταστάσεως, θελήσωμεν νὰ ἀπεικονίσωμεν τὴν διεργασίαν ταύτην, μόνον ἓν σημεῖον, τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν τελικὴν κατάστασιν, δυνάμεθα νὰ σημειώσωμεν ἐπὶ τοῦ διαγράμματος.

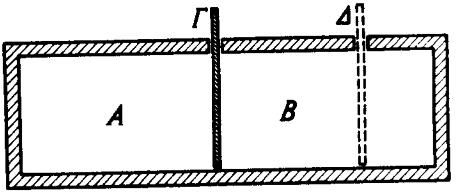


Σχῆμα 4.1.1. α) Τὸ σύστημα εὑρισκόμενον ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ περιβάλλοντος ὑφίσταται διεργασίαν. β) Τὸ σύστημα ἀπομονώνεται τοῦ περιβάλλοντος συνεχιζομένης τῆς διεργασίας αὐθορμήτως. γ) Τὸ σύστημα καταλήγει εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας.

Ἡ περιγραφὴ τῆς διεργασίας ταύτης εἶναι προφανῶς λίαν ἀτελής, δεδομένου ὅτι μόνον ἡ τελικὴ κατάστασις εἶναι κατάστασις δυναμένη νὰ περιγραφῇ διὰ τῶν τιμῶν τῶν θερμοδυναμικῶν συντεταγμένων. Οἱαδήποτε σύγκρισις τῆς τελικῆς καταστάσεως μὲ τὰς προηγηθείσας ταύτης «καταστάσεις» εἶναι πειραματικῶς ἀδύνατος. Ἐὰν ἠδύνατο νὰ ἐπαναληφθῇ ἡ διεργασία αὕτη, ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι ἡ «κατάστασις» κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς ἀπομονώσεως τοῦ συστήματος νὰ ἦτο ἡ αὐτή, θὰ ἀπεδεικνύετο ὅτι τὸ σύστημα θὰ κατέληγεν εἰς τὴν αὐτὴν τελικὴν κατάστασιν.

Εἶναι ὅμως δυνατὸν νὰ διεξαγάγωμεν μίαν αὐθόρμητον διεργασίαν, κατὰ τρόπον ὥστε ἡ περιγραφή της νὰ εἶναι πληρεστέρα. Πρὸς τοῦτο ἔστωσαν δύο ἀπομεμονωμένα συστήματα, Α καὶ Β, ἀποτελοῦντα ἓν σύνθετον σύστημα Α + Β (σχ. 2). Τὸ κοινὸν τοίχωμα Γ ἀποτελεῖ διαχώρισμα τοῦ συνθέτου συστήματος, ἀποκλεῖον οἱανδήποτε μεταξὺ τούτων ἐπίδρασιν. Ἀρχικῶς τὰ συστήματα Α καὶ Β εὑρίσκονται ἐν ἰσορροπίᾳ, εἰς τρόπον ὥστε ἡ ἀρχικὴ κατάστασις τοῦ συνθέτου συστήματος Α + Β νὰ περιγράφεται πλήρως ἐκ τοῦ συνόλου τῶν τιμῶν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῶν ἐπὶ μέρους συστημάτων Α καὶ Β.

Ἐὰν ἀφαιρέσωμεν τὸ διαχώρισμα, θὰ λάβῃ γενικῶς χώραν διεργασία ἐντὸς τοῦ συνθέτου συστήματος, ἡ ὁποία ὅμως θὰ εἶναι αὐθόρμητος, δεδομένου ὅτι ἡ ἀφαίρεσις (ἢ καὶ ἐπανατοποθέτησις) τοῦ διαχωρίσματος δὲν συνιστᾶ ἐπίδρασιν τοῦ περιβάλλοντος, τὸ δὲ σύστημα, ἐν τῷ συνόλῳ του, παραμένει πλήρως ἀπομεμονωμένον ἀπὸ τὸ περιβάλλον. Μετὰ ἱκανὸν χρόνον ἀπὸ τῆς ἀφαιρέσεως τοῦ διαχωρίσματος τὸ σύνθετον σύστημα Α+Β θὰ καταλήξῃ εἰς νέαν κατάστασιν ἰσορροπίας, ὁ ἀριθμὸς ὅμως τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, αἱ τιμαὶ τῶν ὁποίων εἶναι ἀπαραίτητοι διὰ τὸν πλήρη χαρακτηρισμὸν ταύτης, θὰ εἶναι γενικῶς μικρότερος (βλέπε περίπτωσιν θερμικῆς ἰσορροπίας § 2.2). Οὕτως εἰς τὴν αὐθόρμητον ταύτην διεργασίαν ἔχομεν δύο καταστάσεις, τὴν ἀρχικὴν καὶ τελικήν, δυναμένας νὰ περιγραφοῦν πλήρως. Αἱ ἐνδιάμεσοι «καταστάσεις» βεβαίως ἐξακολουθοῦν νὰ μὴ ἐλέγχωνται. Ἐν τούτοις θὰ ἦτο δυνατὸν νὰ πυκνώσωμεν τὰς καταστάσεις ἰσορροπίας, διὰ προσωρινῆς ἀφαιρέσεως (διὰ μικρὸν χρονικὸν διάστημα) τοῦ διαχωρίσματος καὶ ἐπανατοποθετήσεως τούτου. Μετὰ ἀπὸ ἑκάστην ἐπανατοποθέτησιν τοῦ διαχωρίσματος καὶ ἐπαρκῆ ἀναμονὴν πρὸς ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας θὰ ἠκολούθει μέτρησις τῶν τιμῶν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῶν Α καὶ Β Κατ᾽ αὐτὸν τὸν τρόπον, ἐκτὸς τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως, θὰ ἐλαμβάνοντο καὶ ἐνδιάμεσοι καταστάσεις ἰσορροπίας. Ἡ ἀπεικόνισις τῆς διεργασίας θὰ ἦτο πληρεστέρα, δεδομένου ὅτι εἰς ταύτην θὰ παρίσταντο περισσότεραι καταστάσεις ἰσορροπίας, ἅπασαι μὲ κοινὸν χαρακτηριστικὸν ὅτι ἐπετεύχθησαν ἀπὸ τὸ αὐτὸ ἀρχικὸν σύστημα καὶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας (πλήρους ἀπομονώσεως ἀπὸ τὸ περιβάλλον). Οὕτω θὰ παρείχετο ἡ δυνατότης μιᾶς συγκρίσεως μεταξὺ τούτων. Ὡς ἐνδιαφέρον συμπέρασμα ἐκ τῶν πειραμάτων τούτων προκύπτει ὅτι διὰ δεδομένην ἀρχικὴν κατάστασιν τοῦ Α+Β ἐπιτυγχάνεται πάντοτε ἡ αὐτὴ τελικὴ κατάστασις, ἀνεξαρτήτως τῶν ἐνδιαμέσων καταστάσεων διὰ τῶν ὁποίων διῆλθε τὸ σύστημα, π. χ. ἐὰν ἡ τελικὴ κατάστασις ἐλήφθη διὰ ὁριστικῆς ἀφαιρέσεως τοῦ διαφράγματος Γ, ἢ δι᾽ ἐπανειλημμένων ἀφαιρέσεων καὶ ἐπανατοποθετήσεων τούτου, ἢ ὁριστικῆς ἀφαιρέσεως τοῦ διαχωρίσματος Γ καὶ προσωρινῆς τοποθετήσεως τοῦ Δ κλπ. Ἐὰν ἡ ἀρχικὴ κατάστασις τοῦ συνθέτου συστήματος Α+Β εἶναι διάφορος, καὶ ἡ τελικὴ κατάστασις, ἡ ἐκ ταύτης προκύπτουσα, θὰ εἶναι διάφορος.



Σχῆμα 4.1.2. Σύνθετον σύστημα εἰς τὸ ὁποῖον ἡ ἀφαίρεσις τοῦ διαχωρίσματος, προσωρινῶς ἢ ὁριστικῶς, προκαλεῖ ἔναρξιν αὐθορμήτου διεργασίας ἐντὸς αὐτοῦ.

Τὸ βασικὸν συμπέρασμα εἶναι ὅτι, διὰ δεδομένον σύνθετον σύστημα καὶ δεδομένην ἀρχικὴν κατάστασιν τούτου προκύπτει ἡ αὐτὴ πάντοτε τελικὴ κατάστασις, μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν ἑνὸς ἢ καὶ περισσοτέρων ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων προϋπαρχόντων εἰς τὸ σύστημα. Ὅλαι αἱ ἐνδιάμεσοι καταστάσεις, αἱ ἐπιτυγχανόμεναι διὰ τῶν διαχωρισμάτων κατὰ τὸν ἐκτεθέντα τρόπον, ἀποτελοῦν δυνατὰς καταστάσεις τοῦ συστήματος, ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι θὰ ἦτο δυνατὸν νὰ ἐπιτευχθοῦν καὶ ἄνευ τῶν διαχωρισμάτων, ἐὰν δὲν εὑρίσκοντο εἰς ἀντίφασιν πρὸς φυσικὸν νόμον μὴ εἰσέτι γνωστόν. Ἐκ τῆς μέχρι τοῦδε θεωρίας τῆς θερμοδυναμικῆς (μηδενικοῦ καὶ πρώτου νόμου) ἡ ὕπαρξις τῶν καταστάσεων τούτων δὲν ἀπαγορεύεται. Οὕτως ὅλαι αἱ ὡς ἄνω δυναταὶ καταστάσεις εἶναι ἰσοενεργειακαί, ἔχουν τὰς αὐτὰς τιμὰς παραμορφωτικῶν συντεταγμένων καὶ εὑρίσκονται ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τοὺς νόμους τῆς χημείας (διατήρησις τῆς ὕλης, διατήρησις τῶν μορίων ἀπουσίᾳ χημικῆς ἀντιδράσεως, διατήρησις τῶν ἀτόμων εἰς περίπτωσιν χημικῆς ἀντιδράσεως), ἄρα εἶναι ἐπιτρεπόμεναι καταστάσεις. Δὲν εἶναι ὅμως φυσικαί, ὡς μὴ πραγματοποιούμεναι χωρὶς τὴν παρουσίαν διαχωρισμάτων.

Ἐκ τῶν λεχθέντων εἰς τὴν παράγραφον ταύτην διαφαίνεται ὅτι ἡ τελικὴ κατάστασις, εἰς τὴν ὁποίαν ὁδηγεῖται σύνθετον ἀπομεμονωμένον σύστημα μετὰ τὴν ἔναρξιν αὐθορμήτου διεργασίας, προκαλουμένης διὰ τῆς ἀφαιρέσεως ἐσωτερικοῦ διαφράγματος (ἑνὸς ἢ περισσοτέρων), καθορίζεται ἐκ τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος Ἡ ἰδιότης ἢ συνάρτησις ἐκείνη, ἡ ὁποία εἶναι συνυφασμένη μὲ τὸ σύστημα καὶ ἡ ὁποία θὰ ἦτο δυνατὸν νὰ διακρίνῃ τὴν τελικὴν κατάστασιν ἰσορροπίας μεταξὺ τῆς ἀρχικῆς καὶ ὅλων τῶν ἐνδιαμέσων δυνατῶν, δὲν εἶναι γνωστή, οὔτε δύναται νὰ προκύψῃ ἐκ τῶν μέχρι τοῦδε λεχθέντων. Ἡ εἰσαγωγὴ τῆς συναρτήσεως ταύτης ἀποτελεῖ τὸ ἀντικείμενον ἑνὸς νέου νόμου, τοῦ *δευτέρου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς*.

Ὁ νόμος οὗτος, ὡς καὶ οἱ δύο προηγούμενοι, θὰ εἰσαχθῇ ἐπὶ φαινομενολογικῆς βάσεως, δηλαδὴ θὰ δοθῇ ὡς γενίκευσις ἐκ παρατηρήσεων ἐπὶ τῆς συμπεριφορᾶς περιωρισμένης κατηγορίας συστημάτων. Ἀπόδειξιν τοῦ νόμου θὰ ἀποτελέσῃ ἡ ὀρθὴ ἑρμηνεία φαινομένων τὰ ὁποῖα ἐλέγχονται ὑπ' αὐτοῦ.

Ἡ κλασσικὴ φυσικὴ διατύπωσις τοῦ δευτέρου νόμου ἔχει ὡς ἀφετηρίαν τὰς περιφήμους ἐργασίας τοῦ Carnot (1823). Ἐκ τῶν ἐργασιῶν τοῦ Carnot μεταγενεστέρως οἱ Kelvin καὶ Clausius διετύπωσαν δύο ἰσοδυνάμους ὡς θὰ ἴδωμεν, ἀρχάς, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μὲν πρώτη εἶναι γνωστὴ ὡς ἀρχὴ τοῦ Kelvin (γνωστὴ ἐπίσης καὶ ὡς ἀρχὴ τῶν Kelvin - Planck), ἡ δὲ δευτέρα ὡς ἀρχὴ Clausius. Λόγῳ τῆς πλήρους ἰσοδυναμίας τῶν δύο ἀρχῶν θὰ ἀναφέρωνται ἀπὸ κοινοῦ καὶ ὡς ἀρχὴ Carnot - Kelvin - Clausius (C.K.C).

Μεταγενεστέρως (1909), ὁ Καραθεοδωρῆς προέβη εἰς ἀνεξάρτητον διατύπωσιν τοῦ δευτέρου νόμου. Ἡ διατύπωσις αὕτη εἶναι γνωστὴ ὡς ἀρχὴ Καραθεοδωρῆ. Λόγῳ τῆς ἰδιαζούσης σημασίας τοῦ δευτέρου νόμου, ἀλλὰ καὶ τῶν δυσκολιῶν αἱ ὁποῖαι εἶναι συνυφασμέναι μὲ τὴν κατανόησιν τούτου, δὲν θὰ θεωρηθῇ ὡς ἄσκοπος πλεονασμὸς ἡ ἀνάπτυξις τοῦ νόμου τούτου α) κατὰ Carnot - Kelvin - Clausius καὶ β) κατὰ Καραθεοδωρῆ. Εἰς ἑκάστην περίπτωσιν ἡ ἀνάπτυξις θὰ εἶναι πλήρης καὶ τελείως ἀνεξάρτητος τῆς ἑτέρας, εἰς τρόπον ὥστε νὰ δύναται ὁ ἀναγνώστης νὰ παραλείψῃ τὴν μίαν, ἀναλόγως τῆς προτιμήσεώς του.

§ 4.2. 'Αρχὴ Carnot - Kelvin - Clausius

Συμφώνως πρὸς τὸν πρῶτον νόμον τῆς θερμοδυναμικῆς, ἔργον δύναται νὰ μετατραπῇ εἰς θερμότητα α) διὰ κυκλικῶν διεργασιῶν καὶ β) διὰ συστήματος τηρουμένου εἰς στάσιμον κατάστασιν. Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια παραμένει σταθερὰ ($\Delta U = 0$) καὶ ἑπομένως ἰσχύει (ἐξίσωσις 3.4.2):

$$w = q, \qquad \Delta U = 0 \tag{4.2.1}$$

Ἡ μετατροπὴ ἔργου εἰς θερμότητα διὰ κυκλικῆς διεργασίας συστήματος, ἢ μέσῳ τριβῶν ἢ ἠλεκτρικῶν ἀντιστάσεων δὲν ἀποτελεῖ πρόβλημα. Ἡ ἀντίστροφος διεργασία, ἡ μετατροπὴ δηλαδὴ θερμότητος εἰς ἔργον διὰ κυκλικῆς διεργασίας συστήματος, εἶναι δυνατὴ ὑπὸ ὡρισμένους ὅμως περιορισμούς. Οἱ περιορισμοὶ οὗτοι καθίστανται ἰδιαιτέρως ἐμφανεῖς ἀπὸ τὸ ἀκόλουθον πείραμα, τὰ συμπεράσματα τοῦ ὁποίου δύνανται νὰ ἀποτελέσουν βάσιν γενικεύσεως.

Ὑποθέσωμεν ὅτι διαθέτομεν ἀποθήκην θερμότητος, σύστημα ἀποτελούμενον ἐκ δεδομένης μάζης ἰδανικοῦ ἀερίου εὑρισκομένου εἰς κύλινδρον ἐκ διαθερμικῶν τοιχωμάτων καὶ ἐφωδιασμένον μὲ ἔμβολον, καὶ τέλος μηχανικὸν σύστημα χρησιμεῦον ὡς πηγὴ ἔργου (π.χ. σταθμὰ εὑρισκόμενα εἰς δεδομένην θέσιν εἰς τὸ πεδίον βαρύτητος). Φέρομεν τὸ σύστημα ἰδανικοῦ ἀερίου εἰς θερμικὴν ἐπαφὴν μὲ τὴν ἀποθήκην θερμότητος καὶ καθορίζομεν μίαν ἀρχικὴν κατάστασιν τούτου. Ὑποβάλλομεν ἀκολούθως τὸ σύστημα εἰς ἐκτόνωσιν μέχρι δεδομένης τελικῆς καταστάσεως. Κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν ταύτην ἔστω ὅτι παρήχθη ἐπὶ τοῦ μηχανικοῦ συστήματος ἔργον w, μετρηθὲν ἐκ τῆς μετατοπίσεως τῶν σταθμῶν. Δεδομένου ὅτι ἡ ἀρχικὴ καὶ τελικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος εἶναι ἰσόθερμοι, ἑπομένως καὶ ἰσοενεργειακαὶ (ἐξίσωσις 3.8.19), ἔχομεν, βάσει τῆς (1), μετατροπὴν εἰς ἔργον w ποσοῦ θερμότητος q, ἀφαιρεθέντος ἐκ τῆς ἀποθήκης θερμότητος. Ἂς ἐπαναφέρωμεν διὰ συμπιέσεως τὸ σύστημα εἰς τὴν ἀρχικήν του κατάστασιν, ὑποχρεοῦντες οὕτω τοῦτο νὰ διαγράψῃ κυκλικὴν διεργασίαν. Θὰ διαπιστωθῇ ὅτι, ἐὰν τόσον ἡ ἐκτόνωσις ὅσον καὶ ἡ συμπίεσις ἔλαβον χώραν στατικῶς (ἀντιστρεπτῶς), μετὰ τὸ πέρας τῆς κυκλικῆς διεργασίας ἰσχύει: $w = q = 0$.

Τοῦτο εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου δύναται νὰ προκύψῃ καὶ δι' ὑπολογισμοῦ ἐκ τῶν ἐξισώσεων $dw = PdV$ καὶ $PV = nR\theta$ (θ εἰς τὴν κλίμακα ἰδανικοῦ ἀερίου).

Ἐὰν ἡ μία, ἢ ἀμφότεραι, ἐκ τῶν δύο διεργασιῶν ἐγένετο μὴ ἀντιστρεπτῶς, θὰ διαπιστωθῇ ὅτι κατὰ τὴν κυκλικὴν ταύτην διεργασίαν θὰ ἐκτελεσθῇ ὑπὸ τοῦ μηχανικοῦ συστήματος ἔργον, ἡ ἀπόλυτος τιμὴ τοῦ ὁποίου θὰ εἶναι τόσον μεγαλυτέρα, ὅσον αἱ συνθῆκαι διεξαγωγῆς τῆς κυκλικῆς διεργασίας ἀφίστανται περισσότερον τῶν συνθηκῶν ἀντιστρεπτότητος. Μὲ ἄλλας λέξεις κατὰ μίαν μὴ ἀντιστρεπτὴν κυκλικὴν διεργασίαν, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ ὑφιστάμενον ταύτην σύστημα εὑρίσκεται πάντοτε ἐν θερμικῇ ἐπαφῇ πρὸς μίαν ἀποθήκην θερμότητος, ἔργον πάντοτε ἐκτελεῖται ἐπὶ τοῦ συστήματος, ἀποδιδομένου ἰσοδυνάμου ποσοῦ θερμότητος εἰς τὴν ἀποθήκην.

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ πειράματος τούτου, ὡς καὶ ἀναλόγων ἀναφερομένων εἰς πολυπλοκώτερα συστήματα, δύναται νὰ διατυπωθῇ ὡς γενίκευσις ἡ ἀκόλουθος ἀρχὴ Kelvin.

Ἀρχὴ Kelvin. ***Δὲν εἶναι δυνατὴ κυκλικὴ διεργασία συστήματος, μὲ μοναδικὸν ἀποτέλεσμα τὴν ἀφαίρεσιν θερμότητος ἔκ τινος σώματος καὶ τὴν μετατροπὴν ταύτης εἰς ἰσοδύναμον ποσὸν ἔργου.***

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ ἀρχὴ αὕτη δὲν ἀπαγορεύει τὴν μετατροπὴν θερμότητος, ἀφαιρεθείσης ἔκ τινος σώματος, εἰς ἔργον, ἐφ᾿ ὅσον αὕτη ἀντισταθμίζεται διὰ παραμενούσης μεταβολῆς εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος (π. χ. μεταβολὴ εἰς τὸν ὄγκον εἰς τὸ περιγραφὲν πείραμα, εἰς τὴν συγκέντρωσιν εἰς ἄλλα συστήματα κλπ.). Ἐπίσης δὲν ἀπαγορεύει τὴν μετατροπὴν θερμότητος εἰς ἔργον διὰ κυκλικῆς διεργασίας τοῦ συστήματος, ἐφ᾿ ὅσον αὕτη ἀντισταθμίζεται διὰ προσθήκης μέρους τῆς ἀφαιρεθείσης ἐκ τοῦ σώματος θερμότητος εἰς ἕτερον σῶμα χαμηλοτέρας θερμοκρασίας καὶ ἑπομένως μετατροπῆς εἰς ἔργον τῆς διαφορᾶς $(q_1 - q_2)$.

Ἄς ἐξετάσωμεν μίαν ἄλλην περίπτωσιν κυκλικῶν διεργασιῶν. Θεωρήσωμεν πάλιν τὸ αὐτὸ σύστημα ἰδανικοῦ ἀερίου καὶ δύο ἀποθήκας θερμότητος θερμοκρασίας θ_1 καὶ θ_2 ἀντιστοίχως, ἔστω δὲ $\theta_1 > \theta_2$ (εἰς τὸ κεφάλαιον τοῦτο ἡ μέτρησις τῆς θερμοκρασίας γίνεται ἐπὶ ἐμπειρικῆς βάσεως, δεδομένου ὅτι ἡ θερμοδυναμικὴ κλῖμαξ δὲν ἔχει εἰσέτι εἰσαχθῇ, πρόκειται δὲ νὰ εἰσαχθῇ διὰ τοῦ δευτέρου νόμου). Ἄς ἐπιχειρήσωμεν διὰ κυκλικῆς διεργασίας τοῦ συστήματος νὰ ἀφαιρέσωμεν θερμότητα ἐκ τῆς ἀποθήκης θερμοκρασίας θ_2 καὶ νὰ προσθέσωμεν ταύτην εἰς τὴν ἀποθήκην ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας θ_1. Τοῦτο δύναται νὰ ἐπιχειρηθῇ κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον. Τὸ σύστημα φέρεται εἰς θερμικὴν ἐπαφὴν μὲ τὴν ἀποθήκην θερμότητος θερμοκρασίας θ_2. Ἀκολουθεῖ ἰσόθερμος ἐκτόνωσις καὶ ἑπομένως ἀφαίρεσις ποσοῦ θερμότητος ἐκ τῆς ἀποθήκης. Ἐν συνεχείᾳ τὰ τοιχώματα τοῦ συστήματος ἀντικαθίστανται διὰ ἀδιαβατικῶν καὶ ἀκολουθεῖ συμπίεσις μέχρι τῆς θερμοκρασίας θ_1. Τὸ σύστημα φέρεται ἐν συνεχείᾳ εἰς θερμικὴν ἐπαφὴν μὲ τὴν ἀποθήκην θερμοκρασίας θ_1, ἀντικαθίστανται τὰ τοιχώματα διὰ διαθερμικῶν καὶ ἀκολουθεῖ ἰσόθερμος συμπίεσις μὲ ἀποτέλεσμα τὴν προσθήκην θερμότητος εἰς τὴν ἀποθήκην ταύτην. Ἀκολούθως τὸ σύστημα δι᾿ ἀναλόγων, ἀλλ᾿ ἀντιστρόφων, διεργασιῶν ἐπαναφέρεται εἰς τὴν ἀρχικήν του κατάστασιν συμπληρουμένης οὕτω μιᾶς κυκλικῆς διεργασίας.

Ἐὰν ἡ κυκλικὴ ὡς ἄνω διεργασία διεξαχθῇ ἀντιστρεπτῶς, τὸ πείραμα (ὡς καὶ ἁπλὸς ὑπολογισμὸς) ἀποδεικνύει ὅτι θὰ ἀφαιρεθῇ θερμότης ἀπὸ τὴν ἀποθήκην θερμότητος θερμοκρασίας θ_2 καὶ θὰ προστεθῇ θερμότης εἰς τὴν ἀποθήκην θερμότητος θερμοκρασίας θ_1, ἀλλὰ συγχρόνως ἔργον θὰ ἐκτελεσθῇ ἐπὶ τοῦ συστήματος τὸ ὁποῖον θὰ ἀποδοθῇ τελικῶς, ὡς θερμότης, εἰς τὴν ἀποθήκην θερμότητος θερμοκρασίας θ_1.

Ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ ἀποδώσωμεν τὸ ἔργον τοῦτο εἰς τὸ ἐξωτερικὸν μηχανικὸν σύστημα, θὰ διαπιστώσωμεν ὅτι τοῦτο εἶναι διὰ κυκλικῆς διεργασίας τότε μόνον δυνατόν, ἐὰν τὸ σύστημα ὑποβληθῇ εἰς ἀντίστροφον κυκλικὴν ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν, μὲ σύγχρονον ἀποτέλεσμα αἱ ἀποθῆκαι θερμότητος νὰ ἐπανέλθουν εἰς τὴν ἀρχικήν των κατάστασιν. Ὑπὸ μὴ ἀντιστρεπτὰς συνθήκας ἡ μεταφορὰ θερμότητος θὰ ἐπιτευχθῇ μόνον δαπάναις ἔργου καὶ μάλιστα μεγαλυτέρου τοῦ ἀπαιτηθέντος εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἀντιστρεπτῆς διεργασίας. Προσπάθεια ἀποδόσεως τοῦ ἔργου εἰς τὸ ἐξωτερικὸν μηχανικὸν σύστημα θὰ ὁδηγήσῃ, εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, εἰς ἀφαίρεσιν θερμότητος ἐκ τῆς ἀποθήκης θ_1 καὶ μεταφορὰν ταύτης εἰς τὴν ἀποθήκην θ_2.

Ὡς γενίκευσις ἐκ τῶν ὡς ἄνω ἀποτελεσμάτων, ὡς καὶ ἐξ ἀναλόγων ἐπὶ πολυπλοκωτέρων συστημάτων, προκύπτει ἡ ἀκόλουθος ἀρχὴ τοῦ Clausius.

Ἀρχὴ Clausius. *Δὲν εἶναι δυνατὴ κυκλικὴ διεργασία μὲ μοναδικὸν ἀποτέλεσμα τὴν μεταφορὰν θερμότητος ἐκ ψυχροτέρου εἰς θερμότερον σῶμα.*

Καὶ ἐνταῦθα ἰσχύουν αἱ γενόμεναι εἰς τὴν περίπτωσιν μετατροπῆς θερμότητος εἰς ἔργον παρατηρήσεις. Δηλαδὴ ὑφίσταται δυνατότης μεταφορᾶς θερμότητος ἐκ ψυχροτέρου εἰς θερμότερον σῶμα, ἀλλὰ ἢ μὲ ἀντιστάθμισιν τὴν μεταβολὴν τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, εἰς μὴ κυκλικὰς διεργασίας, ἢ μὲ ἀντιστάθμισιν τὴν δαπάνην ἔργου.

Οὕτω δυνάμεθα νὰ γράψωμεν τὰς δύο ὡς ἄνω ἀρχὰς ὑπὸ τὰς ἀκολούθους ἰσοδυνάμους διατυπώσεις:

Εἶναι ἀδύνατος ἡ ἀφαίρεσις θερμότητος ἔκ τινος σώματος εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν καὶ ἡ μετατροπὴ ταύτης εἰς ἔργον, χωρὶς τὴν ἀπόδοσιν ἑνὸς θετικοῦ ποσοῦ θερμότητος εἰς σῶμα χαμηλοτέρας θερμοκρασίας ἢ ἄλλην ἀντισταθμισιικὴν μεταβολὴν εἰς τὰ χρησιμοποιηθέντα συστήματα.

Εἶναι ἀδύνατος ἡ μεταφορὰ θερμότητος ἐκ ψυχροτέρου εἰς θερμότερον σῶμα χωρὶς δαπάνην ἔργου, ἢ ἄλλην ἀντισταθμιστικὴν μεταβολὴν εἰς τὰ χρησιμοποιηθέντα συστήματα.

Αἱ ἀρχαὶ Kelvin καὶ Clausius εἶναι ἰσοδύναμοι, δεδομένου ὅτι εἶναι δυνατὸν νὰ δειχθῇ ὅτι ἢ ἀμφότεραι εἶναι συγχρόνως ἀληθεῖς, ἢ ἀμφότεραι εἶναι συγχρόνως ψευδεῖς. Πρὸς τοῦτο, ἂς ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ ἀρχὴ Clausius εἶναι ψευδής. Ἑπομένως ἔχομεν εἰς τὴν διάθεσίν μας σύστημα δυνάμενον νὰ μεταφέρῃ θερμότητα ἀπὸ ψυχρότερον (θ_2) εἰς θερμότερον σῶμα (θ_1) διὰ κυκλικῆς διεργασίας Δ (χωρὶς νὰ σημειωθῇ ἄλλη μεταβολή). Ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ ἀρχὴ Kelvin εἶναι ἐν τούτοις ἀληθής. Ἑπομένως διὰ μιᾶς κυκλικῆς διεργασίας Δ' ἀφαιροῦμεν θερμότητα ἐκ τοῦ σώματος θερμοκρασίας θ_1, μέρος τῆς ὁποίας μετατρέπεται εἰς ἔργον καὶ τὸ ὑπόλοιπον μεταφέρομεν εἰς τὸ σῶμα θερμοκρασίας θ_2. Ἐν συνεχείᾳ χρησιμοποιοῦμεν τὴν κυκλικὴν διεργασίαν Δ καὶ ἀφαιροῦμεν τὸ εἰς τὸ σῶμα θερμοκρασίας θ_2 προστεθὲν ποσὸν θερμότητος καὶ μεταφέρομεν τοῦτο εἰς τὸ σῶμα θερμοκρασίας θ_1. Ἡ διεργασία Δ εἶναι δυνατή, ἐφ' ὅσον ἡ ἀρχὴ Clausius ὑπετέθη ψευδής. Αἱ δύο κυκλικαὶ διεργασίαι Δ καὶ Δ' ἀποτελοῦν σύνθετον κυκλικὴν διεργασίαν ἀντιβαίνουσαν εἰς τὴν ἀρχὴν Kelvin, δεδομένου ὅτι ἔχουν ὡς μοναδικὸν ἀποτέλεσμα ἀφαίρεσιν θερμότητος ἔκ τινος σώματος καὶ πλήρη μετατροπὴν ταύτης εἰς ἔργον. Ἑπομένως ἀποδεικνύεται ὅτι, ἐὰν ἡ ἀρχὴ Clausius εἶναι ψευδὴς καὶ ἡ ἀρχὴ Kelvin εἶναι ψευδής. Ἀλλὰ ἐὰν A.C (ἀρχὴ Clausius) ψευδής, συνεπάγεται A.K (ἀρχὴ Kelvin) ψευδής, τότε A.K $\rightarrow$ A.C. Κατ' ἀνάλογον τρόπον εἶναι δυνατὸν νὰ δειχθῇ ὅτι, ἐὰν ἡ ἀρχὴ Kelvin εἶναι ψευδής, εἶναι ψευδὴς καὶ ἡ ἀρχὴ Clausius. Ἑπομένως A.C $\rightarrow$ A.K καὶ τελικῶς ἔχομεν A.C $\rightleftarrows$ A.K. Οὕτως ἐδείχθη ἡ ἰσοδυναμία μεταξὺ τῶν δύο ἀρχῶν. Ἑκάστη τῶν ἰσοδυνάμων ὡς ἄνω ἀρχῶν ἀποτελεῖ τὴν φυσικὴν ἔκφρασιν τοῦ *δευτέρου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς*.

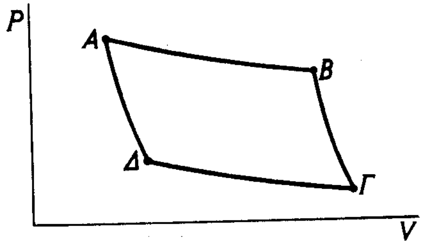
Κύκλος Carnot. Θεωρήσωμεν σύστημα περιγραφόμενον ἀπὸ δύο μεταβλητὰς P, V καὶ ὑποθέσωμεν ὅτι διαθέτομεν δύο ἀποθήκας θερμότητος θερμοκρασιῶν θ_1 καὶ θ_2, ($\theta_1 > \theta_2$). Τὸ σύστημα εὑρισκόμενον ἀρχικῶς εἰς κατάστασιν A θερμοκρασίας θ_1, πιέσεως P_A καὶ ὄγκου V_A φέρεται εἰς θερμικὴν ἐπαφὴν μὲ τὴν ἀποθήκην θερμότητος θ_1 καὶ ἐκ τῆς καταστάσεως ταύτης ἐκτονοῦται ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστρεπτῶς μέχρι τῆς καταστάσεως B (P_B, V_B). Κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην ἀπορροφᾷ ποσὸν θερμότητος q_1 καὶ παράγει συγχρόνως ὡρισμένον ποσὸν ἔργου. Ἀκολούθως τὸ σύστημα μονώνεται θερμικῶς καὶ ὑφίσταται ἀδιαβατικὴν ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν μέχρι τῆς καταστάσεως Γ, ὅπου ἡ θερμοκρασία εἶναι θ_2, ἡ δὲ πίεσις P_Γ καὶ ὁ ὄγκος V_Γ. Ἐν συνεχείᾳ τὸ σύστημα φέρεται εἰς θερμικὴν ἐπαφὴν μὲ τὴν ἀποθήκην θερμοκρασίας θ_2 καὶ συμπιέζεται ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστρεπτῶς μέχρι καταστάσεως Δ (P_Δ, V_Δ), τοιαύτης ὥστε νὰ δύναται νὰ ἐπιστρέψῃ εἰς τὴν ἀρχικὴν A δι' ἀδιαβατικῆς ἀντιστρεπτῆς συμπιέσεως. Κατὰ τὴν ἰσόθερμον ταύτην διεργασίαν τὸ σύστημα ἀποδίδει εἰς τὴν ἀποθήκην θερμότητος ποσὸν θερμότητος q_2. Τέλος τὸ σύστημα μονώνεται θερμικῶς καὶ δι' ἀδιαβατικῆς ἀντιστρεπτῆς συμπιέσεως ἐπαναφέρεται εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν A. Ὁ κύκλος οὗτος, γνωστὸς ὡς κύκλος Carnot, παρίσταται διαγραμματικῶς εἰς τὸ σχῆμα (1).

Δεδομένου ὅτι ὁ κύκλος οὗτος διεξήχθη ἀντιστρεπτῶς, τὸ ἔργον w δύναται νὰ ὑπολογισθῇ δι' ὁλοκληρώσεως, κατὰ μῆκος τῶν ἀντιστοίχων δρόμων, τῆς ἐξισώσεως $dw = PdV$, ἰσοῦται δὲ προφανῶς πρὸς τὸ ἐμβαδὸν τῆς κλειστῆς ἐπιφανείας ΑΒΓΔΑ.

Ἐκ τοῦ πρώτου νόμου, δεδομένου ὅτι εἰς κυκλικὴν διεργασίαν $\Delta U = 0$, ἔχομεν:

$$w = q_1 - q_2 \qquad (4.2.2)$$

θεωροῦντες ἀπολύτους τιμὰς τῶν ποσῶν θερμότητος.



Σχῆμα 4.2.1. Κύκλος Carnot εἰς διάγραμμα P, V.

Ἡ ἀπόδοσις τοῦ συστήματος η, ὁρίζεται ὡς ὁ λόγος τοῦ παραγομένου ὑπὸ τοῦ συστήματος ἔργου διὰ τῆς ἀπορροφηθείσης θερμότητος, ἤτοι:

$$\eta = \frac{w}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1} \qquad (4.2.3)$$

Ἡ ἀπόδοσις τοῦ κύκλου (καὶ ἑπομένως ὁ λόγος $\frac{q_1}{q_2}$) δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μέγεθος τοῦ συστήματος, καθ' ὅσον συνδυασμὸς περισσοτέρων ὁμοίων κύκλων ὁδηγεῖ εἰς αὔξησιν τῶν ποσοτήτων w, q_1 καὶ q_2 κατὰ τὴν αὐτὴν ἀναλογίαν καὶ ἑπομένως ἀφίνει ἀμετάβλητον τὴν ἀπόδοσιν.

Θὰ δείξωμεν τῇ βοηθείᾳ τοῦ δευτέρου νόμου, δηλαδὴ τῆς ἀρχῆς Kelvin ἢ τῆς ἀρχῆς Clausius, τὰς ἀκολούθους προτάσεις.

α) Ἡ ἀπόδοσις τοῦ κύκλου Carnot ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῶν θερμοκρασιῶν θ_1 καὶ θ_2.

Δεδομένου ὅτι ὁ κύκλος Carnot εἶναι ἐξ ὁρισμοῦ ἀντιστρεπτὸς κύκλος, ἐὰν σύστημα ὑποβληθῇ εἰς κυκλικὴν διεργασίαν κατὰ Carnot καὶ κατὰ μίαν φορὰν ἀπορροφήσῃ θερμότητα q_1, παραγάγῃ ἔργον w καὶ ἀποδώσῃ εἰς τὸ σῶμα τῆς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας θ_2 ποσὸν θερμότητος q_2, ἡ κατ' ἀντίστροφον φορὰν κυκλικὴ διεργασία ὁδηγεῖ εἰς ἀπορρόφησιν ποσοῦ θερμότητος q_2 ἐκ τῆς ἀποθήκης θ_2, ὑπὸ ἐκτέλεσιν ἔργου w ἐπὶ τοῦ συστήματος καὶ ἀπόδοσιν ποσοῦ θερμότητος q_1 εἰς τὴν ἀποθήκην θ_1.

Θεωρήσωμεν κυκλικὰς κατὰ Carnot διεργασίας δύο ἀνεξαρτήτων συστημάτων μεταξὺ τῶν αὐτῶν ἀποθηκῶν θερμότητος. Ὑποθέσωμεν ὅτι τὸ μέγεθος τῶν συστημάτων ἔχει ἐπιλεγῇ κατὰ τρόπον ὥστε $w = w'$ (γράμματα τονούμενα ἀναφέρονται εἰς τὸ δεύτερον σύστημα). Ἡ τελευταία συνθήκη δὲν δύναται νὰ ἔχῃ ἐπιπτώσεις ἐπὶ τῆς ἀποδόσεως, δεδομένου ὅτι, ὡς ἐδείχθη ἀνωτέρω, ἡ ἀπόδοσις δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μέγεθος τοῦ συστήματος

Ἔστω ὅτι τὰ δύο συστήματα ὑποβάλλονται εἰς κυκλικὴν κατὰ Carnot διεργασίαν μεταξὺ τῶν αὐτῶν ὡς ἄνω ἀποθηκῶν. Ἔστω πρὸς τούτοις ὅτι ἡ διεργασία τοῦ ἑνὸς εἶναι ἀντίστροφος τῆς διεργασίας τοῦ ἄλλου.

Ὑποθέσωμεν ὅτι $q_1 \neq q_1'$, (ἀπόλυτοι τιμαὶ) καὶ ἔστω $q_1 > q_1'$. Δεδομένου ὅτι ἐξ ὑποθέσεως $w = w'$, τό σύνθετον σύστημα ἀποδίδει εἰς τὴν ἀποθήκην θερμότητος (θ_1) ποσὸν $q_1 - q_1' > 0$ καὶ λαμβάνει ἐκ τῆς ἀποθήκης θερμότητος (θ_2) ποσὸν $q_2 - q_2' = q_1 - q_1' > 0$, χωρὶς δαπάνην ἔργου· Ἀλλὰ τοῦτο ἀντιβαίνει πρὸς τὸν δεύτερον νόμον (ἀρχὴν Clausius) καὶ ἑπομένως ἡ ἀνισότης $q_1 > q_1'$ εἶναι ἀδύνατος. Ὑποθέσωμεν ἐν συνεχείᾳ ὅτι $q_1' > q_1$ καὶ ἑπομένως ποσὸν θερμότητος $q_1' - q_1$ ἀπερροφήθη ἐκ τῆς ἀποθήκης θ_1 καὶ $q_2' - q_2 = q_1' - q_1 > 0$ ἀπεδόθη εἰς τὴν ἀποθήκην χαμηλοτέρας θερμοκρασίας θ_2 χωρὶς ἀπόδοσιν ἔργου ($w = w'$). Τοῦτο ἐκ πρώτης ὄψεως φαίνεται λογικόν, διότι ὑποδηλοῖ ροὴν θερμότητος ἐκ σώματος ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας εἰς σῶμα χαμηλοτέρας. Ἐν τούτοις μία τοιαύτη μεταφορὰ διὰ κυκλικῆς ἀντιστρεπτῆς διεργασίας εἶναι ἀδύνατος, δεδομένου ὅτι λόγῳ τῆς ἀντιστρεπτότητος ἀμφοτέρων τῶν διεργασιῶν, διεξαγωγὴ τῶν διεργασιῶν τούτων κατ᾽ ἀντίστροφον φορὰν θὰ ὡδήγει εἰς τὸ ἤδη ἀποκλεισθὲν συμπέρασμα ὅτι $q_1 - q_1' > 0$.

Ἑπομένως ὡς μοναδικὴ παραμένουσα δυνατότης εἶναι ἡ ἐκφραζομένη διὰ τῶν ἰσοτήτων:

$$q_1 = q_1' \quad \text{καὶ} \quad q_2 = q_2' \tag{4.2.4}$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (4) λαμβάνομεν:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{q_1'}{q_2'} \quad \text{ἀνεξαρτήτως τῆς φύσεως τῶν συστημάτων} \tag{4.2.5}$$

(Τὸ γεγονὸς ὅτι ἡ ἐξίσωσις (5) ἐδείχθη διὰ τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ μέγεθος τῶν συστημάτων ἐπελέγη εἰς τρόπον ὥστε νὰ ἰσχύῃ $w = w'$, δὲν μειώνει τὴν γενικότητα τοῦ ἀποτελέσματος, διότι ἐφ᾽ ὅσον αὕτη ἐδείχθη διὰ δεδομένον μέγεθος τῶν συστημάτων, θὰ ἰσχύῃ καὶ δι᾽ οἱονδήποτε μέγεθος, δεδομένου ὅτι ἡ ἀπόδοσις καὶ ἑπομένως ὁ λόγος $\frac{q_1}{q_2}$, εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ μεγέθους τοῦ συστήματος).

Οὕτως ὁ λόγος $\frac{q_1}{q_2}$ **δύναται** νὰ ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῶν θερμοκρασιῶν θ_1 καὶ θ_2, μεταξὺ τῶν ὁποίων διεξήχθη ἡ διεργασία.

Ἄρα δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

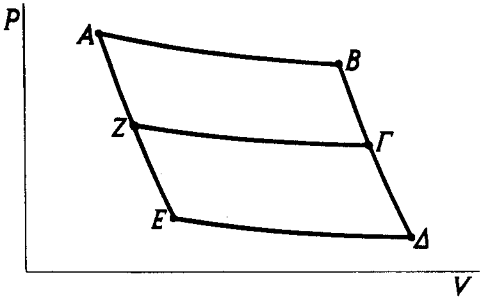
$$\frac{q_1}{q_2} = f(\theta_1, \theta_2) \tag{4.2.6}$$

ὅπου $f(\theta_1, \theta_2)$ μία συνάρτησις τῶν θ_1 καὶ θ_2. Ἡ τιμὴ ταύτης πρέπει νὰ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς οἱασδήποτε αὐθαιρέτου κλίμακος τῆς χρησιμοποιηθείσης διὰ τὴν μέτρησιν τῆς θερμοκρασίας τῶν ἀποθηκῶν θερμότητος.

β) Ὕπαρξις τῆς συναρτήσεως $T = f(\theta)$. Θὰ δείξωμεν κατωτέρω ὅτι ἡ συνάρτησις $f(\theta_1, \theta_2)$ δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν ἁπλουστέραν μορφήν:

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)} \tag{4.2.7}$$

Ἂς σχεδιάσωμεν εἰς διάγραμμα P, V (σχ. 2) τρεῖς ἰσοθέρμους, τῶν ὁποίων τὰ τμήματα ΑΒ, ΖΓ καὶ ΕΔ, λαμβανόμενα μεταξὺ τῶν αὐτῶν ἀδιαβατικῶν, ἀντιστοιχοῦν εἰς θερμοκρασίας θ_1, θ_2 καὶ θ_3. Ἔστωσαν q_1, q_2 καὶ q_3 τὰ ποσὰ θερμότητος τὰ ἀπορροφούμενα εἰς τὰς ἀντιστρεπτὰς ἰσοθέρμους δι εργασίας κατὰ μῆκος τῶν τμημάτων ΑΒ, ΖΓ καὶ ΕΔ. Ἐφαρμόζοντες τὴν ἐξίσωσιν (6) διὰ τοὺς κύκλους ΑΒΓΖΑ, ΖΓΔΕΖ καὶ ΑΒΔΕΑ, ἔχομεν:



Σχῆμα 4.2.2. Διαδοχικοὶ κύκλοι Carnot πρὸς ἀπόδειξιν τῆς ἐξισώσεως (7).

$$\frac{q_1}{q_2} = f(\theta_1, \theta_2) \tag{4.2.8}$$

$$\frac{q_2}{q_3} = f(\theta_2, \theta_3) \tag{4.2.9}$$

$$\frac{q_1}{q_3} = f(\theta_1, \theta_3) \tag{4.2.10}$$

Δεδομένου ὅτι ἐκ τῶν ἐξισώσεων (9) καὶ (10) προκύπτει ἡ (8), δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_1, \theta_3)}{f(\theta_2, \theta_3)} \tag{4.2.11}$$

δι' ὅλας τὰς τιμὰς θ_1, θ_2 καὶ θ_3. Ἐφ' ὅσον ἡ ἀριστερὰ πλευρὰ τῆς ἐξισώσεως δὲν περιέχει τὴν θ_3, ἡ τελευταία, ὡς ἀνεξάρτητος μεταβλητή, δὲν πρέπει νὰ περιέχεται εἰς τὴν δεξιὰν πλευρὰν τῆς ἐξισώσεως. Οὕτως ἡ λύσις τῆς συναρτησιακῆς ἐξισώσεως (11) εἶναι:

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)}$$ καὶ ἑπομένως ἐδείχθη ἡ (7).

Συνδυασμὸς τῆς τελευταίας ἐξισώσεως μὲ τὴν (6) δίδει:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)} \tag{4.2.12}$$

Ἤτοι ὁ λόγος $\frac{q_1}{q_2}$ ἰσοῦται πρὸς τὸν λόγον τῆς συναρτήσεως $\varphi(\theta_1)$ τῆς θ_1 καὶ τῆς αὐτῆς συναρτήσεως τῆς θ_2. Ἡ $\varphi(\theta)$ πρέπει νὰ εἶναι μία γενικὴ συνάρτησις τῆς θ, ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι ἐὰν μία ἄλλη ἐμπειρικὴ κλῖμαξ χρησιμοποιηθῇ πρὸς μέτρησιν τῆς θερμοκρασίας π.χ. ἡ $\theta' = f(\theta)$, πρέπει νὰ ἰσχύῃ:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)} = \frac{\varphi'[f(\theta_1)]}{\varphi'[f(\theta_2)]} \tag{4.2.13}$$

Δυνάμεθα ἑπομένως νὰ ὁρίσωμεν μίαν θετικὴν συνάρτησιν T τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας θ, τοιαύτην ὥστε:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{T_1}{T_2} \tag{4.2.14}$$

Πρὸς τοῦτο ἀρκεῖ νὰ γράψωμεν $T = \alpha\varphi(\theta)$, ὅπου α μία θετικὴ σταθερά.

Ἡ συνάρτησις T ὀνομάζεται θερμοδυναμικὴ συνάρτησις θερμοκρασίας, ἡ δὲ ἐξ αὐτῆς κατασκευαζομένη κλῖμαξ, δι' αὐθαιρέτου καθορισμοῦ τιμῆς T_3 εἰς τὸ τριπλοῦν σημεῖον τοῦ ὕδατος ἴσης πρὸς 273.16 K (μονὰς 1K), θερμοδυναμικὴ κλῖμαξ.

γ) *Ὕπαρξις τῆς συναρτήσεως τῆς ἐντροπίας* S. Ἡ ἐξίσωσις (4.2.14) δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0 \tag{4.2.15}$$

ὅπου q_1 καὶ q_2 τὰ ποσὰ θερμότητος (θετικὰ ἢ ἀρνητικὰ) τὰ ἀπορροφηθέντα ὑπὸ τοῦ συστήματος εἰς τὰς θερμοκρασίας T_1 καὶ T_2 ἀντιστοίχως. Τὴν ἐξίσωσιν ταύτην δυνάμεθα νὰ γενικεύσωμεν ἐπὶ οἱασδήποτε ἀντιστρεπτῆς κυκλικῆς διεργασίας, ὁσονδήποτε πολυπλόκου συστήματος, διὰ τῆς ἀκολούθου μεθόδου.

Θεωρήσωμεν σύστημα Σ, περιγραφόμενον διὰ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν $x_1, \ldots, x_n$ καὶ ἔστω μία ἀρχικὴ κατάστασις τούτου A. Θὰ ὑποβάλωμεν τὸ σύστημα Σ εἰς μίαν ἀντιστρεπτὴν κυκλικὴν διεργασίαν. Κατὰ τὴν διαδρομὴν ἡ θερμοκρασία του δύναται νὰ μεταβάλλεται καθ' οἱονδήποτε τρόπον. Πρὸς τοῦτο ἀπαιτεῖται σειρὰ ἀποθηκῶν θερμότητος καλυπτουσῶν, κατὰ τρόπον ὡς ἔγγιστα συνεχῆ, ὅλην τὴν περιοχὴν θερμοκρασιῶν διὰ τῶν ὁποίων ἐπιθυμοῦμεν νὰ διέλθῃ τὸ σύστημα. Πρὸς τούτοις ἀπαιτεῖται ἐξωτερικὴ πηγὴ μηχανικοῦ ἔργου, μετὰ τῆς ὁποίας καὶ μόνον τὸ σύστημα θὰ δύναται νὰ ἀνταλλάξῃ ἔργον. Τέλος θὰ χρησιμοποιήσωμεν βοηθητικὸν σύστημα Σ′ ὁριζόμενον διὰ δύο μεταβλητῶν, ἔστω P, V, καὶ δυνάμενον νὰ διαγράφῃ κύκλους Carnot μεταξὺ ἀποθήκης θερμότητος σταθερᾶς θερμοκρασίας T_0 καὶ τῆς οἱασδήποτε ἀποθήκης θερμότητος μετὰ τῆς ὁποίας τὸ σύστημα Σ ἐτέθη εἰς θερμικὴν ἐπαφὴν κατὰ τὴν κυκλικήν του διεργασίαν.

Θεωρήσωμεν ἀπειροστὸν τμῆμα τῆς διεργασίας τοῦ συστήματος Σ. Κατὰ ταύτην γενικῶς ἀπερροφήθη ποσὸν θερμότητος dq_i ἐκ τῆς ἀποθήκης T_i καὶ συγχρόνως ἀντηλλάγη ἔργον dw_i μετὰ τοῦ μηχανικοῦ συστήματος. Ἐὰν k ὁ ἀριθμὸς τῶν στοιχειωδῶν διεργασιῶν κατὰ τὴν ἀντιστρεπτὴν κυκλικὴν διεργασίαν τοῦ συστήματος Σ, θὰ ἰσχύῃ:

$$q_\Sigma = \sum_{i=1}^{k} dq_i = w_\Sigma \qquad (4.2.16)$$

δεδομένου ὅτι εἰς κυκλικὴν διεργασίαν $\Delta U = 0$.

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν ταύτην τὸ πρῶτον μέλος παριστᾷ τὸ συνολικῶς ἀπορροφηθὲν ποσὸν θερμότητος ὑπὸ τοῦ συστήματος Σ, τὸ δὲ w_Σ τὸ ἔργον τὸ ἐκτελεσθὲν ὑπὸ τοῦ συστήματος τούτου

Δυνάμεθα νὰ ἀποκαταστήσωμεν ὅλας τὰς ἀποθήκας θερμότητος εἰς τὴν ἀρχικήν των κατάστασιν, μέσῳ τοῦ βοηθητικοῦ συστήματος Σ′. Πρὸς τοῦτο ἔστω ὅτι τὸ Σ′ εὑρίσκεται ἀρχικῶς εἰς θερμικὴν ἐπαφὴν μὲ τὴν ἀποθήκην θερμότητος θερμοκρασίας T_0. Ἀκολούθως φέρεται ἀδιαβατικῶς εἰς θερμοκρασίαν T_i (τῆς ἀποθήκης i), ἀποκαθίσταται θερμικὴ ἐπαφὴ μετὰ ταύτης καὶ διὰ ἰσοθέρμου ἐκτονώσεως (ἢ συμπιέσεως) ἡ ἀποθήκη ἀποκαθίσταται εἰς τὴν ἀρχικήν της κατάστασιν διὰ προσθήκης εἰς ταύτην τοῦ τυχὸν ἀφαιρεθέντος ποσοῦ θερμότητος, κατὰ τὴν κυκλικὴν διεργασίαν τοῦ συστήματος Σ. Τὸ βοηθητικὸν σύστημα Σ′ ἐν συνεχείᾳ φέρεται ἀδιαβατικῶς εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_0, ἀποκαθιστᾷ θερμικὴν ἐπαφὴν μετὰ τῆς ἀποθήκης θερμότητος θερμοκρασίας T_0 καὶ δι᾿ ἰσοθέρμου συμπιέσεως (ἢ ἐκτονώσεως) ἐπαναφέρεται εἰς τὴν ἀρχικήν του κατάστασιν. Ἡ αὐτὴ διαδικασία διὰ τοῦ βοηθητικοῦ συστήματος ἐπαναλαμβάνεται δι᾿ ὅλας τὰς χρησιμοποιηθείσας ἀποθήκας θερμότητος κατὰ τὴν κυκλικὴν (ἀντιστρεπτὴν) διεργασίαν τοῦ συστήματος Σ, οὕτως ὥστε ἅπασαι αἱ ἀποθῆκαι θερμότητος νὰ ἐπανέλθουν εἰς τὴν ἀρχικήν των κατάστασιν. Εἰς ἑκάστην στοιχειώδη κυκλικὴν κατὰ Carnot διεργασίαν τοῦ βοηθητικοῦ συστήματος Σ′ μεταξὺ T_0 καὶ T_i ἰσχύει ἐκ τῆς (15):

$$\frac{dq_0}{T_0} + \frac{dq_i}{T_i} = 0 \qquad (4.2.17)$$

ἢ $dq_0 = -T_0 \frac{dq_i}{T_i}$. Διὰ τὸ ὁλικὸν ἑπομένως ποσὸν τὸ ἀπορροφηθὲν ὑπὸ τοῦ συστήματος Σ' ἀπὸ τὴν ἀποθήκην θερμότητος T_0 ἔχομεν:

$$q_0 = -T_0 \sum_1^k \frac{dq_i}{T_i} \qquad (4.2.18)$$

'Εκ τῆς θερμότητος ταύτης μέρος, ἴσον πρὸς τὸ q_Σ τῆς ἐξισώσεως (16), ἀπεδόθη εἰς τὰς ἀποθήκας θερμότητος πρὸς ἀποκατάστασιν τούτων εἰς τὴν ἀρχικήν των κατάστασιν καὶ μέρος, ἴσον πρὸς $w_{\Sigma'}$, διὰ τὴν ἐκτέλεσιν ἔργου ἐπὶ τοῦ ἐξωτερικοῦ μηχανικοῦ συστήματος. Οὕτως ἔχομεν:

$$q_0 - q_\Sigma = w_{\Sigma'} \qquad (4.2.19)$$

'Εκ τῶν (18), (19) καὶ (16), δεδομένου ὅτι ἡ T_0 εἶναι σταθερά, ἔχομεν:

$$q_0 = -T_0 \sum_1^k \frac{dq_i}{T_i} = w_\Sigma + w_{\Sigma'} = w \qquad (4.2.20)$$

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν ταύτην q_0 εἶναι ἡ θερμότης ἡ ἀπορροφηθεῖσα ἐκ τῆς ἀποθήκης θερμότητος T_0 κατὰ τὴν κυκλικὴν διεργασίαν τοῦ συστήματος Σ' καὶ w τὸ ὁλικὸν ἔργον τὸ ἐκτελεσθὲν ὑπὸ ἀμφοτέρων τῶν συστημάτων. Κατὰ τὸν δεύτερον νόμον (ἀρχὴ Kelvin) τὸ ἔργον w δὲν δύναται νὰ εἶναι θετικὸν (ὑπενθυμίζομεν ὅτι οὐδὲν ἄλλο σύστημα ἐθίγη πλὴν τῆς ἀποθήκης θερμότητος T_0, δεδομένου ὅτι αἱ ὑπόλοιποι ἀποθῆκαι ἀποκατεστάθησαν εἰς τὴν ἀρχικήν των κατάστασιν). 'Αλλὰ δὲν δύναται νὰ εἶναι καὶ ἀρνητικόν, λόγῳ τῆς ἀντιστρεπτότητος τῶν κύκλων. 'Επομένως ὡς μόνη παραμένουσα δυνατότης εἶναι $w = 0$ καὶ οὕτως ἐκ τῆς (20) προκύπτει:

$$q_0 = -T_0 \sum_1^k \frac{dq_i}{T_i} = 0 \qquad (4.2.21)$$

Διὰ μίαν συνεχῆ κλειστὴν γραμμὴν ἡ (21), ὅπου $dq_i = dq_i^{\Sigma'} = -dq_i^{\Sigma}$, γράφεται:

$$\oint \frac{dq^\Sigma}{T} = 0 \qquad (4.2.22)$$

δι' οἱονδήποτε κλειστὸν δρόμον εἰς τὸν θερμοδυναμικὸν χῶρον. 'Η συνθήκη αὕτη ἀποτελεῖ τὴν ἀναγκαίαν καὶ ἱκανὴν συνθήκην ἵνα τὸ διαφορικὸν $\frac{dq}{T}$ εἶναι τέλειον διαφορικὸν μιᾶς συναρτήσεως S τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Οὕτω διὰ μίαν ἀπειροστὴν ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν ἔχομεν: