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 :

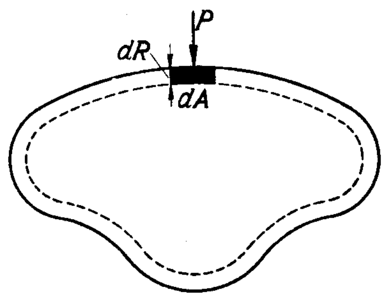
$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{R} \tag{3.1.1}$$

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 :

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

ὅπου $\vec{\mathrm{n}}$ 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 $\mathrm{d}\vec{\mathrm{R}}$ ἰσοῦται πρὸς $\mathrm{P}(\mathrm{dA})(\vec{\mathrm{n}}\cdot \mathrm{d}\vec{\mathrm{R}})$ καὶ ἐπομένως τὸ ἔργον τὸ ἐκτελούμενον ὑπὸ τοῦ συστήματος κατὰ τὴν μετατόπισιν $\mathrm{d}\vec{\mathrm{R}}$ εἶναι :

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



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 $\mathrm{dn} = \vec{\mathrm{n}}\cdot \mathrm{d}\vec{\mathrm{R}}$, ὅπου dn εἶναι ἡ προβολὴ τῆς μετατοπίσεως $\mathrm{d}\vec{\mathrm{R}}$ ἐπὶ τοῦ ἀνύσματος $\vec{\mathrm{n}}$. Ἑπομένως, τὸ ὁλοκλήρωμα $\int(\mathrm{dA})(\mathrm{dn})$ παριστᾶ τὸ στοιχεῖον ὄγκου dV (σχ. 1) καὶ οὕτως ἡ ἐξίσωσις (3) δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\mathrm{dw} = \mathrm{PdV} \qquad (3.1.4)$$

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:

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

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.

§ 3.2. ῾Ο 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, συμπεριληφθῆ μία μορφὴ δυναμικῆς ἐνεργείας ἐξαρτωμένη ἐκ τῆς γεωμετρίας τῶν συστημάτων.

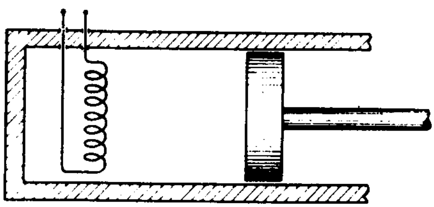
Εἰς περίπτωσιν στερεοῦ σώματος, κινουμένου εἰς τὸ πεδίον βαρύτητος, ἡ κινητική του ἐνέργεια μεταβάλλεται καί, ἐκ πρώτης ὄψεως, ἡ ὁλικὴ ἐνέργειά του ἐμφανίζεται ὡς μὴ διατηρουμένη. Πειραματικῶς ὅμως διαπιστοῦται ὅτι τὸ ἔργον, τὸ ἐκτελούμενον διὰ τὴν μεταφορὰν τοῦ σώματος ἀπὸ δεδομένης ἀρχικῆς στάθμης 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 προστεθῆ καὶ μία δυναμική, λόγῳ θέσεως τούτου εἰς τὸ πεδίον βαρύτητος, ἡ ὁλικὴ ἐνέργεια διατηρεῖται.

Γενικῶς δύναται νὰ λεχθῆ ὅτι ἡ ἐνέργεια ἀπομεμονωμένου μηχανικοῦ συστήματος, ὁσονδήποτε πολυπλόκου, διατηρεῖται, ἐὰν εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ὁλικῆς ἐνεργείας ληφθῆ 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. ῾Ως 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 δειχθῆ, 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.

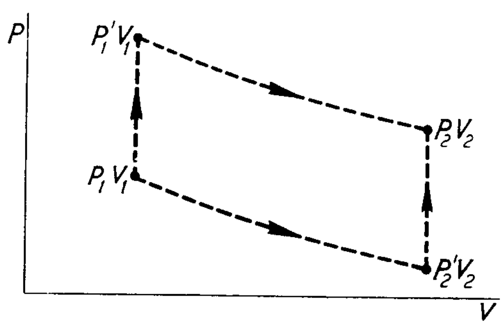
Εἶναι λογικὸν νὰ ἐξετασθῇ πρῶτον ἡ περίπτωσις περιωρισμένης κατηγορίας διεργασιῶν θερμοδυναμικῶν συστημάτων καὶ νὰ διερευνηθῇ, εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, ἡ δυνατότης συνδυασμοῦ μὲ τὴν θερμοδυναμικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος μιᾶς μορφῆς ἐνεργείας, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ὁποίας ἡ ἀρχὴ τῆς διατηρήσεως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

"Εστω 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. "Εστωσαν 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.

'Αρχικῶς τὸ σύστημα εὑρίσκεται εἰς τὴν κατάστασιν τὴν χαρακτηριζομένην ἀπὸ τὰς τιμὰς P_1, V_1. 'Ο 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_α 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:

$$w_\alpha = f\,(x', x'') \tag{3.2.1}$$

§ 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. Ἂς θεωρήσωμεν δύο τυχούσας καταστάσεις συστήματος A καὶ ἀδιαβατικὴν διεργασίαν συνδέουσαν ταύτας. Κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην ἔχομεν:

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

Ἂς 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:

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

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

$$w - w_a = q \tag{3.4.3}$$

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):

$$\Delta U_A = q_A - w_A\,, \quad \Delta U_B = q_B - w_B\,, \quad \Delta U_\Gamma = q_\Gamma - w_\Gamma \tag{3.4.4}$$

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: $$\Delta U_A = U''_A - U'_A \text{ καὶ } \Delta U_B = U''_B - U'_B \qquad (3.4.7)$$

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

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

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 $w_{A\Pi}$ μὲ τὸ περιβάλλον. Ἀναλόγως, τὸ σύστημα Β δύναται νὰ ἀνταλλάξῃ ἔργον καὶ θερμότητα w_{BA}, $w_{B\Pi}$ καὶ q_{BA}. Τὸ σύνθετον σύστημα Γ δύναται νὰ ἀνταλλάξῃ μόνον ἔργον $w_{\Gamma\Pi}$ μὲ τὸ περιβάλλον.

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

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

καὶ $$\Delta U_\Gamma + w_{\Gamma\Pi} = q_{\Gamma\Pi} = 0 \quad \text{(ἀδιαβατικὰ τοιχώματα)} \qquad (3.4.11)$$

Ἐκ τῶν (10) διὰ προσθέσεως κατὰ μέλη λαμβάνομεν:

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

Ἀλλὰ $$\Delta U_A + \Delta U_B = \Delta U_\Gamma \quad \text{(προσθετικότης ἐσωτερικῆς ἐνεργείας),}$$

$$q_{A\Pi} = q_{B\Pi} = 0 \quad \text{(ἀδιαβατικὸν τοίχωμα) καὶ} \quad w_{\Gamma\Pi} = w_{A\Pi} + w_{B\Pi}$$

(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 ἐκ 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, ἐνῶ 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:

$$dU = dq - dw \tag{3.5.1}$$

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 περιγραφῆ 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 ὁρισθῆ διὰ τῶν ἐξισώσεων:

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

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 ἀποδοθῆ ἀναλυτικῶς διὰ τῶν ἐξισώσεων (2) καὶ ἑπομένως νὰ ἀπεικονισθῆ 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 ἀφεθῆ νὰ ἐκτονωθῆ 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*. 'Εφ' 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. 'Επίσης 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. 'Εν 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. 'Αντιθέτως 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 κατάστασιν 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:

$$dU = dq - PdV \tag{3.5.3}$$

ἢ γενικώτερον:

$$dU = \dot{d}q - \sum_{1}^{n-1} X_i\, dx_i \tag{3.5.4}$$

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

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (3) καὶ γενικώτερον τῆς ἐξισώσεως (4) προκύπτει ὅτι εἰς τὰς 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. Ἐπομένως ἡ ἀποθήκη θερμότητος εἶναι σύστημα, τοῦ ὁποίου ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια δύναται νὰ μεταβληθῇ μόνον δι' ἀνταλλαγῆς θερμότητος, λόγῳ 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 χρησιμοποιηθῇ 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 κατανοηθῇ 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 θεωρηθῇ 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 ἀντιστραφῇ 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 δειχθῇ 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 θεωρηθῇ ὡς αὐτονόητον. Ἐν τούτοις θὰ χρησιμοποιήσωμεν τὸν ὅρον ἀντιστρεπτὴ διεργασία ὡς συνώνυμον τοῦ ὅρου «στατικὴ διεργασία», ὑπονοοῦντες ὅτι ἡ ἀντιστρεπτὴ διεργασία εἶναι ἀναγκαίως στατική

Εἶναι φανερὸν ὅτι ὅλαι αἱ φυσικαὶ διεργασίαι ἀνήκουν εἰς τὰς μὴ ἀντιστρεπτὰς διεργασίας, ὡς τοῦτο προκύπτει ἐκ τῶν λίαν αὐστηρῶν ἀπαιτήσεων τῶν στατικῶν διεργασιῶν.

Θεωρήσωμεν τὴν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν U ὡς συνάρτησιν n ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν x_i, ἐκ τῶν ὁποίων αἱ $x_1, \ldots, x_{n-1}$ εἶναι παραμορφωτικαί, ἡ δὲ x_n ἡ θερμοκρασία T. Διὰ τὸ διαφορικὸν dU δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$dU = \sum_1^{n-1} \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial U}{\partial T} dT \tag{3.5.5}$$

Ἡ ἐξίσωσις (4) λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (5) γράφεται:

$$dq = \sum_1^n \Psi_i \, dx_i \tag{3.5.6}$$

ὅπου $\Psi_i = X_i + \frac{\partial U}{\partial x_i}$ $(i = 1, 2, \ldots, n-1)$ καὶ $\Psi_n = \frac{\partial U}{\partial T}$.

Εἰς τὴν περίπτωσιν συστήματος περιγραφομένου ἀπὸ μίαν παραμορφωτικὴν συντεταγμένην, τὸν ὄγκον, ἀντὶ τῆς (5) ἔχομεν:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{3.5.7}$$

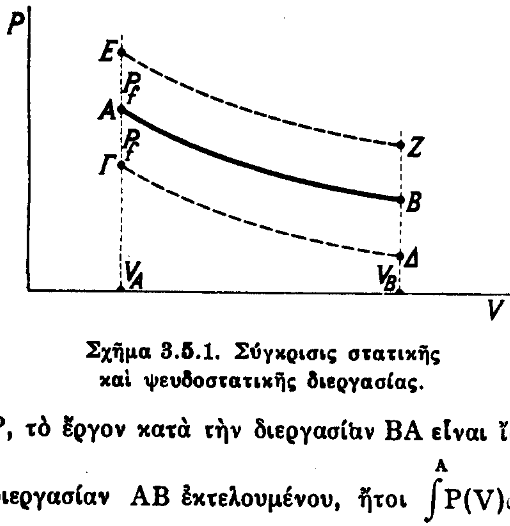
ἡ ὁποία, ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν (3), δίδει:

$$dq = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \tag{3.5.8}$$

Ἡ ἐξίσωσις (6), ἰσχύουσα δι' ἀντιστρεπτὰς διεργασίας, εἶναι γνωστὴ ὡς γραμμικὴ διαφορικὴ μορφὴ ἢ διαφορικὴ μορφὴ τοῦ Pfaff, θὰ ἀποτελέσῃ δὲ ἀντικείμενον ἰδιαιτέρας μελέτης κατὰ τὴν κατὰ Καραθεοδωρῆ διατύπωσιν τοῦ δευτέρου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς.

Ἂς ἐξετάσωμεν λεπτομερέστερον ἁπλῆν περίπτωσιν διεργασίας διεξαγομένης κατὰ τρόπον στατικόν. Τὸ σύστημα ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀέριον εὑρισκόμενον εἰς κύλινδρον ἐφωδιασμένον μὲ ἔμβολον, δυνάμενον νὰ κινῆται ἐλευθέρως ἄνευ τριβῶν. Ἔστω ἀρχικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος χαρακτηριζομένη ἀπὸ τιμὰς P_A, V_A τῶν συντεταγμένων του P, V (σχ. 1). Ἂς θεωρήσωμεν μίαν συνεχῆ ἀκολουθίαν καταστάσεων ἰσορροπίας ἐκ τῆς ἀρχικῆς P_A, V_A μέχρι τυχούσης τελικῆς P_B, V_B. Ἔστω ὅτι ἡ συνεχὴς αὕτη ἀκολουθία ἐπελέγη βάσει μιᾶς τυχούσης συνεχοῦς συναρτήσεως $P = f(V)$.

Τὸ ἀέριον ἐκ τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως P_A, V_A δύναται νὰ ὁδηγηθῇ εἰς τὴν τελικὴν κατάστασιν P_B, V_B, ἀνταλλάσσον ἔργον καὶ θερμότητα μὲ τὸ περιβάλλον. Κινοῦμεν τὸ ἔμβολον βραδύτατα, ἔχοντες τοῦτο εἰς θερμικὴν ἐπαφὴν μὲ καταλλήλου θερμοκρασίας ἀποθήκην θερμότητος. Ὑποτίθεται ὅτι ἔχομεν εἰς τὴν διάθεσίν μας σειρὰν ἀποθηκῶν θερμότητος καλυπτουσῶν, κατὰ τρόπον ὡς ἔγγιστα συνεχῆ, ὅλην τὴν περιοχὴν θερμοκρασιῶν, διὰ τῶν ὁποίων δυνατὸν νὰ διέλθῃ τὸ σύστημα κατὰ τὴν μετάβασίν του ἀπὸ τὴν ἀρχικὴν εἰς τὴν τελικὴν κατάστασιν. Δυνάμεθα κατ' ἀρχὴν μὲ οἱονδήποτε βαθμὸν ἀκριβείας νὰ ὑποχρεώσωμεν τὸ σύστημα νὰ διέλθῃ διὰ τῶν καταστάσεων τῶν περιγραφομένων ὑπὸ τῆς AB. Κατὰ τὴν στατικὴν αὐτὴν διεργασίαν τὸ στατικὸν ἔργον w_s ἰσοῦται πρὸς τὸ ὁλοκλήρωμα $\int_A^B P(V)dV$, παρίσταται δὲ γεωμετρικῶς διὰ τοῦ ἐμβαδοῦ τοῦ ἀποχωριζομένου ἐκ τῆς καμπύλης AB καὶ τῶν τεταγμένων εἰς τὰ σημεῖα A καὶ B. Κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην ἀνταλλάσσεται ποσὸν θερμότητος $q = \sum_i dq_i$, ὅπου dq_i τὸ ποσὸν θερμότητος τὸ ἀνταλλαγὲν κατὰ τὴν θερμικὴν ἐπαφὴν τοῦ συστήματος μὲ τὴν ἀποθήκην θερμότητος i. Μετὰ τὸ τέλος τῆς διεργασίας ταύτης δυνάμεθα νὰ ἐπανέλθωμεν εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν ἀκολουθοῦντες τὴν καμπύλην BA, δηλαδὴ ὑποβάλλοντες τὸ σύστημα εἰς ἀντίστροφον διεργασίαν.



Σχῆμα 3.5.1. Σύγκρισις στατικῆς καὶ ψευδοστατικῆς διεργασίας.

Δεδομένου ὅτι ἡ ἀλλαγὴ τοῦ σημείου εἰς τὸ dV ἀφήνει ἀνεπηρέαστον τὴν πίεσιν P, τὸ ἔργον κατὰ τὴν διεργασίαν BA εἶναι ἴσον καὶ ἀντίθετον τοῦ κατὰ τὴν διεργασίαν AB ἐκτελουμένου, ἤτοι $\int_B^A P(V)dV = -\int_A^B P(V)dV$. Κατὰ τὴν θερμικὴν ἐπαφὴν τοῦ συστήματος μὲ τὰς ἀποθήκας θερμότητος ἀνταλλάσσεται μὲ ἑκάστην τούτων ποσὸν θερμότητος dq_i ἴσον καὶ ἀντίθετον τοῦ ἀντιστοιχοῦντος εἰς τὴν αὐτὴν ἀποθήκην θερμότητος κατὰ τὴν πρώτην διεργασίαν ἀπὸ A εἰς B. Εἶναι οὕτω προφανὲς ὅτι μετὰ τὸ πέρας τῆς δευτέρας διεργασίας τὸ σύστημα ἀποκατεστάθη εἰς τὴν ἀρχικήν του κατάστασιν P_A, V_A, τὸ ἐξωτερικὸν μηχανικὸν σύστημα, μὲ τὸ ὁποῖον εἶχε συζευχθῆ τὸ ἔμβολον, ἐπανῆλθεν εἰς τὴν ἀρχικήν του κατάστασιν (ἐὰν π.χ. κατὰ τὴν διεργασίαν AB σταθμὰ ἀνυψώθησαν ἐκ δεδομένης στάθμης, κατὰ τὴν διεργασίαν BA τὰ αὐτὰ σταθμὰ ἐπανῆλθον εἰς τὴν ἀρχικήν των στάθμην) καὶ τέλος ἑκάστη τῶν ἀποθηκῶν θερμότητος ἀποκατεστάθη εἰς τὴν ἀρχικήν της κατάστασιν δι' ἀνταλλαγῆς τοῦ αὐτοῦ ποσοῦ θερμότητος (μὲ ἀντίθετον σημεῖον) κατὰ τὴν δευτέραν διεργασίαν. Οὕτως ἐδείχθη ὅτι ἡ διεργασία ΑΒ, ὡς διεξαχθεῖσα κατὰ τρόπον στατικόν, εἶναι ἀντιστρεπτή.

Ὑποθέσωμεν, εἰς τὸ προηγούμενον παράδειγμα, ὅτι τὸ ἔμβολον δὲν κινεῖται ἄνευ τριβῶν. Ἂς θεωρήσωμεν ταύτας ὡς σταθεράς, ἀντιστοιχούσας, εἰς τὸ συγκεκριμένον σύστημα, πρὸς ἰσοδύναμον πίεσιν ἐκ τριβῶν P_f. Τὸ σύστημα εὑρίσκεται εἰς τὴν κατάστασιν P_A, V_A. Ἡ ἐξωτερικὴ πίεσις P'_A ἰσοῦται πρὸς τὴν πίεσιν P_A τὴν ἀσκουμένην ὑπὸ τοῦ ἀερίου. Ἐὰν μειώσωμεν τὴν ἐξωτερικὴν πίεσιν κατὰ ποσὸν μικρότερον τῆς P_f, τὸ ἔμβολον θὰ παραμείνῃ ἀκίνητον, ἡ δὲ κατάστασις τοῦ ἀερίου θὰ ἐξακολουθῇ νὰ ὁρίζεται ἀπὸ τὰς τιμὰς P_A, V_A. Ἀπὸ τοῦ σημείου ὅμως $\Gamma(A\Gamma = P_f)$ περαιτέρω μείωσις τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως ὁδηγεῖ εἰς ἐκτόνωσιν τοῦ ἀερίου κατὰ μῆκος τῆς γραμμῆς ΑΒ, ἐὰν ὁ ὄγκος ἐκφράζεται ὡς συνάρτησις τῆς πιέσεως τῆς ἀσκουμένης ὑπὸ τοῦ ἀερίου, κατὰ μῆκος δὲ τῆς γραμμῆς ΓΔ, ἐὰν ἐκφράζεται ὡς συνάρτησις τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως P'.

Ἡ ἐξωτερικὴ πίεσις P' δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως $P' = P(V) \pm P_f$, ὅπου P(V) εἶναι ἡ ἑκάστοτε πίεσις τοῦ ἀερίου καὶ P_f ἡ σταθερὰ πίεσις τριβῶν. Τὸ σημεῖον + ἀντιστοιχεῖ εἰς συμπίεσιν τὸ δὲ — εἰς ἐκτόνωσιν. Ἑπομένως ἔχομεν:

$$dw = P'dV = [P(V) \pm P_f]\, dV \tag{3.5.9}$$

Τὸ ἔργον τὸ ἐκτελούμενον ὑπὸ τοῦ συστήματος κατὰ μῆκος τῆς γραμμῆς ΓΔ (ἔργον ἐκτονώσεως), προκῦπτον δι' ὁλοκληρώσεως τῆς ὡς ἄνω ἐξισώσεως, εἶναι:

$$w_{\Gamma\Delta} = \int_A^B P(V)dV - P_f\,(V_B - V_A) \tag{3.5.10}$$

παρίσταται δὲ διὰ τοῦ ἐμβαδοῦ τοῦ καθοριζομένου ἀπὸ τὴν γραμμὴν ΓΔ καὶ τὰς τεταγμένας εἰς τὰ σημεῖα Γ καὶ Δ.

Ἐκ τοῦ σημείου Δ αὔξησις τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως ἀφήνει ἀνεπηρέαστον τὴν κατάστασιν τοῦ ἀερίου. Εἰς τὸ σημεῖον Β ἡ ἐξωτερικὴ πίεσις ἔχει ἐξισωθῇ πρὸς τὴν τοῦ ἀερίου. Περαιτέρω αὔξησις τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως μέχρι τῆς τιμῆς τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς τὸ σημεῖον Ζ δὲν ἐπηρεάζει, λόγῳ τριβῶν, τὴν κατάστασιν τοῦ ἀερίου. Ἀπὸ τοῦ σημείου τούτου $(BZ = P_f)$ βραδεῖα αὔξησις τῆς πιέσεως ὁδηγεῖ εἰς συμπίεσιν τοῦ ἀερίου κατὰ μῆκος τῆς γραμμῆς ΒΑ, ἐὰν ὁ ὄγκος ἐκφράζεται ὡς συνάρτησις τῆς πιέσεως τῆς ἀσκουμένης ὑπὸ τοῦ ἀερίου, κατὰ μῆκος δὲ τῆς γραμμῆς ΖΕ, ἐὰν ἐκφράζεται ὡς συνάρτησις τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως P'. Τέλος ἡ ἐξωτερικὴ πίεσις μειοῦται μέχρις ἐξισώσεώς της πρὸς τὴν τοῦ ἀερίου, χωρὶς περαιτέρω μεταβολὴν τῆς καταστάσεως τοῦ τελευταίου, δηλαδὴ μέχρι τοῦ σημείου A.

Τὸ ἔργον τὸ ἐκτελούμενον ἐπὶ τοῦ συστήματος κατὰ μῆκος τῆς γραμμῆς ZE (ἔργον συμπιέσεως) δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$w_{ZE} = \int_{B}^{A} P(V)dV + P_f(V_A - V_B) \tag{3.5.11}$$

Προσθέτοντες τὰς ἐξισώσεις (10) καὶ (11) καὶ λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν ὅτι κατὰ μῆκος τῶν ἰσοχώρων τὸ ἔργον εἶναι μηδέν, ἔχομεν διὰ τὴν κυκλικὴν διεργασίαν ΑΓΔΒΖΕΑ:

$$w = -2P_f(V_B - V_A) \tag{3.5.12}$$

παρίσταται δὲ τοῦτο ἀπὸ τὸ ἐμβαδὸν τῆς κλειστῆς ἐπιφανείας ΑΓΔΒΖΕΑ.

Οὕτω προκύπτει ὅτι ἡ ψευδοστατικὴ διεργασία ΑΓΔΒ δὲν εἶναι ἀντιστρεπτή, δεδομένου ὅτι διὰ τῆς ἀκολουθηθείσης ψευδοστατικῆς διεργασίας ΒΖΕΑ ἐπανῆλθε μὲν τὸ σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν, ἀλλὰ ἐξωτερικὸν μηχανικὸν σύστημα ἐξετέλεσεν ἔργον, τὸ ὁποῖον ἀπερροφήθη ὑπὸ ἀποθηκῶν θερμότητος. Ἄρα τὸ μηχανικὸν σύστημα καὶ αἱ ἀποθῆκαι θερμότητος δὲν ἀποκατεστάθησαν εἰς τὴν ἀρχικήν των κατάστασιν, δηλαδὴ εἰς τὴν κατάστασιν εἰς τὴν ὁποίαν εὑρίσκοντο πρὶν ἢ ἡ πρώτη διεργασία ἀρχίση. Εἶναι σημαντικὸν νὰ τονισθῇ ὅτι τὸ ἔργον τριβῶν δὲν ἐκτελεῖται ὑπὸ τῆς πιέσεως τῆς χαρακτηριζούσης τὸ ἀέριον ἐν ἰσορροπίᾳ, εἶναι δὲ πάντοτε ἀρνητικόν, δηλαδὴ ἐκτελεῖται ἐπὶ τοῦ συστήματος.

Ἀνάλογος εἶναι ἡ περίπτωσις ψευδοστατικῆς διεργασίας μὲ σύγχρονον προσφορὰν ἔργου μέσῳ ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, ἐὰν $\mathscr{E}$ ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ εἰς τὰ ἄκρα τῆς ἀντιστάσεως, τὸ ψευδοστατικὸν ἠλεκτρικὸν ἔργον w_H^* δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$w_H^* = -\int_{\tau_1}^{\tau_2} \mathscr{E} i d\tau \tag{3.5.13}$$

Τὸ ἀρνητικὸν σημεῖον ὑπονοεῖ ὅτι τὸ ἔργον ἐκτελεῖται πάντοτε ἐπὶ τοῦ συστήματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἐπίσης τὸ ἔργον δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῶν δυνάμεων τῶν χαρακτηριστικῶν τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Διάφορος εἶναι ἡ περίπτωσις προκειμένου περὶ γαλβανικοῦ στοιχείου, δηλαδὴ συστήματος εἰς τὸ ὁποῖον ἔχομεν διαχωρισμὸν φορτίων εἰς τὰς περιοχὰς ἐπαφῆς τῶν ἠλεκτροδίων μὲ τὰς ὑγρὰς φάσεις. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἡ ἠλεκτρεγερτικὴ δύναμις εἶναι χαρακτηριστικὴ ἰδιότης τοῦ συστήματος καὶ ἑπομένως τὸ ἔργον ὑπολογίζεται ἐκ ταύτης κατὰ στατικὴν διεργασίαν, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν ἔργου ἐκτονώσεως ἀερίου ἐκ τῆς πιέσεως.

Συνοψίζομεν κατωτέρω ἐξισώσεις τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ νόμου δι' ἀπειροστὰς καὶ πεπερασμένας διεργασίας κλειστῶν συστημάτων:

$$\left.\begin{aligned} dU &= dq - dw && (3.5.14)\\ \Delta U &= q - w && (3.5.15)\end{aligned}\right\}\ \text{οἱαδήποτε διεργασία}$$

$$\left.\begin{aligned} dU &= dq - dw_s && (3.5.16)\\ dU &= dq - \sum_{1}^{n-1} X_i\, dx_i && (3.5.17)\\ dU &= dq - PdV && (3.5.18)\\ \Delta U &= q - w_s && (3.5.19)\\ \Delta U &= q - \sum_{1}^{n-1}\int_{1}^{2} X_i\, dx_i && (3.5.20)\\ \Delta U &= q - \int_{1}^{2} PdV && (3.5.21)\end{aligned}\right\}\ \text{στατικαὶ ἢ ἀντιστρεπταὶ διεργασίαι}$$

$$\left.\begin{aligned} dU &= dq - dw_s - dw^* && (3.5.22)\\ \Delta U &= q - w_s - w^* && (3.5.23)\\ w^* &= w^*_f + w^*_H && (3.5.24)\end{aligned}\right\}\ \text{ψευδοστατικαὶ διεργασίαι}$$

ὅπου w^*_f ἔργον τριβῶν, w^*_H ἔργον ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως καὶ ἑπομένως πάντοτε ἀρνητικά καὶ w_s στατικὸν ἔργον.

§ 3.6. Ἐνθαλπία

Ὡς θὰ δειχθῇ ἀργότερον, εἶναι δυνατὸν νὰ εἰσαχθοῦν νέαι θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις διὰ μεθόδου γνωστῆς ὡς μετασχηματισμοῦ Legendre. Εἰς ταύτας ἀνήκει καὶ ἡ συνάρτησις τῆς *ἐνθαλπίας* H. Αὕτη, πρὸς τὸ παρόν, δύναται νὰ ὁρισθῇ διὰ τῶν ἐξισώσεων:

$$H = U + PV \qquad \text{δι' ἁπλοῦν σύστημα} \tag{3.6.1}$$

$$H = U + \sum_{1}^{n-1} X_i\, x_i \qquad \text{διὰ γενικευμένον σύστημα} \tag{3.6.2}$$

Ἡ ἐνθαλπία εἶναι ἰδιότης ἐκτατικὴ μὲ διαστάσεις ἐνεργείας. Ἑπομένως ἡ ἐνθαλπία H συστήματος ὑπολογίζεται ἐκ τῶν ἐνθαλπιῶν H^{α} τῶν τμημάτων αὐτοῦ διὰ τῆς σχέσεως:

$$H = \sum^{\alpha} H^{\alpha} \tag{3.6.3}$$

τοῦ ἀθροίσματος λαμβανομένου ἐφ' ὅλων τῶν τμημάτων τοῦ συστήματος. Ἡ ἐνθαλπία οἱασδήποτε καταστάσεως μιᾶς φάσεως ὁρίζεται πλήρως, ἐὰν εἰς ἐπιλεγεῖσαν κατάστασιν ἀναφορᾶς ταύτης δοθῇ μία αὐθαίρετος τιμή.

Θεωρήσωμεν δύο καταστάσεις ἁπλοῦ συστήματος εὑρισκομένας ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν. Ἐκ τῆς (1) λαμβάνομεν:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \tag{3.6.4}$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῆς τελευταίας μὲ τὴν (3.5.15) λαμβάνομεν:

$$\Delta H = q - w + P\Delta V \tag{3.6.5}$$

Ἐὰν μεταξὺ τῶν ὡς ἄνω δύο καταστάσεων θεωρήσωμεν διεργασίαν ἰσοβαρῆ, δηλαδὴ διεργασίαν καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ὁποίας τὸ σύστημα εὑρίσκεται ὑπὸ σταθερὰν ἐξωτερικὴν πίεσιν P, τὸ δὲ ὑπὸ τοῦ συστήματος ἐκτελούμενον ἔργον εἶναι μόνον ἔργον ἐκτονώσεως ἔχομεν $w = P\Delta V$ καὶ ἐπομένως ἡ (5) γράφεται:

$$\Delta H = q \quad \text{ἢ} \quad dH = dq \qquad \text{ἰσοβαρὴς διεργασία} \tag{3.6.6}$$

Οὕτως εἰς σύστημα, ἐπὶ τοῦ ὁποίου ἀσκεῖται σταθερὰ ἐξωτερικὴ πίεσις, τὸ δὲ ἀνταλλασσόμενον μὲ τὸ περιβάλλον ἔργον εἶναι ἔργον ἐκτονώσεως μόνον, ἡ αὔξησις τῆς ἐνθαλπίας τοῦ συστήματος ἰσοῦται πρὸς τὴν ἀπορροφουμένην ὑπὸ τούτου θερμότητα.

Εἰς περίπτωσιν προσθέτου ἔργου, π.χ. ἠλεκτρικοῦ w_H^*, διὰ συνδυασμοῦ τῆς (4) μὲ τὰς (3.5.23 - 24) καὶ δεδομένου ὅτι τὸ ἔργον w_s ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἰσοῦται πρὸς $P\Delta V$, προκύπτει:

$$\Delta H = q - w_H^* \tag{3.6.7}$$

Μὲ πρόσθετον συνθήκην ἀδιαβατικῆς διεργασίας ἔχομεν ἐκ τῆς (7):

$$\Delta H = -\, w_H^* \qquad q = 0 \qquad P = \text{σταθ.} \tag{3.6.8}$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις ἀποτελεῖ τὴν βάσιν τῆς θερμιδομετρίας. Ὡς παράδειγμα ἔστω σύστημα κλειστὸν σταθερᾶς χημικῆς συνθέσεως καὶ εὑρισκόμενον ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν. Ζητεῖται νὰ εὑρεθῇ ἡ διαφορὰ $\Delta H = H(T_2) - H(T_1)$ λόγῳ θερμάνσεως τοῦ συστήματος ἀπὸ T_1 εἰς T_2. Πρὸς τοῦτο μετρεῖται τὸ ἠλεκτρικὸν ἔργον w_H^*, τὸ ἀπαιτούμενον διὰ τὴν αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ συστήματος ὑπὸ συνθήκας ἀδιαβατικάς. Τὸ ἔργον τοῦτο κατὰ τὴν ἐξίσωσιν (8) δίδει τὴν αἰτουμένην αὔξησιν τῆς ἐνθαλπίας. Περισσοτέρας ἐφαρμογὰς ἡ ἐξίσωσις αὕτη εὑρίσκει εἰς τὴν μέτρησιν τῶν θερμοτήτων ἀντιδράσεως.

Γενικώτερον δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν συνάρτησιν τῆς ἐνθαλπίας διὰ νὰ ἀντικαταστήσωμεν διὰ ταύτης εἰς τὰς ἐξισώσεις (3.5.14 - 23) τὴν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν. Οὕτω τὸ διαφορικὸν τῆς ἐνθαλπίας βάσει τῶν ἐξισώσεων (1) καὶ (2) γράφεται:

$$dH = dU + PdV + VdP \qquad (3.6.9)$$

$$dH = dU + \sum_{1}^{n-1} X_i\, dx_i + \sum_{1}^{n-1} x_i\, dX_i \qquad (3.6.10)$$

Συνδυασμὸς τῶν ἐξισώσεων τούτων μὲ τὰς (3.5.18) καὶ (3.5.17) δίδει ἀντιστοίχως:

$$dH = dq + VdP \qquad (3.6.11)$$

$$dH = dq + \sum_{1}^{n-1} x_i\, dX_i \qquad (3.6.12)$$

διὰ στατικὰς διεργασίας.

'Ανάλογοι ἐξισώσεις προκύπτουν διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (9) καὶ (10) μὲ τὰς ὑπολοίπους ἐξισώσεις τῆς προαναφερθείσης ὁμάδος.

Θεωρήσωμεν σύστημα ἀπομεμονωμένον μὲ μοναδικὴν παραμορφωτικὴν συντεταγμένην τὸν ὄγκον καὶ ἑπομένως εὑρισκόμενον ὑπὸ συνθήκας: $q = 0$, $V =$ σταθ , $U =$ σταθ. Ἔστω ὅτι τὸ σύστημα εἶναι διφασικόν, π.χ. ἀποτελούμενον ἀπὸ ὕδωρ καὶ πάγον καὶ ὅτι λαμβάνει χώραν διεργασία, κατὰ τὴν ὁποίαν αὐξάνεται ἡ φάσις τοῦ πάγου. Τοῦτο ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μεταβολὴν τῆς πιέσεως (αὔξησιν εἰς τὸ ὡς ἄνω παράδειγμα). Ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως (9) εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην δίδει:

$$\Delta H = V\Delta P \qquad (3.6.13)$$

Οὕτω κατὰ τὴν διεργασίαν ταύτην, παρὰ τὸ γεγονὸς ὅτι ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια παρέμεινεν σταθερά, ἡ ἐνθαλπία μετεβλήθη. Τοῦτο ὑποδηλοῖ ὅτι *δὲν* ὑφίσταται ἀρχὴ *διατηρήσεως τῆς ἐνθαλπίας*.

Τέλος ἐκ τῶν λεχθέντων εἰς τὴν παράγραφον ταύτην καθίσταται πρόδηλον, ὅτι προσφορώτεραι ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ διὰ τὴν συνάρτησιν τῆς ἐνθαλπίας, ἐκτὸς τῆς θερμοκρασίας, εἶναι οἱ συντελεσταὶ ἔργου (γενικευμέναι δυνάμεις) καὶ ὄχι αἱ συντεταγμέναι ἔργου (παραμορφωτικαί). Οὕτω δι' ἁπλοῦν σύστημα εἶναι πρακτικώτερον νὰ γράψωμεν:

$$H = f(T, P) \qquad (3.6.14)$$

§ 3.7. Θερμοχωρητικότης

Ἔστω ἀπειροστὴ στατικὴ διεργασία κλειστοῦ ὁμοιογενοῦς καὶ σταθερᾶς συνθέσεως συστήματος, κατὰ τὴν ὁποίαν ἀνταλλάσσεται ποσὸν θερμότητος dq. Ἔστω ἐπίσης ὅτι ἐκ τῶν συντεταγμένων τοῦ συστήματος T καὶ Z αἱ Z (πρὸς τὸ παρὸν ἀκαθόριστοι) παραμένουν σταθεραί. Ὁρίζομεν τὴν θερμοχωρητικότητα τοῦ συστήματος C_Z διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$C_Z = \left(\frac{dq}{dT}\right)_Z \tag{3.7.1}$$

Ἡ θερμοχωρητικότης ἐνίοτε ὁρίζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως $C = \frac{dq}{dT}$ μὲ τὴν ἀκόλουθον ἐπεξήγησιν: δεδομένου ὅτι τὸ dq δὲν εἶναι τέλειον διαφορικόν, ἡ οὕτως ὁρισθεῖσα ποσότης ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ δρόμου τὸν ὁποῖον ἀκολουθεῖ ἡ διεργασία. Τοῦτο δὲν εἶναι ἀληθές, πρῶτον, διότι καὶ ἂν ἀκόμη ἦτο τέλειον διαφορικὸν συναρτήσεως καὶ ἑπομένως ἡ C ἦτο παράγωγος συναρτήσεως, δεδομένου ὅτι αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ εἶναι περισσότεραι τῆς μιᾶς (ἐξίσωσις 3.5.6), ὁλικὴ παράγωγος εἶναι μαθηματικῶς ἄνευ ἐννοίας καὶ δεύτερον, ὡς ἤδη ἐλέχθη εἰς τὴν παράγραφον (5), τὸ διαφορικὸν dq ὁρίζεται πλήρως κατὰ μίαν ἀπειροστὴν στατικὴν μεταβολὴν τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Εἶναι δυνατὸν εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἐξισώσεως (3.5.8) νὰ γράψωμεν $dq = \left(\frac{dq}{dT}\right)_V dT + \left(\frac{dq}{dV}\right)_T dV$. Τὸ γεγονὸς ὅτι τὸ dq δὲν εἶναι τέλειον διαφορικὸν σημαίνει ὅτι δὲν ἐπαληθεύεται τὸ κριτήριον Euler (βλέπε ἐξίσ. (Π. 2 2)). Τοῦτο ὅμως δὲν ὁδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι οἱ συντελεσταὶ $\left(\frac{dq}{dT}\right)_V$ καὶ $\left(\frac{dq}{dV}\right)_T$ δὲν εἶναι συναρτήσεις τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος.

Ἡ θερμοχωρητικότης εἶναι ἰδιότης ἐκτατικὴ καὶ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς μάζης m ἢ τοῦ ποσοῦ οὐσίας n καὶ προφανῶς τῶν μεταβλητῶν T καὶ Z.

Αἱ ποσότητες $\widehat{C}_Z$ καὶ c_Z ὁριζόμεναι διὰ τῶν ἐξισώσεων:

$$\widehat{C}_Z = \frac{C_Z}{m} \quad \text{καὶ} \quad c_Z = \frac{C_Z}{n} \tag{3.7.2}$$

ὀνομάζονται *εἰδικὴ* καὶ *γραμμομοριακὴ θερμοχωρητικότης* ἀντιστοίχως, εἶναι δὲ ἐντατικαὶ ἰδιότητες. Αἱ μᾶλλον ἐν χρήσει μονάδες διὰ τὰς C_Z, $\widehat{C}_Z$ καὶ c_Z εἶναι JK^{-1}, $JK^{-1}\,kg^{-1}$ καὶ $JK^{-1}\,mole^{-1}$ ἀντιστοίχως. Ἐν τούτοις εὐρύτατα χρησιμοποιεῖται εἰς τὰς ὡς ἄνω μονάδας ἡ θερμὶς ἀντὶ τῆς Joule.

Ἡ θερμοχωρητικότης δύναται νὰ λάβη τιμὰς θετικάς, μηδενικήν, ἢ ἀρνητικὰς ἀναλόγως τοῦ εἴδους τῶν συντεταγμένων Z.

Ἐκ τῶν ἀπείρων θερμοχωρητικοτήτων, αἱ ὁποῖαι ὁρίζονται ἐκ τῆς ἐξισώσεως (1), δύο εἶναι αἱ μᾶλλον ἐνδιαφέρουσαι, ὀνομαζόμεναι καὶ θεμελιώδεις. Ἡ πρώτη ἀναφέρεται εἰς συντεταγμένας Z, τὰς παραμορφωτικάς, τὰς ὁποίας γενικῶς συμβολίζομεν ὡς x (εἰς περίπτωσιν ἁπλοῦ σώματος τὸν ὄγκον), ἡ δὲ δευτέρα εἰς συντεταγμένας Z, τοὺς συντελεστὰς ἔργου (γενικευμένας δυνάμεις X, εἰς περίπτωσιν δὲ ἁπλοῦ συστήματος τὴν πίεσιν). Οὕτως ἔχομεν ἀντιστοίχως :

$$C_x = \left(\frac{dq}{dT}\right)_x \qquad \text{γενικῶς} \qquad (3.7.3)$$

$$C_V = \left(\frac{dq}{dT}\right)_V \qquad \text{ἁπλοῦν σύστημα} \qquad (3.7.4)$$

$$C_X = \left(\frac{dq}{dT}\right)_X \qquad \text{γενικῶς} \qquad (3.7.5)$$

$$C_P = \left(\frac{dq}{dT}\right)_P \qquad \text{ἁπλοῦν σύστημα} \qquad (3.7.6)$$

Ἐκ τούτων αἱ (4) καὶ (6) ὀνομάζονται θερμοχωρητικότητες ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον καὶ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἀντιστοίχως.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (3.5.6) καὶ (3.5.8), ὑπὸ συνθήκας σταθερότητος τῶν $n-1$ μεταβλητῶν x (παραμορφωτικῶν) εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν, τοῦ ὄγκου δὲ εἰς τὴν δευτέραν, λαμβάνομεν ἀντιστοίχως :

$$C_x = \left(\frac{dq}{dT}\right)_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x \qquad (3.7.7)$$

$$C_V = \left(\frac{dq}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (3.7.8)$$

Κατ' ἀνάλογον τρόπον καὶ μὲ ἀφετηρίαν τὰς ἐξισώσεις (3.6.12) καὶ (3.6.11), τηροῦντες σταθεροὺς τοὺς συντελεστὰς ἔργου (X καὶ P ἀντιστοίχως), λαμβάνομεν :

$$C_X = \left(\frac{dq}{dT}\right)_X = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_X \qquad (3.7.9)$$

$$C_P = \left(\frac{dq}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (3.7.10)$$

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν (3.7.1) ὁρισμοῦ τῆς θερμοχωρητικότητος ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ Z δύνανται νὰ ληφθοῦν μεταβληταὶ καταλλήλως ὁριζόμεναι διὰ τῶν ὑπολοίπων. Οὕτως εἰς τὴν περίπτωσιν ἁπλοῦ συστήματος δυνάμεθα νὰ ὁρίσωμεν τυχοῦσαν συνεχῆ συνάρτησιν $Z = f(P, V)$, ἡ ὁποία ἐν συνεχείᾳ νὰ ἀντικαταστήσῃ τὴν V ἢ P εἰς τὰς ἐξισώσεις (3.7.4) καὶ (3.7.6). Δεδομένου ὅτι ἡ ἐξίσωσις $Z = f(P, V) =$ σταθ. παριστᾷ μίαν γραμμὴν εἰς τὸ διάγραμμα P, V, ἡ γενικευμένη αὕτη θερμοχωρητικότης ὁρίζεται κατὰ μῆκος τῆς γραμμῆς ταύτης, ὡς ἀκριβῶς αἱ θεμελιώδεις θερμοχωρητικότητες C_P καὶ C_V ὁρίζονται κατὰ μῆκος ἰσοβαροῦς καὶ ἰσοχώρου δρόμου ἀντιστοίχως. Κατ᾽ αὐτὸν τὸν τρόπον δυνάμεθα νὰ ὁρίσωμεν ἀπειρίαν θερμοχωρητικοτήτων, δυναμένων νὰ λάβουν τιμὰς μεταξὺ $-\infty$ καὶ $+\infty$.

Ἐκ τῶν θεμελιωδῶν θερμοχωρητικοτήτων ἡ C_V, ἰδιαιτέρως εἰς ὑγρὰς καὶ στερεὰς φάσεις, λίαν δυσχερῶς δύναται νὰ προσδιορισθῇ πειραματικῶς. Ἀντιθέτως ἡ C_P προσδιορίζεται σχετικῶς εὐκόλως, ἐκ ταύτης δὲ ἐμμέσως, ὡς θὰ ἴδωμεν ἀργότερον, ὑπολογίζεται ἡ C_V.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς C_P χρησιμοποιεῖται ἡ ἐξίσωσις (3.6.8). Οὕτω μετρεῖται ἡ ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια ἡ προσφερομένη εἰς τὸ σύστημα, εὑρισκόμενον ὑπὸ συνθήκας ἀδιαβατικὰς καὶ σταθερᾶς πιέσεως, διὰ μικρὰν αὔξησιν δT τῆς θερμοκρασίας. Οὕτως ἔχομεν $\Delta H = - w_H^* = \overline{C}_P \delta T$, ὅπου $\overline{C}_P$ ἡ μέση τιμὴ τῆς ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν θερμοχωρητικότητος διὰ τὴν περιοχὴν δT. Σειρὰ μετρήσεων, καλυπτουσῶν συγκεκριμένην περιοχὴν θερμοκρασιῶν, δύναται διὰ καταλλήλου ἐπεξεργασίας νὰ δώσῃ τὴν ἐξάρτησιν τῆς C_P ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Ἡ τελευταία αὕτη ἀποδίδεται, διὰ δεδομένην περιοχὴν θερμοκρασιῶν, ὑπὸ ἐμπειρικῶν ἐξισώσεων τῆς μορφῆς:

$$C_P = \alpha + bT + cT^2$$

$$C_P = \alpha' + b'T - \frac{c'}{T^2} \qquad (3.7.11)$$

ὅπου α, b, c καὶ α′, b′, c′ σταθεραὶ χαρακτηριστικαὶ τῆς φύσεως τῆς οὐσίας. Ἡ τεχνικὴ μετρήσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τῆς οὐσίας, τὴν ἀπαιτουμένην ἀκρίβειαν καὶ τὴν περιοχὴν τῶν θερμοκρασιῶν.

§ 3.8. Ἰδανικὸν ἀέριον

Συμπεριφορὰ πραγματικοῦ ἀερίου διὰ $P \to 0$.

Ἐξισώσεις ἐκφράζουσαι τὸν τρόπον συνδέσεως μεταξὺ τῆς θερμοκρασίας, τῆς πιέσεως καὶ τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων κλειστοῦ ὁμοιογενοῦς συστήματος, δηλαδὴ ἐξισώσεις τῆς μορφῆς:

$$f(x_1, \ldots, x_{n-1}, P, T) = 0 \qquad (3.8.1)$$

ὀνομάζονται ***καταστατικαὶ*** ἐξισώσεις. Γενικώτερον, ὡς θὰ ἴδωμεν ἀργότερον, καταστατικαὶ ἐξισώσεις ὀνομάζονται ἐξισώσεις προκύπτουσαι ἐκ τῶν λεγομένων θεμελιωδῶν ἐξισώσεων διὰ μερικῆς παραγωγίσεως ὡς πρὸς ἑκάστην τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῆς θεμελιώδου; ἐξισώσεως. Εἰδικώτερον εἰς περιπτώσεις ὁμοιογενοῦς ἰσοτρόπου καθαρᾶς οὐσίας, π. χ. ἀερίου, ἡ (1) γράφεται :

$$f(P, T, V) = 0 \qquad (3.8\ 2)$$

Οἱ συντελεσταὶ διαστολῆς καὶ ἰσοθέρμου συμπιεστότητος ὁρίζονται ἀντιστοίχως διὰ τῶν σχέσεων :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (3.8.3)$$

$$k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad (3.8.4)$$

Τὸ ἀρνητικὸν σημεῖον εἰς τὴν δευτέραν τῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων ἐτέθη διὰ νὰ καταστήσῃ τὸν συντελεστὴν συμπιεστότητος θετικόν, δεδομένου ὅτι ἐκ τοῦ κριτηρίου μηχανικῆς εὐσταθείας μιᾶς φάσεως προκύπτει πάντοτε $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0$.

Τὰ ἀέρια, εἰς περιοχὰς πιέσεων χαμηλοτέρων τῆς κρισίμου, διακρίνονται τῶν συμπεπυκνωμένων φάσεων (στερεῶν καὶ ὑγρῶν) ἐκ τῆς λίαν ἐμφανοῦς διαφορᾶς εἰς τὴν συμπιεστότητα. Εἰς τὰς συμπυκνωμένας φάσεις ἡ τιμὴ τοῦ συντελεστοῦ συμπιεστότητος εἶναι μικρὰ καὶ πρακτικῶς ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως. Μὲ ἄλλας λέξεις ὁ ὄγκος τούτων, εἰς πρώτην προσέγγισιν, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως, εἰς καλλιτέραν δὲ προσέγγισιν ἐλαττοῦται γραμμικῶς μὲ τὴν πίεσιν. Εἰς τὰ ἀέρια ἀντιθέτως ὁ συντελεστὴς συμπιεστότητος εἶναι πολὺ μεγαλύτερος καὶ εἰς πρώτην προσέγγισιν ἰσοῦται πρὸς τὸ ἀντίστροφον τῆς πιέσεως, ἢ ἄλλως ὁ ὄγκος μεταβάλλεται, ἰσοθέρμως, ἀντιστρόφως ἀναλόγως τῆς πιέσεως. Οὕτω τὸ γινόμενον PV καὶ ὄχι ὁ ὄγκος, εἰς πρώτην προσέγγισιν, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως.

Πειραματικὰ δεδομένα ἰσοθέρμων μετρήσεων ἐπὶ ἀερίων, ἀποδιδόμενα εἰς διαγράμματα γινομένου PV ἔναντι τῆς πιέσεως, ὁδηγοῦν εἰς διαπίστωσιν ἀποδιδομένην ὡς ἀκολούθως :

Τὸ γινόμενον PV πραγματικῶν ἀερίων, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, τείνει πρὸς πεπερασμένον ὅριον, ὅταν ἡ πίεσις τείνῃ πρὸς τὸ μηδὲν (Νόμος Boyle). Οὕτω δι' οἱονδήποτε ἀέριον ἰσχύει :

$$\lim_{P\to 0}(PV) = A' \qquad T = \sigma\tau\alpha\theta. \qquad (3.8.5)$$

Ἡ σταθερὰ A' ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας, τῆς μάζης καὶ τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου.

Τὸ γινόμενον PV εἶναι ἐκτατικὴ ἰδιότης καὶ ἑπομένως διὰ καθαρὰν ὁμοιογενῆ οὐσίαν εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τῆς μάζης m. Οὕτως ἡ (5) γράφεται:

$$\lim_{P\to 0}(PV) = m\,A \qquad T = \text{σταθ.} \tag{3.8.6}$$

ὅπου A συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου. Δυνάμεθα πρὸς μέτρησιν τοῦ χημικοῦ περιεχομένου μιᾶς φάσεως νὰ χρησιμοποιήσωμεν ἀντὶ τῆς μάζης m τὸ ποσὸν οὐσίας n, μονὰς μετρήσεως τοῦ ὁποίου εἶναι τὸ γραμμομόριον, συνδεόμενον μὲ τὴν μᾶζαν m διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$m = Mn \tag{3.8.7}$$

ὅπου M ἡ γραμμομοριακὴ μᾶζα τῆς οὐσίας (μονάς: g mole^{-1}). Οὕτως ἡ (6) γράφεται:

$$\lim_{P\to 0}\left(P\frac{V}{n}\right) = MA = R' \qquad T = \text{σταθ.} \tag{3.8.8}$$

Εἶναι δυνατὸν νὰ ὁρίσωμεν ἀπὸ θερμοδυναμικῆς πλευρᾶς, χωρὶς δηλαδὴ ἀναφορὰν εἰς τὴν μοριακὴν θεωρίαν, τὴν μονάδα ποσοῦ οὐσίας, τὸ γραμμομόριον, ὡς τὴν μονάδα ἐκείνην ἡ ὁποία καθιστᾶ τὴν R' ἀνεξάρτητον τῆς φύσεως τῆς οὐσίας. Οὕτως, ἐὰν ἐκλέξωμεν διὰ τὸ ὀξυγόνον ὡς μονάδα ποσοῦ οὐσίας ποσότητα 32 g καὶ προσδιορίσωμεν βάσει ταύτης τὴν σταθερὰν $MA = R'$ ἐκ τῶν ἐξισώσεων (6), (7) καὶ (8), τὸ γραμμομόριον καὶ ἡ γραμμομοριακὴ μᾶζα οἱουδήποτε ἀερίου προσδιορίζεται ἐκ τῆς κατὰ τὸν ὡς ἄνω τρόπον μετρηθείσης σταθερᾶς R' καὶ ἐκ τῆς σταθερᾶς A, προσδιορισθείσης ἐκ τῆς ὁριακῆς τιμῆς τοῦ γινομένου PV διὰ τὸ ἀέριον τοῦτο (ἐξίσωσις (6)).

Οὕτω διὰ τῆς κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ὁρισθείσης μονάδος ποσοῦ οὐσίας, τοῦ γραμμομορίου, ἡ σταθερὰ R' καθίσταται ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου, ἐξακολουθεῖ ὅμως νὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Δυνάμεθα ὅμως νὰ δείξωμεν ὅτι, ἐὰν πρὸς μέτρησιν τῆς θερμοκρασίας χρησιμοποιηθῆ ἡ κλῖμαξ τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου, ἡ σταθερὰ R' εἶναι ἀνάλογος τῆς θερμοκρασίας. Ἡ κλῖμαξ τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου, (ἐξίσωσις 2.5.7) ὁρίζεται ὡς $\theta_i = 273.16 \lim_{P\to 0}\left(\frac{P}{P_3}\right)$, $V = \text{σταθ.}$ Αὕτη δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\theta_i = 273.16 \lim_{P\to 0}\frac{(PV/n)}{(PV/n)_3} = 273.16\,\frac{\lim\,(PV/n)}{\lim(PV/n)_3} \tag{3.8.9}$$

Ἑπομένως ἔχομεν :

$$\lim_{P\to 0}(PV/n) = \frac{\lim (PV/n)_3}{273.16}\,\theta_i = R\theta_i = RT \qquad (3.8.10)$$

$$\text{ἢ} \quad \lim_{P\to 0}(PV) = nRT \qquad (3.8.11)$$

ὅπου $R = \dfrac{\lim (PV/n)_3}{273.16}$, ἡ γνωστὴ σταθερὰ τῶν ἀερίων.

Ὁ ἀριθμητὴς εἰς τὴν τελευταίαν ἐξίσωσιν ἰσοῦται πρὸς τὴν R′ μετρηθεῖσαν εἰς τὸ τριπλοῦν σημεῖον τοῦ ὕδατος. Αὕτη εὑρέθη ἴση πρὸς 22.4144 lit atm $mole^{-1}$ καὶ ἐπομένως ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς τῶν ἀερίων ἰσοῦται :

$$R = 0.08206 \text{ lit atm } K^{-1} \text{ mole}^{-1} = 8.3143 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}.$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (7) καὶ (11) ἔχομεν :

$$M = RT \lim_{P\to 0} \frac{\varrho}{P} \qquad (3.8.12)$$

ὅπου $\varrho = \dfrac{m}{V}$ ἡ πυκνότης τοῦ ἀερίου. Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν ἀκριβῆ προσδιορισμὸν τῆς γραμμομοριακῆς μάζης τῶν ἀερίων.

Μίαν ἄλλην πηγὴν πληροφοριῶν ὡς πρὸς τὴν συμπεριφορὰν πραγματικῶν ἀερίων εἰς χαμηλὰς πιέσεις ἀποτελοῦν τὰ πειράματα τῶν Joule καὶ Washburn - Rossini. Ταῦτα ἀποσκοποῦν εἰς τὴν διερεύνησιν τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἀπὸ τὸν ὄγκον ἢ τὴν πίεσιν ὑπὸ ἰσοθέρμους συνθήκας.

Τὸ πείραμα Joule ἢ πείραμα ἐλευθέρας ἐκτονώσεως διεξάγεται ὡς ἀκολούθως : δοχεῖον μὲ ἀδιαβατικὰ καὶ ἀμετακίνητα τοιχώματα διαιρεῖται διὰ ἀδιαπεράτου εἰς ὕλην διαχωρίσματος εἰς δύο τμήματα. Τὸ ἓν τμῆμα περιέχει ἀέριον, τὸ δὲ ἕτερον εἶναι κενόν. Ἀφοῦ μετρηθῇ ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου, ἀφίεται τοῦτο νὰ ἐκτονωθῇ διὰ θραύσεως τοῦ διαχωρίσματος εἰς τὸν κενὸν χῶρον. Μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς νέας ἰσορροπίας μετρεῖται καὶ πάλιν ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου. Εἰς πειράματα διεξαχθέντα κατ᾽ αὐτὸν τὸν τρόπον δὲν διεπιστώθη πειραματικῶς μετρήσιμος διαφορὰ θερμοκρασίας.

Ὡς ἐκ τῶν συνθηκῶν διεξαγωγῆς των τὰ πειράματα Joule εἶναι ἰσοενεργειακά. Ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν ὡς συνάρτησιν τῆς θερμοκρασίας καὶ τοῦ ὄγκου, ἔχομεν :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \quad \text{διὰ} \quad w = 0,\; q = 0.$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως ταύτης προκύπτει:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \qquad (3.8.13)$$

Ἡ παράγωγος $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$, γνωστὴ ὡς συντελεστὴς Joule, ὡς προέκυψεν ἐκ τῶν πειραμάτων, ἰσοῦται πρὸς μηδέν. Ἀντιθέτως ἡ παράγωγος $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, ἡ ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον θερμοχωρητικότης τοῦ ἀερίου, εἶναι πάντοτε θετικὴ (κριτήριον θερμικῆς εὐσταθείας). Ἑπομένως ἐκ τῆς (13) προκύπτει ὅτι:

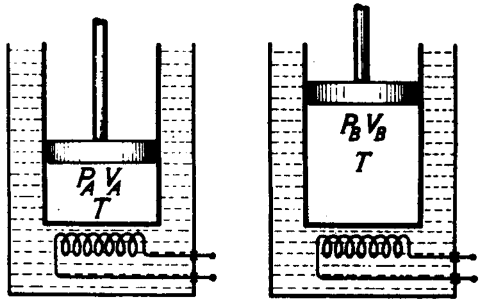
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{ἐλευθέρα ἐκτόνωσις} \qquad (3.8.14)$$

Ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν **ἐσωτερικὴν** ἐνέργειαν ὡς συνάρτησιν τῆς πιέσεως καὶ θερμοκρασίας, καταλήγομεν κατ᾽ ἀνάλογον τρόπον εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$. Τοῦτο δὲν ἀποτελεῖ ἀνεξάρτητον συνθήκην, δεδομένου ὅτι ἀκολουθεῖ ὡς συνέπεια τῆς (14). Οὕτως ἐκ τῆς ἐξισώσεως (Π. 1.11) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$. Ἡ παράγωγος ὅμως $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ εἶναι πάντοτε ἀρνητική. Ἑπομένως ἐκ τῆς (14) προκύπτει ὅτι καὶ ἡ $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$.

Εἰς τὸ πείραμα Joule τὸ πειραματικῶς μετρηθὲν μέγεθος εἶναι ὁ συντελεστὴς Jo[illegible] τὸ δὲ συμπέρασμα τῆς ἐξισώσεως (14) προκύπτει ἐμμέσως ἐκ τῆς ἐξισώσεως (13). Ἐὰν ὅμως ἡ τιμὴ τῆς παραγώγου $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ εἶναι πολὺ μικρά, εἶναι εὔκολον νὰ δειχθῇ, μέσῳ τῆς (13), ὅτι ὁ συντελεστὴς Joule πρέπει νὰ εἶναι πολὺ μικρός, ὥστε νὰ μὴ δύναται νὰ διαπιστωθῇ πειραματικῶς τυχὸν ὑπάρχουσα διαφορὰ θερμοκρασίας. Πρόσθετοι δυσκολίαι, συνυφασμέναι μὲ τὸ πείραμα Joule (μικρὰ θερμοχωρητικότης τοῦ ἀερίου ἔναντι τῆς θερμοχωρητικότητος τοῦ δοχείου κλπ.), καθιστοῦν σχεδὸν ἀδύνατον τὴν ἐξαγωγὴν ἀσφαλῶν συμπερασμάτων ὡς πρὸς τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἀπὸ τὸν ὄγκον ὑπὸ συνθήκας ἰσοθέρμους.

Διὰ τοὺς ὡς ἄνω λόγους οἱ Washburn καὶ Rossini ἀντιμετώπισαν τὸ πρόβλημα κατὰ διάφορον τρόπον. Τὰ πειράματά των διεξήχθησαν ἰσοθέρμως, ἐπεχειρήθη δὲ οὕτως ὁ ἄμεσος προσδιορισμὸς τῆς παραγώγου $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$.

Εἰς τὸ σχῆμα (1) ἀπεικονίζονται δύο ἰσόθερμοι καταστάσεις τοῦ πειράματος Washburn. Εἰς τὴν κατάστασιν A τὸ ἀέριον εὑρίσκεται συμπεπιεσμένον ἐντὸς δοχείου βυθιζομένου εἰς θερμιδόμετρον. Εἰς τὴν κατάστασιν B ἀπεικονίζεται τὸ ἀέριον μετὰ τὴν ἐκτόνωσιν εἰς τὴν πίεσιν P_B. Ἡ ἐκτόνωσις διεξάγεται ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, δηλαδὴ δι' ἀποτόμου μειώσεως τῆς ἀρχικῆς P_A εἰς τὴν τελικὴν P_B (π. χ. τὴν ἀτμοσφαιρικήν). Κατὰ τὴν διεργασίαν τῆς ἐκτονώσεως ἡ θερμοκρασία τοῦ συστήματος διατηρεῖται σταθερὰ διὰ προσφορᾶς ἠλεκτρικοῦ ἔργου



Σχῆμα 3.8.1. Σχηματικὴ παράστασις ἰσοθέρμου πειράματος Washburn.

(μέσῳ ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως) τὸ ὁποῖον καὶ μετρεῖται. Τὰ πειράματα ἐπαναλαμβάνονται διὰ διαφόρους ἀρχικὰς καταστάσεις καὶ τὴν αὐτὴν τελικήν. Ἂς ἐφαρμόσωμεν τὸν πρῶτον νόμον εἰς ἓν ἐκ τῶν πειραμάτων. Τὸ ἀέριον ἐξετέλεσεν ἐπὶ τοῦ περιβάλλοντος (τῆς ἀτμοσφαίρας) ἔργον $w = P_B(V_B - V_A)$ καὶ ἀπερρόφησεν ἐκ τοῦ θερμιδομέτρου θερμότητα q. Ἑπομένως διὰ τὸ ἀέριον ἰσχύει:

$$U(P_B, T) - U(P_A, T) = q - P_B(V_B - V_A) \qquad (3.8.15)$$

Ἐπίσης διὰ τὸ θερμιδόμετρον ἔχομεν:

$$\Delta U_\theta = q_\theta - w_\theta = q_\theta - w_H^* = q_\theta + |w_H^*|$$

$|w_H^*|$ ἡ ἀπόλυτος τιμὴ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ἔργου, τὸ δὲ σημεῖον + προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τὸ w_H^* εἶναι πάντοτε ἀρνητικὸν (προσφέρεται εἰς τὸ θερμιδόμετρον).

Δεδομένου ὅμως ὅτι ἡ κατάστασις τοῦ θερμιδομέτρου δὲν μετεβλήθη (ἡ θερμοκρασία παρέμεινεν σταθερά, ὡς καὶ ἡ ἐπ' αὐτοῦ ἀσκουμένη πίεσις) ἔχομεν:

$\Delta U_\theta = 0$ καὶ $q_\theta = -|w_H^*|$. Ἀλλὰ $q = -q_\theta = |w_H^*|$ καὶ ἐπομένως ἡ (15) γράφεται:

$$U(P_B, T) - U(P_A, T) = |w_H^*| - P_B(V_B - V_A)$$

ἢ ἄλλως $$U(P_A, T) - U(P_B, T) = P_B(V_B - V_A) - |w_H^*| \qquad (3.8.16)$$

Εἰς ὅλα τὰ πειράματα ἡ κατάστασις P_B, T εἶναι ἡ αὐτή, μεταβάλλεται δὲ ἡ ἀρχικὴ διὰ μεταβολῆς τῆς τιμῆς τῆς P_A. Ἄρα ἡ ἐξίσωσις (16) παρέχει τὴν δυνατότητα ὑπολογισμοῦ τῆς τιμῆς τῆς $U(P_A, T)$ ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν σταθερὰν τιμὴν $U(P_B, T)$. Ἑπομένως, ἐὰν ἀναγράψωμεν τὴν τιμὴν $U(P_A, T) - U(P_B, T)$, ἔναντι τῆς P_A, ἡ κλίσις τῆς καμπύλης παρέχει τὴν τιμὴν τῆς παραγώγου $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$ εἰς ἑκάστην τιμὴν πιέσεως καὶ διὰ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ πειράματος. Τὰ πειράμστα ἔδειξαν ὅτι διὰ πιέσεις κάτω τῶν 50 ἀτμοσφαιρῶν ἡ παράγωγος εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως, ἐξαρτᾶται ὅμως ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Οὕτω δυνάμεθα νὰ γράψωμεν $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = f(T)$, ἐκ τῆς ὁποίας δι' ὁλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

$$U = f(T)\ P + C(T) \tag{3.8.17}$$

ὅπου C σταθερὰ ὁλοκληρώσεως ἐξαρτωμένη ἐκ τῆς θερμοκρασίας μόνον. Ἡ τελευταία ἐξίσωσις δεικνύει ὅτι:

Ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν πίεσιν, τείνει ὅμως, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, πρὸς πεπερασμένην τιμὴν διὰ $P \to 0$ (Νόμος Joule).

Ἰδανικὸν ἀέριον. Ὡς ἤδη ἐλέχθη δὲν ὑπάρχει περιοχὴ πιέσεων, εἰς τὴν ὁποίαν τόσον τὸ γινόμενον PV ὅσον καὶ ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια πραγματικοῦ ἀερίου, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, νὰ εἶναι ἀνεξάρτητα τῆς πιέσεως, ἀμφότερα δὲ τὰ μεγέθη τείνουν πρὸς πεπερασμένον ὅριον διὰ $P \to 0$, ἡ τιμὴ τοῦ ὁποίου εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας μόνον. Ἐν τούτοις εἶναι χρήσιμον νὰ ὁρίσωμεν ὡς ἰδανικὸν ἀέριον, σύστημα ὑπακοῦον εἰς τὰς ἐξισώσεις:

$$PV = nR\theta_i = nRT \tag{3.8.18}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{ἢ} \quad U = f(T) \tag{3.8.19}$$

Αἱ δύο ὡς ἄνω ἐξισώσεις εἶναι ἀναγκαῖαι καὶ ἱκαναὶ διὰ τὸν πλήρη ὁρισμὸν τοῦ ἰδανικοῦ ἢ τελείου ἀερίου.

Ἡ συνθήκη $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$ προκύπτει ἀπὸ τὴν (19), ὡς ἤδη ἐλέχθη, καὶ δὲν ἀποτελεῖ ἀνεξάρτητον συνθήκην.

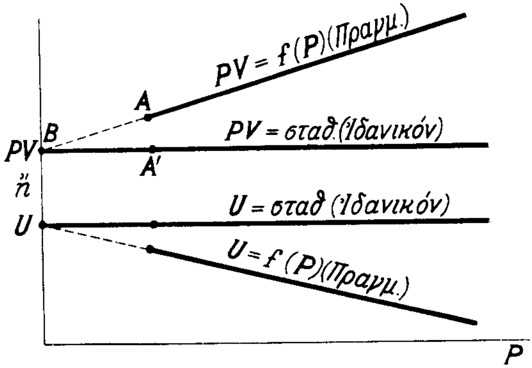
Ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ τῆς ἐνθαλπίας ἐν συνδυασμῷ μὲ τὰς ἐξισώσεις (18) καὶ (19) ἔχομεν:

$$H = U + PV = U + RT = f(T) + RT = F(T)$$

Ἑπομένως ἡ ἐνθαλπία ἰδανικοῦ ἀερίου εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας μόνον, ἢ ἄλλως:

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

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), ἐνῶ, ἐὰν χαρακτηρισθῇ ἐκ τῶν διαφορικῶν dT καὶ dP (θεωρουμένων ὡς ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν), δίδεται ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν (22).

Ἑπομένως ἔχομεν: $dq = C_V\, dT + PdV = C_P\, dT - VdP$ ἢ

$$(C_P - C_V) dT = PdV + VdP = d(PV) = nRdT$$

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 καθιστᾶ 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. Ἐπομένως 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 ἐπομένως 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.