ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ IV

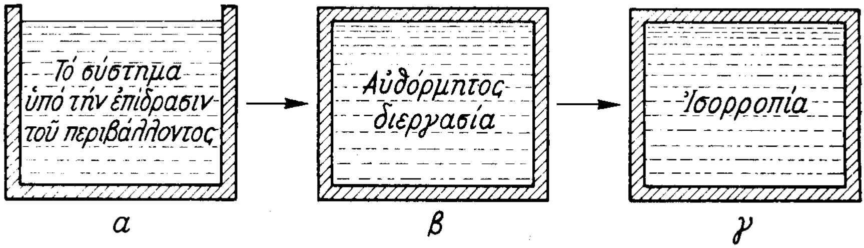
Ο ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ

§ 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.

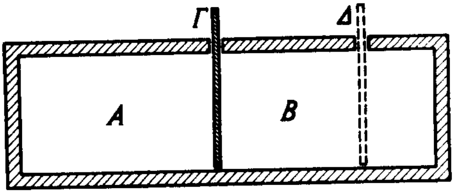


Σχῆμα 4.1.1. α) Τὸ σύστημα εὑρισκόμενον ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ περιβάλλοντος ὑφίσταται διεργασίαν. β) Τὸ σύστημα ἀπομονώνεται τοῦ περιβάλλοντος συνεχιζομένης τῆς διεργασίας αὐθορμήτως. γ) Τὸ σύστημα καταλήγει εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας.

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 $(q_1 - q_2)$.

Ἂς 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). Ἂς 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 οἱ 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 ἀντισταθμιστικὴν 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 → 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 → A.K καὶ τελικῶς ἔχομεν A.C ⇄ 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*.

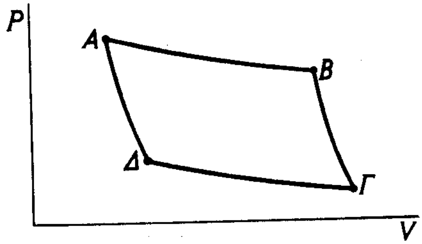
Κύκλος Carnot. Θεωρήσωμεν σύστημα περιγραφόμενον ἀπὸ δύο μεταβλητὰς P, V καὶ ὑποθέσωμεν ὅτι διαθέτομεν δύο ἀποθήκας θερμότητος θερμοκρασιῶν θ_1 καὶ θ_2, ($\theta_1 > \theta_2$). Τὸ σύστημα εὑρισκόμενον ἀρχικῶς εἰς κατάστασιν A θερμοκρασίας θ_1, πιέσεως P_A καὶ ὄγκου V_A φέρεται εἰς θερμικὴν ἐπαφὴν μὲ 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:

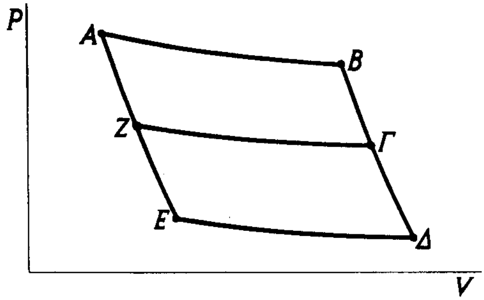
$$\frac{q_1}{q_2} = f(\theta_1, \theta_2) \tag{4.2.6}$$

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 γραφῆ ὑπὸ τὴν ἁπλουστέραν μορφήν:

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

Ἃς 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 ἐργασίας 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:

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

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 χρησιμοποιηθῆ πρὸς μέτρησιν τῆς θερμοκρασίας π.χ. ἡ $\theta' = f(\theta)$, πρέπει νὰ ἰσχύη:

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

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

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{T_1}{T_2} \qquad (4.2.14)$$

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 γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0 \qquad (4.2.15)$$

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:

$$q_\Sigma = \sum_{i=1}^{k} dq_i = w_\Sigma \tag{4.2.16}$$

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):

$$\frac{dq_0}{T_0} + \frac{dq_i}{T_i} = 0 \tag{4.2.17}$$

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

$$q_0 = -T_0 \sum_1^k \frac{dq_i}{T_i} \tag{4.2.18}$$

Ἐκ 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:

$$q_0 - q_\Sigma = w_{\Sigma'} \tag{4.2.19}$$

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

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

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). Ἀλλὰ δὲν δύναται νὰ εἶναι καὶ ἀρνητικόν, λόγῳ τῆς ἀντιστρεπτότητος τῶν κύκλων. Ἑπομένως ὡς μόνη παραμένουσα δυνατότης εἶναι $w = 0$ καὶ οὕτως ἐκ τῆς (20) προκύπτει:

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

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

$$\oint \frac{dq^\Sigma}{T} = 0 \tag{4.2.22}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

*μὴ ἀντιστρεπτάς

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

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

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

§ 4.3. Ἀρχὴ Καραθεοδωρῆ

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

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

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

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

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

$$dL = \sum_1^n \Psi_i \, dx_i \qquad (4.3.1)$$

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

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

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

Ἡ ἐξίσωσις:

$$dL = \sum_1^n \Psi_i \, dx_i = 0 \qquad (4.3.3)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ἔχει πάντοτε λύσιν τῆς μορφῆς (4).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ἱκανοποιοῦνται αἱ ὡς ἄνω συνθῆκαι (εὐκλείδειος χῶρος).

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

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

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

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

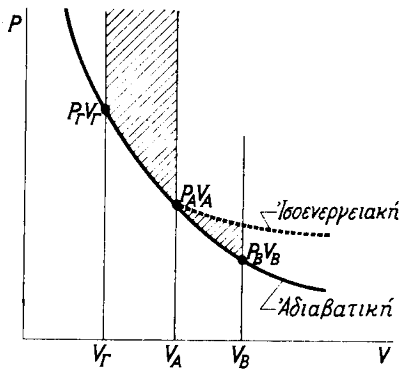
Ἑπομένως ἡ ὁλικὴ διαφορικὴ ἐξίσωσις:

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

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

$$dq = \lambda d\sigma \tag{4.3.19}$$

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



Σχῆμα 4.3.1. Ἐπιτρεπόμεναι ἀδιαβατικαὶ διεργασίαι ἁπλοῦ σώματος.

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

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

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

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

Θὰ χρησιμοποιήσωμεν ἀρχικῶς τὴν ἀρχὴν ταύτην εἰς ἀντιστρεπτὰς ἀδιαβατικὰς διεργασίας.

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

$$f(x_1, \ldots, x_n) = \sigma\tau\alpha\vartheta. \qquad (4.3.21)$$

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

$$\sigma = f(x_1, \ldots, x_n) \qquad (4.3.22)$$

διὰ τὴν ὁποίαν ἰσχύει:

$$d\sigma = 0 \quad \text{διὰ} \quad dq = 0 \qquad (4.3.23)$$

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

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

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

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

Δι' ἑκάστην ἀδιαβατικὴν ἐπιφάνειαν ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις:

$$d\sigma = \sum_{1}^{n} \frac{\partial \sigma}{\partial x_i}\, dx_i = 0 \qquad (4.3.25)$$

ὡς καὶ ἡ ἐξίσωσις (18):

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

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

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

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

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

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

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

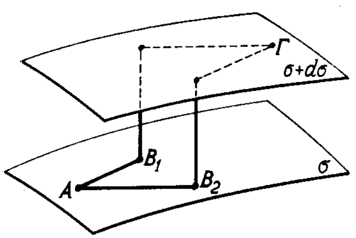
$$\Psi_i - \lambda \frac{\partial \sigma}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, \ldots, n) \tag{4.3.27}$$

Ἐκ τῶν (27), (17) καὶ (25) ἔχομεν:

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

δι' οἱανδήποτε ἀπειροστὴν ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν.

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



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

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

Ἄρα ἰσχύει: $$dq = \lambda d\sigma.$$

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

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

καὶ ἑπομένως ἡ (28) γράφεται:

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

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

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

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

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

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

ἔχομεν :

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

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

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

Γράφοντες τὴν (32) ὑπὸ τὴν μορφήν :

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

συμπεραίνομεν ἐκ τῆς (33) ὅτι :

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

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

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

Παραγωγίζοντες τὰς ἐξισώσεις (35) ὡς πρὸς θ λαμβάνομεν :

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

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

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

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

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

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

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

ἢ ἄλλως:

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

'Η μορφὴ τῶν συναρτήσεων Σ_1, Σ_2 καὶ Σ ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν συναρτήσεων ἐμπειρικῆς ἐντροπίας σ_1 καὶ σ_2, δηλαδὴ ἐκ τοῦ τρόπου ἀριθμήσεως τῶν ἀδιαβατικῶν τῶν συστημάτων Α καὶ Β.

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

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

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

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

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

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

καὶ κατ' ἀναλογίαν τοῦ συστήματος B διὰ τῆς :

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

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

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

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

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

Ἐκ τῆς τελευταίας ταύτης προκύπτουν αἱ :

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

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

$$\begin{aligned}\frac{\partial\Sigma}{\partial\sigma_2}\,\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_1}+\Sigma\,\frac{\partial^2\sigma}{\partial\sigma_2\partial\sigma_1}&=0\\ \frac{\partial\Sigma}{\partial\sigma_1}\,\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2}+\Sigma\,\frac{\partial^2\sigma}{\partial\sigma_1\partial\sigma_2}&=0\end{aligned} \tag{4.3.48}$$

Δι' ἀφαιρέσεως κατὰ μέλη τῶν ἐξισώσεων (48) προκύπτει:

$$\frac{\partial\Sigma}{\partial\sigma_1}\,\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2}-\frac{\partial\Sigma}{\partial\sigma_2}\,\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_1}=\frac{\partial(\Sigma,\sigma)}{\partial(\sigma_1,\sigma_2)}=0 \tag{4.3.49}$$

Ἀλλὰ ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις ἀποτελεῖ τὴν συνθήκην (βλέπε Π. 1. 27), ὅπως ἡ Σ εἶναι συνάρτησις τῆς ἐμπειρικῆς ἐντροπίας σ τοῦ συνθέτου συστήματος (τῆς τελευταίας ληφθείσης διὰ κατασκευῆς τῶν ἀδιαβατικῶν τούτου). Οὕτως ἀντὶ τῆς (46) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$\Sigma(\sigma)d\sigma=\Sigma_1(\sigma_1)d\sigma_1+\Sigma_2(\sigma_2)d\sigma_2 \tag{4.3.50}$$

Ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ Σ εἶναι μόνον συνάρτησις τῆς ἐμπειρικῆς ἐντροπίας τοῦ συνθέτου συστήματος, δυνάμεθα νὰ ὁρίσωμεν τὴν ἐντροπίαν τούτου δι' ἀναλόγου, ὡς καὶ διὰ τὰ ἁπλᾶ συστήματα, ἐξισώσεως, ἤτοι:

$$S=\frac{1}{C}\int\Sigma(\sigma)d\sigma+\text{σταθ.} \tag{4.3.51}$$

Οὕτως ἐκ τῆς (51) καὶ τῆς τρίτης τῶν (42) λαμβάνομεν καὶ διὰ τὸ σύνθετον σύστημα τὴν ἀνάλογον τῶν (45):

$$dq=TdS \tag{4.3.52}$$

Ἐκ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (31), (45) καὶ (52) προκύπτει ἡ:

$$dS=dS_1+dS_2 \tag{4.3.53}$$

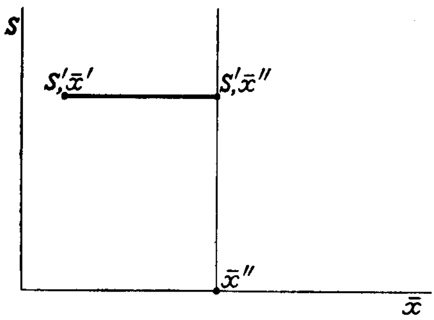
ἐκ τῆς ὁποίας δι' ὁλοκληρώσεως καὶ καταλλήλου ἐκλογῆς τῶν προσθετικῶν σταθερῶν λαμβάνεται ἡ ἐξίσωσις:

$$S=S_1+S_2 \tag{4.3.54}$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις ἐκφράζει τὴν προσθετικὴν ἰδιότητα τῆς ἐντροπίας.

Ἀρχὴ αὐξήσεως τῆς ἐντροπίας. Διὰ τὴν εἰσαγωγὴν τῶν συναρτήσεων τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας καὶ τῆς ἐντροπίας ἐχρησιμοποιήθη μέρος τῆς ἀρχῆς Καραθεοδωρῆ, δηλαδὴ τὸ ἀφορῶν εἰς ἀντιστρεπτὰς ἀδιαβατικὰς διεργασίας μόνον. Εἶναι ἑπομένως φυσικὸν νὰ ἐξετασθῇ καὶ ἡ δυνατότης ἐξαγωγῆς περαιτέρω συμπερασμάτων δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἀρχῆς ὑπὸ τὴν γενικωτέραν της μορφήν, δηλαδὴ χωρὶς τὴν ἐξαίρεσιν τῶν μὴ ἀντιστρεπτῶν ἀδιαβατικῶν διεργασιῶν.

Ἂς θεωρήσωμεν τυχαίως ἐπιλεγεῖσαν κατάστασιν συστήματος καὶ ἂς ἐξετάσωμεν ποῖαι καταστάσεις εἶναι προσιταὶ ἐκ ταύτης δι' ἀδιαβατικῆς γενικῶς διεργασίας καὶ πῶς δύνανται αὗται νὰ χαρακτηρισθοῦν ἐπὶ τῇ βάσει τῆς εἰσαχθείσης ἤδη ἰδιότητος τῆς ἐντροπίας. Πρὸς τοῦτο ἂς θεωρήσωμεν ὡς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς τοῦ συστήματος τὰς παραμορφωτικὰς $x_1, \ldots, x_{n-1}$ καὶ ὡς μὴ παραμορφωτικὴν τὴν ἐντροπίαν τούτου S (ὡς x_n μεταβλητήν). Ἡ ἀρχικὴ κατάστασις χαρακτηρίζεται ἀπὸ τιμὰς μεταβλητῶν ἔστω S', $\overline{x}'$ ($\overline{x}' = x'_1, \ldots, x'_{n-1}$). Ἂς ἐξετάσωμεν ἀδιαβατικὰς διεργασίας ὁδηγούσας εἰς ἰσομετρικὰς καταστάσεις (δηλαδὴ ἐχούσας τὰς αὐτὰς τιμὰς παραμορφωτικῶν συντεταγμένων, π. χ. ἰσοχώρους, ἐὰν ἡ μοναδικὴ παραμορφωτικὴ συντεταγμένη εἶναι ὁ ὄγκος). Αἱ τελευταῖαι αὗται καταστάσεις διαφοροποιοῦνται ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς ἐντροπίας. Ὑπενθυμίζομεν τὰ ἀνάλογα πειράματα τὰ ἀποδοθέντα διὰ τοῦ σχήματος (1). Εἰς ταῦτα ὡς μὴ παραμορφωτικὴ συντεταγμένη ἐλήφθη ἡ πίεσις ἀντὶ τῆς ἐντροπίας καὶ ἐξητάσθησαν ἰσόχωροι διεργασίαι. Διεπιστώθη ἡ δυνατότης προσεγγίσεως ἑνὸς συνόλου συνδεομένων ἰσοχώρων καταστάσεων διαφοροποιουμένων ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς πιέσεως. Κατ' ἀναλογίαν εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν εἶναι φυσικὸν νὰ θεωρήσωμεν τὰς ἰσομετρικὰς καταστάσεις, τὰς διαφοροποιουμένας ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς ἐντροπίας, ὡς ἀποτελούσας ἓν συνεχὲς σύνολον ἐπὶ μιᾶς ἰσοχώρου γραμμῆς ἢ γενικώτερον ἰσομετρικῆς ἐπιφανείας ἢ ὑπερεπιφανείας. Εἰς τὸ σχῆμα (3) παρίσταται σχηματικῶς σύνολον ἰσομετρικῶν καταστάσεων, ὡς καὶ τυχοῦσα ἀρχικὴ κατάστασις S', $\overline{x}'$. Μεταξὺ τῶν ἰσομετρικῶν καταστάσεων περιλαμβάνεται προφανῶς καὶ ἡ S', $\overline{x}''$, ἐπιτευχθεῖσα ἐκ τῆς ἀρχικῆς δι' ἀντιστρεπτῆς ἀδιαβατικῆς (ἰσοεντροπικῆς) διεργασίας. Τίθεται ὅμως τὸ ἐρώτημα, ἐὰν ὅλαι αἱ ἰσομετρικαὶ καταστάσεις $\overline{x}''$ εἶναι προσιταὶ ἐκ τῆς ἀρχικῆς δι' οἱασδήποτε ἀδιαβατικῆς διεργασίας Ἡ ἀπάντησις εἰς τὸ ἐρώτημα τοῦτο εἶναι συνυφασμένη μὲ ἀπάντησιν εἰς τὸ ἐρώτημα ἐὰν εἶναι δυνατὸν τὸ σημεῖον S', $\overline{x}''$ νὰ ἀποτελῇ ἐσωτερικὸν σημεῖον τοῦ συνόλου τῶν ἰσομετρικῶν σημείων $\overline{x}''$. Τοῦτο ὅμως εἶναι ἀδύνατον ἐκ τῆς ἀρχῆς Καρα-

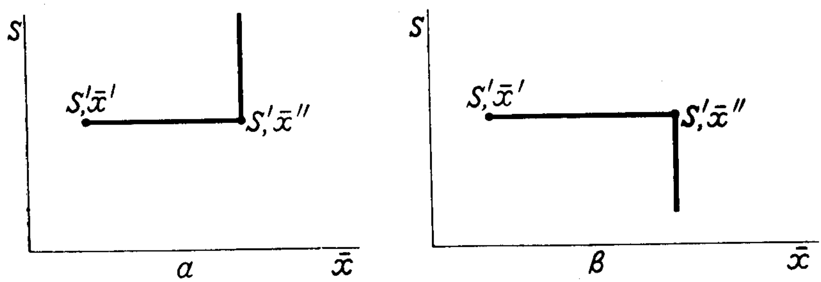


Σχῆμα 4.3.3. Σχηματικὴ παράστασις ἑνὸς συνόλου ἰσομετρικῶν καταστάσεων διαφοροποιουμένων ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς ἐντροπίας.

θεοδωρῆ διότι, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς γεωμετρίας τοῦ σχήματος (3), θὰ ἠδυνάμεθα ἐκ τῆς καταστάσεως S', $\bar{x}'$ δι' ἀδιαβατικῆς διεργασίας νὰ προσεγγίσωμεν ἰσομετρικὰς καταστάσεις κειμένας εἰς τὴν γειτονίαν τῆς καταστάσεως S', $\bar{x}''$. Ἐκ τούτων δι' ἰσοεντροπικῶν (ἀδιαβατικῶν καὶ ἀντιστρεπτῶν) διεργασιῶν, δηλαδὴ μεταβολῆς τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων $\bar{x}$, δυνάμεθα νὰ προσεγγίσωμεν οἱανδήποτε κατάστασιν κειμένην εἰς τὴν γειτονίαν τῆς καταστάσεως S', $\bar{x}'$. Τοῦτο ὅμως ἀντίκειται πρὸς τὴν ἀρχὴν Καραθεοδωρῆ ὑπὸ τὴν γενικωτέραν αὐτῆς διατύπωσιν. Ἡ μόνη παραμένουσα δυνατότης εἶναι ὅπως τὸ σημεῖον S', $\bar{x}''$ ἀποτελῇ ἀκραῖον σημεῖον τῆς ὁμάδος τῶν ἰσομετρικῶν καταστάσεων $\bar{x}''$, τῶν προσιτῶν δι' οἱασδήποτε ἀδιαβατικῆς διεργασίας ἐκ τῆς ἀρχικῆς S', $\bar{x}'$. Πράγματι εἰς τὴν τελευταίαν ταύτην περίπτωσιν, διὰ συλλογισμῶν ἀναλόγων πρὸς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ σημεῖον S', $\bar{x}''$ ἦτο ἐσωτερικὸν σημεῖον, καθίσταται ἀδύνατος ἡ προσέγγισις ἀδιαβατικῶς ὅλων τῶν καταστάσεων τῶν κειμένων εἰς δεδομένην γειτονίαν τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως. Οὕτω προκύπτει τὸ ἀκόλουθον σημαντικὸν συμπέρασμα:

Αἱ καταστάσεις, αἱ ὁποῖαι εἶναι προσιταὶ ἀδιαβατικῶς ἐκ δεδομένης καταστάσεως, εἶναι τοιαῦται, ὥστε τὰ ἰσχύῃ $S'' \geqslant S'$ δι' ὅλας ἐξ αὐτῶν ἢ $S'' \leqslant S'$ ἐπίσης δι' ὅλας ἐξ αὐτῶν.

Αἱ δύο δυνατότητες παρίστανται σχηματικῶς εἰς τὸ σχῆμα (4).



Σχῆμα 4.3.4. α περίπτωσις $S'' \geqslant S'$. β περίπτωσις $S'' \leqslant S'$.

Ποία ἐκ τῶν δύο ὡς ἄνω δυνατοτήτων ἰσχύει, δὲν προκύπτει ἐκ τῆς ἀρχῆς Καραθεοδωρῆ. Ἐκ πειραματικῶν ὅμως δεδομένων προκύπτει ὅτι, ἐὰν ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία ὁρισθῇ ὡς θετική, ἰσχύει ἡ περίπτωσις α τοῦ σχήματος (4). Δυνάμεθα ἑπομένως νὰ διατυπώσωμεν τὴν ἀκόλουθον ἀρχὴν τῆς αὐξήσεως τῆς ἐντροπίας:

Ἡ ἐντροπία τῆς τελικῆς καταστάσεως οἱασδήποτε ἀδιαβατικῆς διερ-

γασίας οὐδέποτε εἶναι μικροτέρα τῆς ἐντροπίας τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως.

Δυνάμεθα ἑπομένως νὰ γράψωμεν δι' οἱανδήποτε ἀδιαβατικὴν ἀπειροστὴν διεργασίαν τὴν σχέσιν:

$$dS \geqslant 0 \qquad (4.3.55)$$

'Η ἰσότης ἰσχύει εἰς περίπτωσιν ἀντιστρεπτῆς ἀδιαβατικῆς διεργασίας. Τέλος διὰ νὰ φθάσωμεν εἰς ἀποτέλεσμα ἀνάλογον πρὸς τὸ ἐκφραζόμενον ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (4.2.29), ἐπιτευχθὲν ἐκ τῆς ἀρχῆς C. K C., ἃς θεωρήσωμεν δύο συστήματα Σ καὶ Σ' εἰς διαθερμικὴν ἐπαφήν, σχηματίζοντα οὕτω σύνθετον σύστημα ἀδιαβατικῶς μονωμένον ἐκ τοῦ περιβάλλοντος.

Κατὰ μίαν μὴ ἀντιστρεπτὴν ἀπειροστὴν διεργασίαν μεταξὺ τῶν δύο συστημάτων θὰ ἰσχύσῃ βάσει τῆς (55):

$$dS_\Sigma + dS_{\Sigma'} > 0 \qquad (4.3.56)$$

'Εὰν τὸ σύστημα Σ' θεωρηθῇ ὡς ἀποθήκη θερμότητος, χρησιμεύουσα μόνον διὰ προσφορὰν ἢ ἀπορρόφησιν θερμότητος ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν T', ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (52): $dS_{\Sigma'} = \frac{dq'}{T'}$. Οὕτως ἡ ἀνισότης (56) γράφεται $\frac{dq'}{T'} + dS_\Sigma > 0$. Δεδομένου ὅτι $dq = -dq'$ ἡ ἀνισότης (56) γράφεται:

$$dS_\Sigma > \frac{dq}{T'} \quad ἢ \quad T'dS_\Sigma > dq \qquad (4.3.57)$$

'Η τελευταία αὕτη ἀνισότης εἶναι ὁμοία πρὸς τὴν ἀνισότητα (4.2.29).

Εἰς περίπτωσιν ἀντιστρεπτῆς διεργασίας ἔχομεν $T' = T$ καὶ ἀντὶ τῆς (57) ἰσχύει ἡ (52).

§ 4.4. Πρῶτος καὶ δεύτερος νόμος διὰ κλειστὰ συστήματα

'Εκ τοῦ πρώτου νόμου δι' ἀντιστρεπτὰς διεργασίας (ἐξισώσεις 3.5.17 - 18) ἔχομεν:

$$dU = dq - \sum_1^{n-1} X_i \, dx_i \quad καὶ \quad dU = dq - PdV \qquad (4.4.1)$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων τούτων μὲ τὴν (4.3.52) λαμβάνομεν ἀντιστοίχως:

$$dU = TdS - \sum_1^{n-1} X_i \, dx \qquad (4.4.2)$$

καὶ
$$dU = TdS - PdV \tag{4.4.3}$$
ἐκ τῶν ὁποίων ἡ (2) ἀναφέρεται εἰς γενικευμένον κλειστὸν σύστημα, ἡ δὲ (3) εἰς ὑδροστατικὸν ἐπίσης κλειστόν.

Τὸ ἀποτέλεσμα τοῦτο, προκῦψαν ἀπὸ θεώρησιν ἀντιστρεπτῶν διεργασιῶν, συνδέει μεγέθη τὰ ὁποῖα εἶναι συναρτήσεις τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Τοῦτο ὁδηγεῖ εἰς μίαν ἰδιαιτέρως σημαντικὴν γενίκευσιν, ἐπιτρέπουσαν τὴν ἐπέκτασιν τῆς ἐφαρμογῆς τῶν ἐξισώσεων (2) καὶ (3) ἐπὶ *οἱασδήποτε ἀπειροστῆς διεργασίας, ἀντιστρεπτῆς ἢ μή.*

Πρὸς ἀπόδειξιν τῆς γενικεύσεως ταύτης ἃς θεωρήσωμεν πείραμα ἀνάλογον πρὸς τὸ ἀποδιδόμενον ὑπὸ τοῦ σχήματος (4.1.2). Ἀέριον περιέχεται εἰς τὸν ἀριστερὰ τοῦ διαχωρίσματος Γ χῶρον, ὁ δὲ ὑπόλοιπος χῶρος εἶναι κενός. Ἐγγύτατα τοῦ διαχωρίσματος Γ εὑρίσκεται τὸ διαχώρισμα Δ, χωρίζον κενὸν χῶρον dV. Τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου ὡς καὶ τὰ διαχωρίσματα θεωροῦνται εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ὡς διαθερμικά, τὸ δὲ δοχεῖον εὑρίσκεται εἰς ἀποθήκην θερμότητος δεδομένης θερμοκρασίας. Θεωρήσωμεν δύο οριακοὺς τρόπους διεξαγωγῆς μιᾶς ἀπειροστῆς διεργασίας. Ἀπὸ δεδομένην κατάστασιν, ὁριζομένην ἀπὸ τιμὰς ὄγκου καὶ ἐντροπίας V καὶ S, τὸ σύστημα μεταβαίνει εἰς γειτονικὴν κατάστασιν ὁριζομένην ἀπὸ τιμὰς $V + dV$ καὶ $S + dS$ δι' ἀφαιρέσεως τοῦ διαχωρίσματος Γ. Τόσον τὸ διαφορικὸν dV ὅσον καὶ τὸ διαφορικὸν dS, ὡς διαφορικὰ τῶν συναρτήσεων V καὶ S, ἔχουν πλήρως καθωρισμένην τιμήν. Πρὸς τούτοις καὶ αἱ τιμαὶ τῶν συναρτήσεων P καὶ T εἶναι καθωρισμέναι ἐκ τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Ἑπομένως τὰ μὴ τέλεια διαφορικὰ PdV καὶ TdS ὁρίζονται πλήρως καὶ συνδέονται πρὸς τὸ τέλειον διαφορικὸν dU διὰ τῆς ἐξισώσεως (3). Δεδομένου ὅτι ἡ ἀπειροστὴ διεργασία ἐγένετο κατὰ τρόπον μὴ ἀντιστρεπτόν, ἔχομεν $dw \neq PdV$ (εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν, δεδομένου ὅτι ἡ ἐξωτερικὴ πίεσις ἦτο μηδενική, ἔχομεν $dw = 0$ καὶ ἑπομένως $dU = dq \neq TdS$). Μία ἄλλη ὁριακὴ περίπτωσις διὰ τὴν αὐτὴν ὡς ἄνω μετάβασιν εἶναι στατικὴ μετατόπισις τοῦ διαχωρίσματος Γ, χρησιμοποιουμένου ὡς ἐμβόλου, μέχρις ὅτου τοῦτο καταλάβῃ τὴν θέσιν τοῦ διαχωρίσματος Δ. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἔχομεν, λόγῳ ἀντιστρεπτότητος, $dq = TdS$ καὶ $dw = PdV$. Μεταξὺ τῶν ὁριακῶν τούτων περιπτώσεων ὑπάρχουν ἄπειροι περιπτώσεις διαφοροποιούμεναι ὡς πρὸς τὴν ταχύτητα διεξαγωγῆς τῆς ἀπειροστῆς ταύτης διεργασίας. Δηλαδὴ ἡ ἐκτόνωσις ἐπιτυγχάνεται διὰ χρησιμοποιήσεως τοῦ διαχωρίσματος ὡς ἐμβόλου καὶ μειώσεως τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως εἰς μηδὲν (εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν) καὶ εἰς $P - dP$ (εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν). Τὸ ἔργον θὰ κυμαίνεται μεταξὺ μηδενικῆς τιμῆς καὶ μιᾶς μεγίστης ἀντιστοιχούσης εἰς τὴν ἀντιστρεπτὴν ἐκτόνωσιν. Ἑπομένως διὰ τὸ ἔργον θὰ ἔχωμεν $dw = PdV - \varepsilon$, ὅπου ε μικρὸς ἀριθμός, ποικίλλων ἀναλόγως τοῦ τρόπου διεξαγωγῆς τῆς διεργασίας. Κατ' ἀναλογίαν καὶ διὰ τὴν ἀπορροφουμένην ὑπὸ τοῦ συστήματος θερμότητα ἰσχύει $dq = TdS - \varepsilon$ καὶ ἑπομένως ἔχομεν:

$$dq - dw = (TdS - \varepsilon) - (PdV - \varepsilon) = TdS - PdV = dU$$

Οὕτως ἐδείχθη ὅτι ἡ ἐξίσωσις (3) ἰσχύει γενικῶς δι' ἀπειροστὰς ἀντιστρεπτὰς καὶ μὴ διεργασίας

Ἡ γενίκευσις καὶ ὡς πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (2) ἀποδεικνύεται κατ' ἀνάλογον τρόπον.

Συνοψίζοντες δυνάμεθα νὰ γράψωμεν διὰ κλειστὰ συστήματα:

$$dU = dq - dw \qquad \text{Δι' ἀντιστρεπτὰς ἢ μὴ διεργασίας} \tag{4.4.4}$$

$$\left.\begin{aligned} dU &= dq - \sum_1^{n-1} X_i\, dx_i \\ dU &= dq - PdV \end{aligned}\right\} \qquad \text{Δι' ἀντιστρεπτὰς μόνον διεργασίας} \tag{4.4.5}$$

$$\left.\begin{aligned} dU &= TdS - \sum_1^{n-1} X_i\, dx_i \\ dU &= TdS - PdV \end{aligned}\right\} \qquad \text{Δι' ἀντιστρεπτὰς ἢ μὴ διεργασίας} \tag{4.4.6}$$

Διαφοροποίησις δὲ μεταξὺ ἀντιστρεπτῶν καὶ μὴ ἀντιστρεπτῶν διεργασιῶν ἀπαιτεῖ τὰς προσθέτους συνθήκας:

$$\left.\begin{aligned} dq &= TdS \\ dw &= PdV \;\; \text{ἢ} \;\; dw = \sum_1^{n-1} X_i\, dx_i \end{aligned}\right\} \qquad \text{Δι' ἀντιστρεπτὰς διεργασίας} \tag{4.4.7}$$

$$\left.\begin{aligned} dq &< TdS \\ dw &< PdV \;\; \text{ἢ} \;\; dw < \sum_1^{n-1} X_i\, dx_i \end{aligned}\right\} \qquad \text{Διὰ μὴ ἀντιστρεπτὰς διεργασίας} \tag{4.4.8}$$

Εἰς τὴν διερεύνησιν ταύτην ὑπετέθη ὅτι αἱ δύο γειτονικαὶ καταστάσεις εἶναι καταστάσεις ἰσορροπίας.

Ἡ ἐνίοτε γραφομένη ἀνισότης $TdS > dU + PdV$, διὰ μὴ ἀντιστρεπτὰς μεταβολάς, εἶναι ἐσφαλμένη, προκύπτει δὲ ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τῆς ἀνισότητος $TdS > dq$ (ὀρθῆς διὰ μὴ ἀντιστρεπτὰς μεταβολὰς) καὶ τῆς ἰσότητος $dq = dU + PdV$ ἰσχυούσης ὅμως *μόνον* δι' ἀντιστρεπτὰς διεργασίας.

§ 4.5. Πειραματικὸς προσδιορισμὸς τῶν συναρτήσεων U, S καὶ T

Εἰς τὴν παράγραφον (4.3) ἐδείχθη μὲν ἡ ὕπαρξις τῶν συναρτήσεων T καὶ S δὲν ἐδόθη ὅμως ἡ μορφὴ τῶν συναρτήσεων $g(\theta)$ καὶ $\Sigma(\sigma)$ καὶ ἑπομένως ὁ προσδιορισμὸς τῶν T καὶ S διὰ τῶν ἐξισώσεων ὁρισμοῦ των, (41) καὶ (43), δὲν καθίσταται δυνατός. Εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον θὰ περιγραφῇ μέθοδος προσδιορισμοῦ τῶν U, S καὶ T ἐκ πειραματικῶν δεδομένων.

Θεωρήσωμεν ἁπλοῦν ὑδροστατικὸν σύστημα, τοῦ ὁποίου ἐλήφθησαν πειραματικῶς αἱ ἰσόθερμοι καὶ αἱ ἀδιαβατικαὶ καμπύλαι, ἔστωσαν δὲ αἱ συναρτήσεις τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας καὶ ἐντροπίας ἀντιστοίχως:

$$\theta = f_1(P, V), \quad \sigma = f_2(P, V) \tag{4.5.1}$$

Πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι αἱ ὡς ἄνω συναρτήσεις δὲν εἶναι μοναδικαί, δεδομένου ὅτι καὶ αἱ συναρτήσεις:

$$\theta' = \varphi_1(\theta) = \varphi_1[f_1(P, V)] \quad \text{καὶ} \quad \sigma' = \varphi_2(\sigma) = \varphi_2[f_2(P, V)]$$

ἀποτελοῦν ἐπίσης ἀποδεκτὸν σύστημα ἀριθμήσεως τῶν ἰσοθέρμων καὶ ἀδιαβατικῶν καμπυλῶν.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4.4.3), θεωροῦντες τὸν ὄγκον V συνάρτησιν τῶν μεταβλητῶν σ καὶ θ, ἔχομεν:

$$dU = \left[T(\theta) \frac{dS(\sigma)}{d\sigma} - P\left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_\theta \right] d\sigma - P\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_\sigma d\theta \tag{4.5.2}$$

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν ταύτην, πρὸς ὑπόμνησιν, σημειοῦται ὅτι ἡ T ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν θ, ἡ δὲ S μόνον ἀπὸ τὴν σ. Εἰς τὰς ἀκολουθούσας ὅμως ἐξισώσεις, χάριν ἁπλότητος, δὲν θὰ σημειοῦται ἡ ὡς ἄνω ἐξάρτησις.

Ἐκ τῆς (2), δεδομένου ὅτι τὸ διαφορικὸν dU εἶναι τέλειον, ἔχομεν:

$$\frac{\partial}{\partial \theta}\left[T \frac{dS}{d\sigma} - P\left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_\theta\right] = \frac{\partial}{\partial \sigma}\left[-P\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_\sigma\right] \tag{4.5.3}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη, μετὰ τὴν διεξαγωγὴν τῆς παραγωγίσεως, γράφεται:

$$\frac{dT}{d\theta}\,\frac{dS}{d\sigma} = \frac{\partial P}{\partial \theta}\,\frac{\partial V}{\partial \sigma} - \frac{\partial P}{\partial \sigma}\,\frac{\partial V}{\partial \theta} = \frac{\partial(P,V)}{\partial(\theta,\sigma)} \tag{4.5.4}$$

Ἡ τελευταία δεικνύει ὅτι ἡ ἰακωβιανὴ ὁρίζουσα J(P,V) ἰσοῦται πάντοτε πρὸς τὸ γινόμενον δύο συναρτήσεων, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μία ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας, ἡ δὲ ἄλλη μόνον ἐκ τῆς ἐμπειρικῆς ἐντροπίας. Δυνάμεθα ἑπομένως νὰ γράψωμεν:

$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(\theta,\sigma)} = \Theta(\theta)\,\Phi(\sigma) \tag{4.5.5}$$

Ἐκ τῶν (4) καὶ (5) προκύπτει:

$$\frac{dT}{d\theta} = C\Theta(\theta) \tag{4.5.6}$$

καὶ

$$\frac{dS}{d\sigma} = \frac{1}{C}\,\Phi(\sigma) \tag{4.5.7}$$

Δι' ὁλοκληρώσεως τῶν (6) καὶ (7) ἔχομεν ἀντιστοίχως:

$$T = C\int \Theta(\theta)d\theta + T_0 \tag{4.5.8}$$

$$S = \frac{1}{C}\int \Phi(\sigma)d\sigma + S_0 \tag{4.5.9}$$

Περαιτέρω ἐκ τῆς (2) ἔχομεν:

$$U(\sigma,\theta) = f(\sigma,\theta) + U_0 \tag{4.5.10}$$

Εἰς τὰς ἀνωτέρω ἐξισώσεις αἱ σταθεραὶ C, S_0, U_0 δύνανται νὰ ἐπιλεγοῦν αὐθαιρέτως (εἶναι δηλαδὴ ἄνευ φυσικῆς σημασίας). Δὲν ἰσχύει ὅμως τὸ αὐτὸ καὶ διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς σταθερᾶς T_0. Ἡ τελευταία αὕτη πρέπει κατ' ἀρχὴν νὰ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τοῦ συστήματος καὶ ἑπομένως κοινὴ σταθερὰ δι' ὅλα τὰ συστήματα. Ἀφ' ἑτέρου δὲν δύναται νὰ ἐπιλεγῇ αὐθαιρέτως, καθ' ὅσον ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει αἱ τιμαὶ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας θὰ ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς αὐθαιρέτου τιμῆς T_0. Ἐὰν π. χ. T ἡ τιμὴ τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας, ὑπολογισθεῖσα ἐπὶ τῇ βάσει σταθερᾶς T_0, καὶ T' ἡ ὑπολογισθεῖσα ἐπὶ τῇ βάσει σταθερᾶς T'_0, θὰ ἔχωμεν ἐκ τῆς (4.4.3) διὰ τὰς δύο περιπτώσεις $dU = TdS - PdV$ καὶ $dU' = T'dS - PdV$ καὶ ἄρα $dU - dU' = (T - T')dS$, ἀποτέλεσμα προφανῶς ἄτοπον. Ἑπομένως ἡ T_0 πρέπει νὰ προσδιορισθῇ πειραματικῶς. Δεδομένου ὅτι, ὡς ἐλέχθη, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τοῦ συστήματος, δύναται διὰ τὸν προσδιορισμὸν αὐτῆς νὰ χρησιμοποιηθῇ ἁπλοῦν σύστημα. Πάντως ἡ διεργασία αὕτη πρέπει νὰ συνοδεύεται ἀπὸ μεταβολὴν εἰς τὴν ἐντροπίαν. Ἡ ἁπλουστέρα διεργασία εἶναι ἡ περίπτωσις ἐλευθέρας ἐκτονώσεως, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια παραμένει σταθερά, ἐνῶ ἀντιθέτως ἡ ἐντροπία αὐξάνεται.

Παράδειγμα ὑπολογισμοῦ τῶν U, S, T. Πρὸς πληρεστέραν κατανόησιν τοῦ ὑπολογισμοῦ τῶν U, S καὶ T θὰ δώσωμεν τὸν τρόπον ὑπολογισμοῦ εἰς συγκεκριμένην ἁπλῆν περίπτωσιν, τὴν περίπτωσιν ἰδανικοῦ ἀερίου, διὰ τὸ ὁποῖον αἱ συναρτήσεις ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας καὶ ἐμπειρικῆς ἐντροπίας δίδονται ὑπὸ τῶν ἐξισώσεων:

$$\theta = PV \tag{4.5.11}$$

$$\sigma = PV^{\gamma} \tag{4.5.12}$$

ὅπου γ σταθερά.

Ἐκ τῶν ἰδιοτήτων τῶν ἰακωβιανῶν (βλέπε Π. 1.22) ἔχομεν:

$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(\theta,\sigma)}=\frac{1}{\dfrac{\partial(\theta,\sigma)}{\partial(P,V)}}=\frac{1}{\left(\dfrac{\partial\theta}{\partial P}\right)_V\left(\dfrac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_P-\left(\dfrac{\partial\theta}{\partial V}\right)_P\left(\dfrac{\partial\sigma}{\partial P}\right)_V} \tag{4.5.13}$$

Μὲ χρῆσιν τῶν ἐξισώσεων (11) καὶ (12), ἡ (13) γράφεται:

$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(\theta,\sigma)}=\frac{1}{(\gamma-1)PV^{\gamma}}=\frac{1}{(\gamma-1)\sigma} \tag{4.5.14}$$

Ἡ (14), λόγῳ τῆς (4), δίδει τήν:

$$\frac{dT}{d\theta}\ \frac{dS}{d\sigma}=\frac{1}{(\gamma-1)\sigma} \tag{4.5.15}$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις δύναται νὰ χωρισθῇ εἰς τὰς ἐξισώσεις:

$$\frac{dT}{d\theta}=\Theta(\theta)=C \tag{4.5.16}$$

$$\frac{dS}{d\sigma}=\Phi(\sigma)=\frac{1}{C}\ \frac{1}{(\gamma-1)\sigma} \tag{4.5 17}$$

Δι᾽ ὁλοκληρώσεως τῶν (16) καὶ (17) λαμβάνομεν ἀντιστοίχως τάς:

$$T=C\theta+T_0 \tag{4.5.18}$$

$$S=\frac{1}{C(\gamma-1)}\ln\sigma+S_0 \tag{4.5.19}$$

Πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἐκ τῶν (11) καὶ (12) γράφομεν:

$$\theta=\frac{\sigma}{V^{\gamma-1}},\quad P=\frac{\theta}{V} \tag{4.5.20}$$

Ἀντικαθιστῶντες εἰς τὴν $dU=TdS-PdV$ τὰ T, dS καὶ P ἐκ τῶν (18), (19) καὶ (20), λαμβάνομεν:

$$dU=\frac{\theta}{\gamma-1}\,d\ln\sigma-\theta\,\frac{dV}{V}+\frac{T_0}{C(\gamma-1)}\,d\ln\sigma$$

ἡ ὁποία δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$dU=\frac{\theta}{\gamma-1}\,d\ln\frac{\sigma}{V^{\gamma-1}}+\frac{T_0}{C(\gamma-1)}\,d\ln\sigma=\frac{d\theta}{\gamma-1}+\frac{T_0}{C(\gamma-1)}\,d\ln\sigma$$

Δι᾽ ὁλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως ταύτης ἔχομεν:

$$U = \frac{\theta}{\gamma - 1} + \frac{T_0}{C(\gamma - 1)} \ln\sigma + U_0$$

ἢ

$$\Delta U = \frac{\Delta\theta}{\gamma - 1} + \frac{T_0}{C(\gamma - 1)} \ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \tag{4.5.21}$$

Αἱ τελευταῖαι δι' ἀντικαταστάσεως τῆς σ ἐκ τῆς πρώτης τῶν (20) μετατρέπονται εἰς τάς:

$$U = \frac{\theta}{\gamma - 1} + \frac{T_0}{C(\gamma - 1)} \ln(\theta V^{\gamma-1}) + U_0$$

ἢ

$$\Delta U = \frac{\Delta\theta}{\gamma - 1} + \frac{T_0}{C(\gamma - 1)} \ln \frac{\theta_2 V_2^{\gamma-1}}{\theta_1 V_1^{\gamma-1}} \tag{4.5.22}$$

'Εκ τῆς ἐφαρμογῆς τῶν ἐξισώσεων (21) εἰς τὴν περίπτωσιν ἐλευθέρας ἐκτονώσεως ἰδανικοῦ ἀερίου προκύπτει ὅτι μόνον εἰς περίπτωσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ $T_0 = 0$, ἡ ἐξίσωσις αὕτη συμφωνεῖ μὲ τὰ πειραματικὰ δεδομένα. 'Ως γνωστὸν ἡ ἐλευθέρα ἐκτόνωσις εἶναι μὴ ἀντιστρεπτὴ ἀδιαβατικὴ διεργασία καὶ ἑπομένως ἡ ἐντροπία κατὰ ταύτην αὐξάνεται. Αἱ συνθῆκαι διεξαγωγῆς τοῦ πειράματος εἶναι συνθῆκαι ἰσοενεργειακαὶ (πλήρως ἀπομεμονωμένον τὸ σύστημα) καί, ὡς ἐκ τοῦ πειράματος ἀποδεικνύεται, συγχρόνως καὶ ἰσόθερμοι. 'Επομένως ὁ δεύτερος ὅρος τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τῆς δευτέρας τῶν ἐξισώσεων (21) πρέπει νὰ μηδενίζεται, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον εἶναι δυνατὸν μόνον ἐὰν θέσωμεν $T_0 = 0$. 'Αλλὰ καὶ ἐκ τῶν ἐξισώσεων (22) καταλήγομεν εἰς τὸ αὐτὸ συμπέρασμα. Π. χ. σχηματίζοντες τὴν παράγωγον $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta$ βλέπομεν ὅτι αὕτη τότε μόνον μηδενίζεται, ὅταν θέσωμεν $T_0 = 0$.

Δεδομένου ὅτι, ὡς ἐλέχθη, οἱαδήποτε τιμὴ τῆς σταθερᾶς T_0 πρέπει νὰ εἶναι κοινὴ εἰς ὅλα τὰ συστήματα, ἡ ὡς ἄνω ὑπολογισθεῖσα μηδενικὴ τιμὴ πρέπει νὰ ἰσχύῃ γενικῶς. Οὕτως αἱ ἐξισώσεις (18) καὶ (21) πρέπει νὰ γραφοῦν ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$T = C\theta \tag{4.5.23}$$

$$U = \frac{\theta}{\gamma - 1} + U_0 \tag{4.5.24}$$

'Εὰν ὡς συνάρτησις τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας ἐλαμβάνετο ἡ κλῖμαξ τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου, ἡ ὁρισθεῖσα διὰ τῆς ἐξισώσεως (2.5.7) ἐκ τῆς ὁποίας προέκυψεν ἡ (3.8.18), θὰ εἴχομεν ἀντὶ τῆς (4.5.11) τὴν $\theta_i = \frac{1}{R} Pv$, ἡ ὁποία δίδει, ἀντὶ τῆς (23), τήν:

$$T = CR\theta_i \tag{4.5.25}$$

Ἐκλέγοντες τὴν $C = \frac{1}{R}$, ἔχομεν τελικῶς:

$$T = \theta_i \tag{4.5.26}$$

Οὕτω διεπιστώθη ἡ σύμπτωσις τῆς κλίμακος τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου πρὸς τὴν ἀπόλυτον ἢ θερμοδυναμικὴν κλίμακα.

Ἂν καὶ ἐκ τοῦ ὡς ἄνω προσδιορισμοῦ τῶν συναρτήσεων S καὶ T, αἳ ὁποῖαι ὡδήγησαν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, ἀποδεικνύεται ὅτι τόσον ἡ S ὅσον καὶ ἡ T δὲν δύνανται νὰ ἐξαρτῶνται ἐκ τῶν κατὰ τρόπον αὐθαίρετον ὁρισθεισῶν ἐμπειρικῶν συναρτήσεων θ καὶ σ, ἐν τούτοις μία περισσότερον τυπικὴ ἀπόδειξις εἶναι ἴσως ἀπαραίτητος.

Ἔστω ὅτι ἀντὶ τῶν συναρτήσεων θ καὶ σ, ἐχρησιμοποιήθησαν αἱ συναρτήσεις $\theta^* = f_1(\theta)$ καὶ $\sigma^* = f_2(\sigma)$, ὁριζόμεναι ὡς αὐστηρῶς αὔξουσαι. Ἐπαναλαμβάνοντες τοὺς ὑπολογισμοὺς μὲ τὰς νέας συναρτήσεις λαμβάνομεν:

$$\frac{dT}{d\theta^*}\,\frac{dS}{d\sigma^*} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(\theta^*, \sigma^*)} = \Theta^*(\theta^*)\Phi^*(\sigma^*) \tag{4.5.27}$$

Ἀλλὰ

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(\theta^*, \sigma^*)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(\theta, \sigma)}\,\frac{\partial(\theta, \sigma)}{\partial(\theta^*, \sigma^*)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(\theta, \sigma)}\,\frac{d\theta}{d\theta^*}\,\frac{d\sigma}{d\sigma^*}$$

δεδομένου ὅτι αἱ θ^* καὶ σ^* εἶναι συναρτήσεις μόνον τῶν θ καὶ σ ἀντιστοίχως.

Ἐκ τῆς τελευταίας ταύτης ἐξισώσεως λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὴν (5) ἔχομεν:

$$\frac{dT}{d\theta^*}\,\frac{dS}{d\sigma^*} = \Theta^*(\theta^*)\Phi^*(\sigma^*) = \Theta(\theta)\,\frac{d\theta}{d\theta^*}\,\Phi(\sigma)\,\frac{d\sigma}{d\sigma^*}$$

ἡ ὁποία δύναται νὰ χωρισθῇ εἰς τὰς ἐξισώσεις:

$$\frac{dT}{d\theta^*} = C\Theta^*(\theta^*) = C\Theta(\theta)\,\frac{d\theta}{d\theta^*} \tag{4.5.28}$$

$$\frac{dS}{d\sigma^*} = \frac{1}{C}\,\Phi^*(\sigma^*) = \frac{1}{C}\,\Phi(\sigma)\,\frac{d\sigma}{d\sigma^*} \tag{4.5.29}$$

Δι' ὁλοκληρώσεως τῶν δύο ὡς ἄνω ἐξισώσεων ἔχομεν:

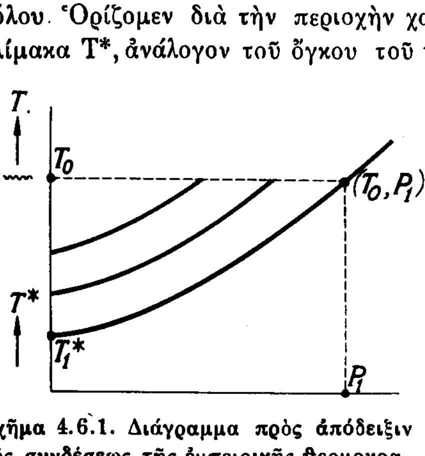
$$T = C\int \Theta^*(\theta^*)d\theta^* + T_0 = C\int \Theta(\theta)d\theta + T_0 \qquad (4.5.30)$$

$$S = \frac{1}{C}\int \Phi^*(\sigma^*)d\sigma^* + S_0 = \frac{1}{C}\int \Phi(\sigma)d\sigma + S_0 \qquad (4.5.31)$$

Οὕτως ἀποδεικνύεται ἡ μοναδικότης τῶν συναρτήσεων T καὶ S. Βεβαίως μόνον ἡ T εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τοῦ συστήματος (ἐξίσωσις 4.3.41).

§ 4.6. Μέτρησις ἐξόχως χαμηλῶν θερμοκρασιῶν

Ἡ μέτρησις τῆς θερμοκρασίας εἰς τὴν περιοχὴν $T \leqslant 1$ ἀποτελεῖ δυσχερὲς πρόβλημα. Ὅλα τὰ ἀέρια εἰς τὴν περιοχὴν ταύτην συμπυκνοῦνται πρὸς ὑγρὰ ἢ στερεὰ καὶ ἑπομένως ἀέριον σύστημα δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς θερμομετρικόν. Ἐπίσης ἡ ἀποκατάστασις θερμικῆς ἰσορροπίας εἶναι βραδεῖα, τὰ δὲ ἀνταλλασσόμενα ποσὰ θερμότητος σχετικῶς μικρά, διὰ νὰ μετρηθοῦν μὲ ἀκρίβειαν εἰς περίπτωσιν χρησιμοποιήσεως κύκλου Carnot ὡς θερμομέτρου. Ἡ ἐπίλυσις τοῦ προβλήματος συνδέεται μὲ τὸν δεύτερον θερμοδυναμικὸν νόμον καὶ ἀποτελεῖ ἐνδιαφέρον παράδειγμα ἐφαρμογῆς του. Ἂν καὶ εἰς τὴν πρᾶξιν ὡς θερμομετρικὸν σύστημα χρησιμοποιεῖται συνήθως παραμαγνητικὸν σύστημα, εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν, πρὸς καλυτέραν κατανόησιν τῆς ὑποκειμένης εἰς τὴν μέθοδον θεωρίας, θὰ χρησιμοποιήσωμεν συμπιεστὸν ὑγρὸν εὑρισκόμενον εἰς κύλινδρον ἐφωδιασμένον διὰ κινητοῦ ἐμβόλου. Ὁρίζομεν διὰ τὴν περιοχὴν χαμηλῶν θερμοκρασιῶν τὴν ἐμπειρικὴν κλίμακα T^*, ἀνάλογον τοῦ ὄγκου τοῦ ὑγροῦ, διὰ $P = 0$. Ἔστω ὅτι ἡ χαμηλοτέρα δυναμένη νὰ μετρηθῇ εἰς τὴν ἀπόλυτον κλίμακα θερμοκρασία εἶναι ἡ T_0. Δυνάμεθα νὰ ἐπιλέξωμεν τὸν συντελεστὴν ἀναλογίας εἰς τὴν κλίμακα T^*, εἰς τρόπον ὥστε ἡ τιμὴ τῆς T^* νὰ συμπίπτῃ μὲ τὴν τῆς T εἰς τὴν θερμοκρασίαν T_0. Οὕτω τὸ μέγεθος τοῦ βαθμοῦ εἰς ἀμφοτέρας τὰς κλίμακας συμπίπτει.



Σχῆμα 4.6.1. Διάγραμμα πρὸς ἀπόδειξιν τῆς συνδέσεως τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας T* πρὸς τὴν ἀπόλυτον.

Ἔστω διάγραμμα T ἢ T^*, P (σχ. 1), ὅπου ἡ τεταγμένη ἀντιστοιχεῖ εἰς $P = 0$. Θὰ δείξωμεν ὅτι δι' ὅλα τὰ σημεῖα ἐπὶ τῆς τεταγμένης $(T^*, 0)$, εἶναι δυνατὸν νὰ προσδιορισθοῦν τιμαὶ ἐντροπίας κατὰ τρόπον ἀνεξάρτητον τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας T^*. Πρὸς τοῦτο ἂς ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ τιμὴ τῆς ἐντροπίας εἰς τὸ σημεῖον (T_0, 0) εἶναι γνωστή, ἔστω S_0. Τὸ σύστημα ἐκ τῆς καταστάσεως ταύτης φέρεται ἰσοθέρμως καὶ ἀντιστρεπτῶς εἰς τὴν κατάστασιν (T_0, P_1). Ἡ ἐντροπία τοῦ συστήματος εἰς τὴν κατάστασιν ταύτην δύναται νὰ ὑπολογισθῇ διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$S_1 = S_0 + \int_0^{P_1} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T_0} dP \qquad (4.6.1)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως Maxwell (5.5.8) ἔχομεν:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\alpha V \qquad (4.6.2)$$

ὅπου α ὁ συντελεστὴς διαστολῆς τοῦ ὑγροῦ.

Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (1) γράφεται:

$$S_1 = S_0 - \int_0^{P_1} V\alpha dP \qquad (4.6.3)$$

Ἐκ τῆς τελευταίας ἐξισώσεως προσδιορίζεται ἡ S_1, ἐὰν εἶναι γνωστὸς ὁ ὄγκος καὶ ὁ συντελεστὴς διαστολῆς τοῦ ὑγροῦ εἰς θερμοκρασίαν T_0 καὶ διὰ τὴν περιοχὴν πιέσεων $0 - P_1$.

Ἐκ τοῦ σημείου (T_0, P_1) δι' ἀντιστρεπτῆς ἀδιαβατικῆς διεργασίας φέρομεν τὸ σύστημα εἰς τὸ σημεῖον (T_1^*, 0). Δεδομένου ὅτι ἡ διεργασία εἶναι ἰσοεντροπική, ἡ τιμὴ τῆς ἐντροπίας εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο εἶναι ἡ ὑπολογισθεῖσα διὰ τῆς ἐξισώσεως (3) S_1. Ἐπαναλαμβάνοντες τὴν ἐκτεθεῖσαν μέθοδον διὰ πιέσεις κειμένας μεταξὺ 0 καὶ P_1, προσδιορίζομεν τὴν τιμὴν τῆς ἐντροπίας διὰ διάφορα σημεῖα (T^*, 0) καὶ μάλιστα κατὰ τρόπον ἀνεξάρτητον τῆς ἐμπειρικῆς κλίμακος T^*. Οὕτως ἐκ τῶν μετρήσεων τούτων δύναται νὰ εὑρεθῇ ἡ μορφὴ τῆς συναρτήσεως:

$$S = f(T^*), \quad P = 0 \qquad (4.6.4)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως $dU = TdS - PdV$ διὰ διαφορίσεως ὡς πρὸς T^* διὰ $P = 0$ λαμβάνομεν:

$$\left(\frac{dU}{dT^*}\right)_{P=0} = C_P^* = T\left(\frac{dS}{dT^*}\right)_{P=0} \qquad (4.6.5)$$

δεδομένου ὅτι διὰ $P = 0$, $dq = dU$ καὶ $\left(\frac{dq}{dT^*}\right)_P = C_P^*$. Ἑπομένως:

$$T = C_P^* \left(\frac{dS}{dT^*}\right)_{P=0}^{-1} \qquad (4.6.6)$$

Οὕτως ἐκ μετρήσεων τῆς θερμοχωρητικότητος τοῦ ὑγροῦ εἰς τὴν κλίμακα T^*, ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6) δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἡ T εἰς ἕκαστον σημεῖον τῆς κλίμακος T^* καὶ ἑπομένως νὰ εὑρεθῇ ἡ συνάρτησις $T = f(T^*)$.

Εἰς περίπτωσιν παραμαγνητικοῦ ἅλατος, ἀντὶ τῆς πιέσεως ὑπεισέρχεται ἡ ἔντασις μαγνητικοῦ πεδίου, ἡ ἀδιαβατικὴ δὲ ἀπομαγνήτισις ἀντικαθιστᾶ τὴν ἀδιαβατικὴν ἐκτόνωσιν.