

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ II

### Ο ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

#### § 2.1. Τοιχώματα καὶ διαχωρίσματα

Ἡ διαίρεσις τῶν συστημάτων εἰς ἀνοικτά, κλειστὰ καὶ ἀπομεμονωμένα ἐκφράζει μίαν γενικὴν διάκρισιν τῶν ἀλληλεπιδράσεων μεταξὺ συστήματος καὶ περιβάλλοντος. Αὕτη στηρίζεται εἰς τὴν ὑπαρξίν τοιχωμάτων περιβαλλόντων τὸ σύστημα, μὴ ἀνηκόντων εἰς τοῦτο καὶ μὲ εἰδικὰς ἰδιότητας. Τὰ τοιχώματα εἰναι καὶ αὐτὰ φυσικὰ συστήματα, δυνάμενα νὰ ἀπομονώσουν μερικῶς ἢ πλήρως τὸ σύστημα ἀπὸ ἐπιδράσεις τοῦ περιβάλλοντος. Μία πλήρης ἀπομόνωσις τοῦ συστήματος ἀπαιτεῖ τοιχώματα μὲ τὰς ἀκολούθους ἰδιότητας: νὰ διαιηροῦν τὸν ὅγκον καὶ τὴν ἐπιφάνειαν καὶ γενικώτερον τὴν γεωμετρίαν τοῦ συστήματος σταθεράν, νὰ εἶναι ἀδιαπέρατα εἰς ὕλην, νὰ προστατεύουν τὸ σύστημα ἀπὸ ἐπιδράσεις διεριθομένας εἰς ἄπλην παρουσίαν ἀντικειμένων (διπλότοιχα τοιχώματα μὲ κενὸν χῶρον μεταξὺ τῶν τοιχωμάτων), νὰ μὴ ἐπιτρέπουν τὴν ἐπίδρασιν ἡλεκτρικῶν καὶ μαγνητικῶν πεδίων (θωράκισις δι' ὑπεραγωγήμους ὑλικοῦ) ὡς καὶ τὴν δίοδον ἡλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας (προστασία διὰ τελείως ἀνακλωσῶν ἐπιφανειῶν).

Κατὰ τὴν πρώτην φάσιν της ἡ θεωρία τῆς θερμοδυναμικῆς ἀναπτυσσεται ἐπὶ συστημάτων κλειστῶν, δηλαδὴ περιβαλλομένων μὲ τοιχώματα ἀδιαπέρατα εἰς ὕλην, τὰ δὲ συστατικὰ τοῦ συστήματος θεωροῦνται ὡς μὴ ἀντιδρῶντα χημικῶς. Ἐπομένως εἰς τὴν φάσιν ταύτην δὲν ὑπεισέρχονται ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ οἱ μᾶζαι ἢ ἔτεραι μεταβληταί, ἐκφράζουσαι ποσότητα οὖσιῶν ἢ σύνθεσιν τοῦ συστήματος.

Πρὸς περαιτέρω ἀπλοποίησιν δεχόμεθα τὴν ἀπουσίαν ἡλεκτρικῶν καὶ μαγνητικῶν πεδίων καὶ θεωροῦμεν τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ συστήματος μικράν ἐν σχέσει πρὸς τὸ μέγεθος τούτου, εἰς τρόπον ὥστε τυχὸν μεταβολαὶ εἰς τὴν ἐπιφάνειαν νὰ ἔχουν ἀμελητέαν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῶν ἰδιοτήτων τοῦ συστήματος εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τούτου. Ὁ τελευταῖος περιορισμὸς εἶναι ἵσοδύναμος πρὸς τὴν ὑπόθεσιν, κατὰ τὴν ὅποιαν ὡς ἐπιφάνεια τοῦ συστήματος λαμβά-

νεται ἡ γεωμετρικὴ ἐπιφάνεια, ἡ ὅριζομένη ἀπὸ τὰ κοινὰ περατωτικὰ σημεῖα τοῦ συστήματος καὶ τοῦ τοιχώματος, ἵτοι δὲν παρεμβάλλεται περιοχὴ ἀσυνεχείας μεταξὺ συστήματος καὶ τοιχώματος.

Τοιχώματα μὲ τὰς ἀναφερθείσας ἰδιότητας εἰς ἴδανικὸν βαθμὸν ἀποτελοῦν δριακὴν συμπεριφορὰν πραγματικῶν συστημάτων.<sup>3</sup> Εν τούτοις εἰς τὴν πρᾶξιν εἶναι δυνατὸν νὰ ἀνευρεθοῦν φυσικὰ συστήματα πληροῦντα τὰς προαναφερθείσας ἰδιότητας τοῦλάχιστον διὰ χρονικὴν διάρκειαν ἵκανην πρὸς πειραματικὴν μελέτην τοῦ συστήματος.

Ἡ δυνατότης πλήρους ἀπομονώσεως τοῦ ουστήματος εἶναι συνυφασμένη μὲ τὴν δυνατότητα ὑπάρχειας ἰσορροπίας, δεδομένου ὅτι ἡ τελευταίᾳ θὰ ἥτο ἄνευ ἔννοιας, ἐὰν τὸ σύστημα εὐρίσκετο ἐκτεθειμένον εἰς τὴν ἐπίδρασιν ἐνὸς συνεχῶς μεταβαλλομένου περιβάλλοντος. Ἀφ' ἑτέρου δῆμως σύστημα ἀπομεμονωμένον καὶ ἐπομένως δυνάμενον νὰ εὑρεθῇ μόνον εἰς καταστάσεις, τὰς ὅποιας ἐπιβάλλει ἡ πλήρης ἀπομόνωσις, παρουσιάζει μικρὸν πρακτικὸν ἐνδιαφέρον.<sup>4</sup> Ή μελέτη τοῦ συστήματος ἀπαιτεῖ τὴν δυνατότητα μεταβολῆς τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν του ἐντὸς ὀρισμένων δρίων. Τὸ τελευταῖον καθίσταται δυνατὸν διὰ συζεύξεως τοῦ συστήματος μὲ ἄλλα συστήματα, δυνάμενα νὰ ἀποτελέσουν μὲ τὸ πρῶτον ἐν ὑπερσύστημα ἢ σύνθετον σύστημα ἀπομεμονωμένον ἀπὸ τὸ περιβάλλον ἐν τῷ συνόλῳ του. Ἡ σύζευξις παρέχει τὴν δυνατότητα μερικῆς ἀλληλεπιδράσεως τῶν ἐπὶ μέρους συστημάτων, ὅδηγοῦσα εἰς μίαν ἀνακατανομὴν μιᾶς ἐκτατικῆς ἰδιότητος (ὅγκου, ἐνεργείας κλπ.) μεταξὺ τῶν ἐν συζεύξει συστημάτων.

Τὸ σύνθετον σύστημα, ἐκτὸς τῶν τοιχωμάτων τῶν περιβαλλόντων τοῦτο ἐν τῷ συνόλῳ του, περιέχει καὶ ἐσωτερικὰ τοιχώματα ἢ διαχωρίσματα, ἐπιτρέποντα τὴν ἐπιθυμητὴν ἑκάστοτε σύζευξιν. Εἶναι προφανὲς ὅτι ἐν ἴδανικὸν διαχώρισμα πρέπει νὰ ἐκπληροῖ τὰς ἀκολούθους δύο συνθήκας: α) νὰ εἶναι ἀπειρῶς λεπτὸν καὶ β) ὅταν εἰσάγεται εἰς σύστημα, εὑρισκόμενον ἥδη ἐν ἰσορροπίᾳ, νὰ μὴ μεταβάλῃ τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας.

Εἰς τὴν ὑπὸ τοῦ Καραθεοδωρῆ ἀξιωματικὴν θεομοδυναμικῆς τῶν κλειστῶν συστημάτων, τὴν ὅποιαν θὰ προσπαθήσωμεν ἐν γενικαῖς γραμμαῖς νὰ ἀκολουθήσωμεν, δύο εἴδη τοιχωμάτων καὶ διαχωρισμάτων ἀποτελοῦν ἀπαραίτητα στοιχεῖα, τὸ ἀδιαβατικὸν τοίχωμα καὶ διαχώρισμα καὶ τὸ διαθερμικὸν τοίχωμα καὶ διαχώρισμα.

**Ἄδιαβατικὸν τοίχωμα καὶ διαχώρισμα.** <sup>5</sup> Εστι τοιχώματα περιβαλλόμενον ἀπὸ τοιχώματα ἔξασφαλίζοντα πλήρη ἀπομόνωσιν ἀπὸ τὸ περιβάλλον καὶ εὑρισκόμενον ἐν ἰσορροπίᾳ. Εκ πείρας ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ κατάστασις ἰσορροπίας τοῦ συστήματος εἶναι δυνατὸν νὰ διαταραχθῇ μόνον διὰ μηχανικῶν μέσων, δηλαδὴ διὰ συζεύξεως πρὸς μηχανικὸν σύστημα, τὸ δοποῖον δύναται νὰ μεταβάλῃ τὰς παραμορφωτικὰς συντεταγμένας τούτου (π.χ. τὸν ὅγκο) ἢ νὰ θέσῃ εἰς κίνησιν ἀναδευτῆρα ἐνσωματωμένον εἰς τὸ σύστημα ἢ

νὰ ἐπιτρέψῃ τὴν δίοδον ἡλεκτρικοῦ ρεύματος μέσω ἀντιστάσεως ἐνσωματωμένης εἰς τὸ σύστημα. Εἶναι εὔχολον νὰ δειχθῇ ὅτι αἱ προαναφερθεῖσαι ἐπιδράσεις δύνανται νὰ ἀναχθοῦν εἰς μεταβολὰς ἐνὸς καθαρῶς μηχανικοῦ συστήματος, π.χ. εἰς τὴν μετακίνησιν σταθμῶν κατὰ τὴν κατακόρυφον, ή εἰς συμπίεσιν ἢ ἔκτασιν ἐνὸς ἑλατηρίου καὶ ἐπομένως εἶναι ἀπολύτως δικαιολογημένος ὁ χαρακτηρισμὸς τῆς διαταράξεως τῆς ἰσορροπίας τοῦ συστήματος, ὃς δφειλομένης εἰς καθαρῶς μηχανικὴν ἐπίδρασιν. Τοιχώματα καὶ διαχωρίσματα, παρέχοντα τοιαύτην δυνατότητα, πρὸς τούτοις δὲ μὴ ἐπιτρέποντα τὴν δίοδον ἡλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας, καλοῦνται ἀδιαβατικά. Διεργασίαι ἐπὶ συστημάτων μὲ τοιχώματα ἀδιαβατικὰ καλοῦνται ἀδιαβατικὰ διεργασίαι.

**Διαθερμικὸν τοιχόματα καὶ διαχωρίσματα.** Ἡ προαναφερθεῖσα δυνατότης διαταράξεως τῆς καταστάσεως ἰσορροπίας (χλειστοῦ) συστήματος δὲν ἀποτελεῖ μοναδικὸν τρόπον. Εἶναι δυνατὸν νὰ διαταραχθῇ ἢ ἰσορροπία συστήματος, ἔστω καὶ ἐὰν τὰ τοιχώματα τούτου παραμείνονταν ἀμετάθετα ἢ δὲν τεθῇ εἰς κίνησιν ὁ ἀναδευτήρος ἢ δὲν διέλθῃ ρεῦμα διὰ τῆς ἀντιστάσεως καὶ, γενικῶς, δὲν ὑπάρχῃ σύζευξις μὲ καθαρῶς μηχανικὸν σύστημα. Διατάραξις δυνατὸν νὰ σημειωθῇ ἐκ τῆς ἀπλῆς προσεγγίσεως ἐτέρων συστημάτων (π.χ. φλογὸς λύχνου). Τοιχώματα ἢ διαχωρίσματα ἐπιτρέποντα διατάραξιν τῆς καταστάσεως ἰσορροπίας τοῦ συστήματος μὴ δυναμένην νὰ ἀποδοθῇ εἰς μηχανικὴν ἀλληλεπίδρασιν καλοῦνται διαθερμικὰ (π.χ. μεταλλικὰ τοιχώματα). Ἡ διάκρισις τῶν τοιχωμάτων εἰς ἀδιαβατικὰ καὶ διαθερμικὰ ἐγένετο κατὰ τρόπον ἀνεξάρτητον τῆς ἐννοίας τῆς θερμότητος, ἢ δποία ἄλλωστε δὲν ἔχει εἰσέτι εἰσαχθῆ. Ἀντιθέτως ἢ διάκρισις αὐτῇ θέλει χρησιμοποιηθῆ ἐις τὸν δρισμὸν τῆς θερμότητος, μετὰ τὴν εἰσαγωγὴν τῆς δποίας, καὶ μόνον τότε, ὁ χαρακτηρισμὸς τῶν ἀδιαβατικῶν τοιχωμάτων ὡς θερμομονωτικῶν εἶναι δικαιολογημένος.

## § 2.2. Θερμικὴ ἀμοιβαία ἰσορροπία

Θεωρήσωμεν δύο ἀνεξάρτητα συστήματα, A καὶ B, περιβαλλόμενα ἀπὸ ἀδιαβατικὰ τοιχώματα, μὴ περιέχοντα ἐσωτερικῶς ἀδιαβατικὰ διαχωρίσματα καὶ εὑρισκόμενα εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας. Ἔστωσαν  $x_1, \dots, x_n$  καὶ  $y_1, \dots, y_m$ , ἀντιστοίχως, αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ τούτων. Ἐκ τούτων, αἱ  $x_1, \dots, x_{n-1}$  καὶ  $y_1, \dots, y_{m-1}$ , ἀνήκουσαι εἰς τὰς παραμορφωτικὰς συντεταγμένας, τηροῦνται σταθεραί. Τὰ δύο συστήματα φέρονται εἰς ἐπαφήν, ἀποτελοῦντα οὕτω σύνθετον σύστημα διαχωρίζομενον εἰς δύο διὰ σταθεροῦ ἀδιαβατικοῦ διαχωρίσματος. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνεξάρτητων μεταβλητῶν τοῦ συνθέτου συστήματος εἶναι  $n + m$  ( $n$  ἐκ τῶν  $x$  καὶ  $m$  ἐκ τῶν  $y$ ). Θεωρήσωμεν τὸ ἀδιαβατικὸν διαχωρίσμα τροποποιούμενον εἰς διαθερμικόν, παραμένον ὅμως σταθερὸν (καὶ ἀδιαπέρατον εἰς ὥλην). Γενικῶς διαπιστοῦται ὅτι,

ἡ ισορροπία ἀμφοτέρων τῶν τμημάτων τοῦ συνδέτου συστήματος διαταράσσεται, ἀποκαθισταμένης τελικῶς νέας καταστάσεως ισορροπίας, δύναμις ομένης θερμικῆς, μὲν διαφορετικὰς τιμᾶς εἰς τὰς μὴ παραμορφωτικὰς συντεταγμένας  $x_n$  καὶ  $y_m$ . Ὡς οὐσιώδης διαπίστωσις, ἐκ πείρας, προκύπτει ὅτι εἰς τὸ σύνθετον σύστημα, μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς διαταραχθείσης ισορροπίας ἐκ τῆς τροποποιήσεως τοῦ διαχωρίσματος εἰς δισθερμικόν, μειοῦται ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν ἀπὸ  $n+m$  εἰς  $n+m-1$ , δηλαδὴ κατὰ μονάδα. Τοῦτο ὑπόδηλο ὅτι μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν  $x$  καὶ  $y$  τοῦ συστήματος ὑπάρχει μία σχέσις τῆς μορφῆς:

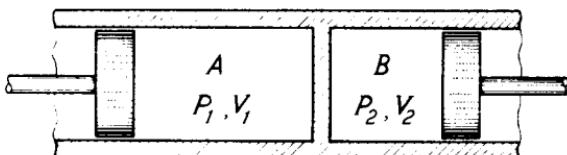
$$f_{1,2}(x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_m) = 0 \quad (2.2.1)$$

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

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

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

(Τὸ γεγονός ὅτι ἀδιαβατικὴ διεργασία δύναται νὰ συνδέσῃ τυχούσας καταστάσεις ἀντανακλᾶ εἰς τὴν δυνατότητα κινήσεως τοῦ ἐμβόλου μὲν τυχοῦσαν ταχύτητα, μὲν ἀποτέλεσμα τὴν ἀνταλλαγὴν διαφόρου ποσοῦ ἔργου διὰ δεδομένην μετακίνησιν τοῦ ἐμβόλου. Πρὸς τούτοις, πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπὸ ὅψιν ἡ δυνατότης προσφορᾶς μηχανικοῦ ἔργου δι<sup>o</sup> ἀναταράξεως, ἢ ἡ λεκτρικοῦ ἔργου μέσῳ ἀντιστάσεως κλπ., ὡς θὰ καταστῇ τοῦτο σαφέστερον κατὰ τὴν διατύ-



Σχ. 2.2.1 Πειραματικὴ διάταξις πρὸς ἀπόδειξιν τῆς θερμικῆς ισορροπίας.

πωσιν τῆς ἀρχῆς Καραθεοδωρῆ). Μετὰ τὴν τροποποίησιν ὅμως τοῦ τοιχώματος εἰς διαθερμικὸν ἡ νέα κατάστασις ἰσορροπίας καθιστᾶται πλήρως ἐκ τῶν τιμῶν τριῶν ἐκ τῶν τεσσάρων μεταβλητῶν. Π.χ. ἐὰν αἱ μεταβληταὶ  $P_1$  καὶ  $P_2$  καθορισθοῦν εἰς τυχούσας ἀλλὰ σταθερὰς τιμάς, δὲ δὲ ὅγκος  $V_1$  ἀκολούθως λάβῃ τυχοῦσαν τιμὴν π.χ. δι' ἀναταράξεως τοῦ συστήματος τούτου, ἡ διὰ διαβιβάσεως ἥλεκτρικον ρεύματος εἰς ἀντίστασιν ἐνσωματωμένην εἰς τὸ τμῆμα  $A$ , ἡ τιμὴ τῆς μεταβλητῆς  $V_2$  θὰ καθορισθῇ μονοσημάντως ἀπὸ τὰς τιμὰς  $P_1$ ,  $P_2$  καὶ  $V_1$ , βάσει τῆς ἔξισώσεως (1).

### § 2.3. Μηδενικός νόμος. Θερμοκρασία

Ἐστω, ἐκτὸς τῶν συστημάτων  $A$  καὶ  $B$  τῆς προηγουμένης παραγράφου καὶ τρίτον ἀνεξάρτητον σύστημα  $\Gamma$ , χαρακτηριζόμενον ἀπὸ τὰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς  $z_1, \dots, z_l$ . Ἡ θερμικὴ ἰσορροπία μεταξὺ τῶν  $A$  καὶ  $B$  χαρακτηρίζεται ὑπὸ τῆς (2.2.1), δηλαδὴ ὑπὸ τῆς ἔξισώσεως:

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

Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἡ θερμικὴ ἰσορροπία μεταξὺ τῶν συστημάτων  $B$  καὶ  $\Gamma$  καὶ  $\Gamma$  καὶ  $A$  χαρακτηρίζεται ἀντιστοίχως ὑπὸ τῶν ἔξισώσεων:

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

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

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

Δύο συστήματα, ενδισκόμενα εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν πρὸς τρίτον, ενδίσκονται καὶ ἀμοιβαίως εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν.

Ἡ διατύπωσις αὗτη ἀποτελεῖ τὸ περιεχόμενον τοῦ μηδενικοῦ νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς. Ὁ νόμος οὗτος πρέπει νὰ ἐρμηνευθῇ ὡς ἀκολούθως: Ἐστω σύστημα  $A$  εἰς τυχοῦσαν σταθερὰν κατάστασιν. Αἱ καταστάσεις δὲ συστημάτων  $B$  καὶ  $\Gamma$  ἔχουν ἐπιλεγῆ κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε, ἐὰν ταῦτα ἔλθουν διαδοχικῶς εἰς ἐπαφὴν μετὰ τοῦ  $A$ , νὰ διαπιστωταὶ ὅτι ὑφίσταται ἡδη θερμικὴ ἰσορροπία. Ἐὰν ἀκολούθως τὰ  $B$  καὶ  $\Gamma$  ἔλθουν εἰς θερμικὴν ἐπαφὴν ἀμοιβαίως, πρέπει ἀναγκαίως νὰ ὑφίσταται ἡδη θερμικὴ ἰσορροπία μεταξὺ τούτων.

Ως συνέπεια τοῦ μηδενικοῦ νόμου προκύπτει ὅτι ἐκ τῶν τριῶν ὡς ἀνω ἔξισώσεων δύο μόνον εἶναι ἀνεξάρτητοι, δεδομένου ὅτι ἡ ὑπαρξίας θερμικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ  $A$  καὶ  $B$  ἀφ' ἐνὸς καὶ  $B$  καὶ  $\Gamma$  ἀφ' ἐτέρου, δηλαδὴ ἡ ὑπαρξίας τῶν συνθηκῶν τῶν ἐκφραζομένων διὰ τῶν ἔξισώσεων (1) καὶ (2), καθιστᾶ ἀναγκαίαν τὴν ὑπαρξίαν θερμικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ  $\Gamma$  καὶ  $A$  καὶ ἐπομέ-

νως τὴν ἔξισωσιν (3). Ἐκ τούτων συμπέραίνομεν ὅτι αἱ ἔξισώσεις θερμικῆς ίσορροπίας πρέπει νὰ δύνανται νὰ γραφοῦν ὡς διαφορὰ δύο συναρτήσεων, ἐκάστη τῶν δοπίων νὰ περιέχῃ μεταβλητὰς τοῦ ἑνὸς συστήματος μόνον. Π.χ. ἡ (1) νὰ δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφὴν  $f_1(x_1, \dots, x_n) - f_2(y_1, \dots, y_m) = 0$ . Οὕτω τὸ σύστημα τῶν ἔξισώσεων (1 - 3) πρέπει νὰ είναι ίσοδύναμον πρὸς τὸ σύστημα ἔξισώσεων τῆς μορφῆς :

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

Τὸ συμπέρασμα τοῦτο δικαιολογεῖται ὡς ἀκολούθως: Μία τῶν ἔξισώσεων (1 - 3), ἔστω ἡ (3), δὲν είναι ἀνεξάρτητος καὶ ἐπομένως πρέπει νὰ προκύπτῃ ἐκ τῶν (1) καὶ (2). Παρατηροῦμεν δμως ὅτι αἱ (1) καὶ (2) περιέχουν μεταβλητὰς  $y$ , τὰς δοπίας δὲν περιέχει ἡ (3). Ἐκάστη δὲ μεταβλητὴ  $y$ , περιεχομένη εἰς τὴν (1), πρέπει ἀναγκαίως νὰ περιέχεται καὶ εἰς τὴν (2), διότι ἄλλως θὰ ἦτο ἀδύνατος ἡ ἀπαλοιφὴ ταύτης μεταξὺ τῶν (1) καὶ (2). Περαιτέρω ἡ διαδικασία ἀπαλοιφῆς μιᾶς ἐκ τῶν  $y$  πρέπει νὰ ὀδηγῇ εἰς ἀπαλοιφὴν ὅλων τῶν μεταβλητῶν  $y$ . Ἐπομένως αἱ μεταβληταὶ  $y_1, \dots, y_m$  πρέπει νὰ ὑπεισέρχωνται εἰς τὰς (1) καὶ (2) ὑπὸ τὸν αὐτὸν ἀλγεβρικὸν συνδυασμόν, ὥστε νὰ δύνανται νὰ γραφοῦν :

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

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

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

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

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

Μὲ ἄλλας λέξεις μὲ ἔκαστον σύστημα είναι συνυφασμένη μία συνάρτησις τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν (συντεταγμέιων) του, δυνομαζομένη συνάρτησις ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας, ἡ τιμὴ τῆς δοπίας είναι ἡ αὐτὴ δι᾽ ἐκείνας τὰς καταστάσεις δύο συστημάτων, τὰς δοπίας ταῦτα λαμβάνουν, ὅταν μεταξὺ τούτων ἀποκατασταθῇ θερμικὴ ίσορροπία. Ἡ τιμὴ τῆς συναρτήσεως τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας εἰς τὰς καταστάσεις ταύτας δυνομάζεται ἐμπει-

ρική θερμοκρασία, σημειοῦται δὲ διὰ τοῦ θ. Δύναται, οὗτως, ἡ συνθήκη θερμικῆς ίσορροπίας μεταξὺ δύο σωμάτων A καὶ B νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

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

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

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι, ἀν καὶ αἱ ἔξισώσεις (1) καὶ (7) ἐκφράζουν ἕξ ίσου ἴκανοποιητικῶς τὴν συνθήκην θερμικῆς ίσορροπίας μεταξὺ δύο σωμάτων, μόνον διὰ τῆς συνθήκης ὑπὸ τὴν μορφὴν (7), εἰσαχθείσης διὰ τοῦ μηδενικοῦ νόμου, ἐπετεύχθη ἡ εἰσαγωγὴ τῆς συναρτήσεως τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας, ὡς συναρτήσεως χαρακτηριστικῆς μόνον τῶν μεταβλητῶν τοῦ συστήματος.

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

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

ὅπου  $\varphi$  ἡ αὐτὴ συνάρτησις τῶν  $f_1$  καὶ  $f_2$ .

Ἡ ἀπαίτησις, ὅπως ἡ κατάστασις τῆς θερμικῆς ίσορροπίας καθορίζεται μονοσημάντως ὑπὸ τῆς ἔξισώσεως (1), ἐπιβάλλει ὠρισμένας προσθέτους συνθήκας εἰς τὴν συνάρτησιν τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας. Θεωρήσωμεν σύστημα A μὲν ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς  $x_1, \dots, x_n$ , εὑρισκόμενον εἰς θερμικὴν ίσορροπίαν πρὸς B μὲν συντεταγμένας  $y_1, \dots, y_m$ . Υποθέσωμεν ὅτι ἡ τιμὴ μιᾶς τῶν μεταβλητῶν του, π.χ. τῆς  $x_1$ , μετεβλήθη εἰς  $x'_1$ , χωρὶς νὰ μεταβληθῇ ἡ ἐμπειρικὴ θερμοκρασία. Επομένως δεχόμεθα ὅτι ίσχύει ἡ ἔξισωσις:

$$f_1(x_1, \dots, x_n) = f_1(x'_1, \dots, x_n) \quad (2.3.10)$$

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

$$f_1(x'_1, \dots, x_n) = f_2(y_1, \dots, y_m) \quad (2.3.11)$$

Ἐπομένως τὸ σύστημα A καὶ μετὰ τὴν μεταβολὴν τῆς τιμῆς μιᾶς τῶν μεταβλητῶν του ἔξακολουθεῖ νὰ πληροῖ τὴν συνθήκην ίσορροπίας πρὸς τὰς ἀρχικὰς καταστάσεις τῶν A καὶ B. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ συνθήκη ίσορροπίας  $f_{1,2}(x, y) = 0$  (1) ἐπιτρέπει δύο σύνολα τιμῶν δηλαδὴ  $x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_m$  καὶ  $x'_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_m$ , πρᾶγμα τὸ δόποιον εἶναι ἀντίθετον πρὸς τὴν ἀπαίτησιν τοῦ μονοσημάντου καθορισμοῦ τῆς καταστάσεως τῆς θερμικῆς ίσορροπίας. Επομένως ἡ ἔξισωσις (10) ὑπονοεῖ ὅτι  $x_1 = x'_1$ . Όμοίως, ἐὰν διὰ δεδομένον σύνολον τιμῶν x προκύπτουν δύο διάφοροι ἐμπειρικαὶ θερμοκρασίαι θ καὶ θ' (ὑπὸ τὰς αὐτὰς προϋποθέσεις ὁρισμοῦ τῆς θερμομετρικῆς κλίμακος, βλέπε κατωτέρω), ἡ συνθήκη τοῦ μονοσημάντου τῆς θερμικῆς ίσορ-

ροπίας παραβιάζεται, έκτος έτοντας  $\theta = \theta'$ .<sup>4</sup> Επομένως ή εμπειρική θερμοκρασία συστήματος μεταβάλλεται, έτοντας ή τιμή μιᾶς τῶν μεταβλητῶν μεταβληθή, έστω καὶ έτοντας αἱ τιμαὶ τῶν ὑπολοίπων παραμένουν σταθεραί.<sup>5</sup> Αντιστρόφως, έτοντας δύο καταστάσεις τοῦ συστήματος έχουν δύο διαφόρους εμπειρικὰς θερμοκρασίας, τούλαχιστον μία ἐκ τῶν μεταβλητῶν τοῦ συστήματος έχει διάφορον τιμὴν εἰς τὰς δύο καταστάσεις.

Υποθέτομεν δὲτι ή εμπειρική θερμοκρασία εἶναι συνεχῆς συνάρτησις τῶν μεταβλητῶν της.<sup>6</sup> Έκ τῶν λεχθέντων προκύπτει δὲτι ή συνάρτησις αὐτῇ δὲν δύναται νὰ ἔχῃ σημεῖα καμπῆς ή πεπερασμένα μήκη μηδενικῆς κλίσεως, θεωρουμένη ὡς συνάρτησις μιᾶς ἐκ τῶν μεταβλητῶν της, τῶν ὑπολοίπων μεταβλητῶν τηρουμένων σταθερῶν. Τοιαῦται συναρτήσεις δύνομάζονται αὐστηρῶς αὐξένουσαι ή αὐστηρῶς φθίνουσαι.<sup>7</sup> Εν συμφωνίᾳ πρὸς τὰ ἀνωτέρω καὶ οἰαδήποτε συνάρτησις φ τῆς ἔξισώσεως (7) πρέπει κατ' ἀνάγκην νὰ εἶναι αὐστηρῶς αὐξένουσαι ή φθίνουσαι ὡς πρὸς τὴν συνάρτησιν f, λαμβανομένην ὡς μίαν μεταβλητήν.

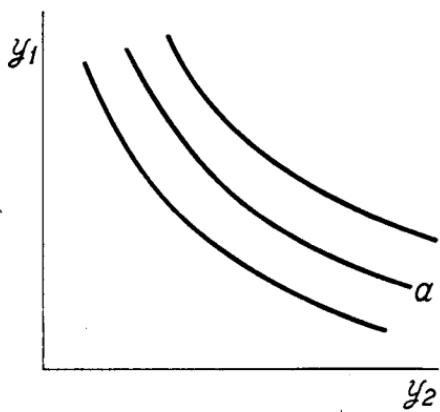
Η ἔξισωσις:

$$f(x) = \theta \quad (2.3.12)$$

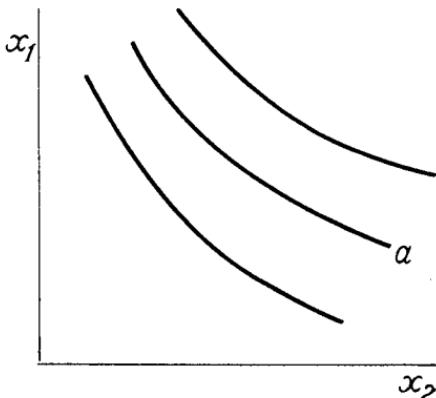
τῆς θ θεωρουμένης ὡς μεταβλητῆς παραμέτρου, δρίζει μίαν μονοπαραμετρικὴν οἰκογένειαν ὑπερεπιφανειῶν εἰς τὸν θερμοδυναμικὸν ή φασικὸν χῶρον τῶν n διαστάσεων. (Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν δύοταν n=2, δρίζει οἰκογένειαν ισοδέρμων καμπυλῶν, ὡς τῶν τοῦ σχήματος (1)). Η ισοδύναμος ἔξισωσις φ[f(x)] = φ(θ) ἀφήνει τὰς ίσωθέρμους αὐτὰς καθ' Ἑαντὰς ἀνεπηρεάστους. Απλῶς ἀντιστοιχεῖ εἰς διάφορον τρόπον ἀριθμήσεως τῶν ὑπερεπιφανειῶν, χωρὶς ὅμως νὰ διαταράξῃ τὴν διάταξιν τούτων (ή φ ἔχει ἐπιλεγῆ ὡς αὐστηρῶς αὐξένουσαι ή φθίνουσαι). Η ἐλευθερία εἰς τὴν ἐκλογὴν τῆς συναρτήσεως φ (δηλαδὴ τῆς ἀριθμήσεως τῶν ὑπερεπιφανειῶν) δικαιολογεῖ τὴν ὑπαρξίαν πολλῶν κλιμάκων θερμοκρασίας. Εἰς αὐτὸν ἀκριβῶς διφεύλεται καὶ διαρακτηρισμὸς τῆς οὕτως δριζομένης θερμοκρασίας ὡς εμπειρικῆς.

Ίσως δὲν εἶναι ἄσκοπον νὰ προσπαθήσωμεν νὰ καταλήξωμεν εἰς τὰ αὐτὰ ὡς ἄνω ἀποτελέσματα ἐπὶ τῇ βάσει ὀρισμένων ἀπλῶν πειραμάτων, καθιστῶντες οὕτω τὴν φυσικὴν σημασίαν τῶν ἀποτελεσμάτων περισσότερον διαυγῆ.<sup>8</sup> Εστωσαν δύο ἀπλὰ συστήματα A καὶ B (π.χ. δύο ρευστά), περιγραφόμενα μὲ μεταβλητὰς  $y_1, y_2$  καὶ  $x_1, x_2$  (π.χ. τὴν πίεσιν καὶ τὸν ὅγκον). Τοῦ πρώτου, χρησιμεύοντος ὡς προτύπου συστήματος, ή κατάστασις διατηρεῖται σταθερά, ἀντιστοιχούσα εἰς τυχούσας σταθερὰς τιμὰς τῶν μεταβλητῶν  $y_1$  καὶ  $y_2$ . Τὸ δεύτερον σύστημα φέρεται εἰς θερμικὴν ἐπαφὴν πρὸς τὸ πρότυπον, τηρουμένης σταθερᾶς μιᾶς τῶν δύο μεταβλητῶν του, π.χ. τῆς  $x_1$ , καὶ μετρεῖται ή τιμὴ τῆς  $x_2$  μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν ισορροπίας. Αἱ μετρήσεις ἐπαναλαμβάνονται μὲ διαφόρους σταθερὰς τιμὰς τῆς  $x_1$ . Δεδομένου δὲτι ἐκ τῶν

τεσσάρων μεταβλητῶν  $y_1, y_2, x_1, x_2$  μία μόνον εἶναι ἀνεξάρτητος (ώς προκύπτει ἐκ τῆς σταθερότητος τῶν τιμῶν  $y_1$  καὶ  $y_2$  ἀφ' ἐνὸς καὶ τῆς ἔξισώσεως τῆς μορφῆς (1) ἀφ' ἑτέρου), δυνάμεθα νὰ εὑρωμεν μίαν σχέσιν μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν  $x_1$  καὶ  $x_2$  τοῦ συστήματος B, ἀποδιδομένην γραφικῶς εἰς τὸ σχῆμα (1B) διὰ μιᾶς ἴσοθέρμου, χαρακτηριζομένης οὕτως ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἔκαστον σημεῖον ταύτης ἀντιστοιχεῖ πρὸς μίαν κατάστασιν τοῦ συστήματος, εὑρισκομένου εἰς θερμικὴν ἴσορροπίαν πρὸς τὴν αὐτὴν κατάστασιν τοῦ προτύπου συστήματος.<sup>4</sup> Επομένως ὅλαι αἱ καταστάσεις, αἱ ἀπεικονιζόμεναι ἀπὸ σημεῖα τῆς αὐτῆς ἴσοθέρμου, εἶναι καὶ ἀμοιβαίως εἰς θερμικὴν ἴσορροπίαν κατὰ τὸν μηδενικὸν νόμον. Διὰ μεταβολῆς τῆς καταστάσεως τοῦ προτύπου συστήματος A εἰς ἑτέραν, τηρουμένην ἐπίσης σταθερὰν κατὰ τὴν διεξαγωγὴν ἀναλόγων πειραμάτων, λαμβάνεται νέα ἴσοθέρμος κ.ο.κ. Οὕτω δύναται νὰ ληφθῇ ἡ οἰκογένεια καμπυλῶν τοῦ σχήματος (1B). Θὰ δεῖξωμεν ὅτι, βάσει τοῦ μηδενικοῦ νόμου, ἡ μορφὴ τῶν ἴσοθέρμων ἐνὸς συστήματος εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τοῦ προτύπου συστήματος, τὸ δποῖον ἔχοσι μοποιήθη διὰ τὴν λῆψιν τούτων.<sup>5</sup> Εστω δεύτερον πρότυπον σύστημα Γ, εὑρισκόμενον εἰς θερμικὴν ἴσορροπίαν πρὸς τὸ πρότυπον A κατὰ τὴν λῆψιν μιᾶς ἴσοθέρμου (α) τοῦ συστήματος B. Δι'οίανδήποτε κατάστασιν τοῦ συστήματος B, ἀντιστοιχούσαν εἰς τι σημεῖον τῆς ἴσοθέρμου α, θὰ ἔχωμεν τὸ σύστημα A εἰς θερμικὴν ἴσορροπίαν πρὸς τὸ B καὶ Γ συγχρόνως.<sup>6</sup> Επομένως ἡ ἴσοθέρμος α τοῦ συστήματος B, προσδιοριζομένη διὰ τοῦ προτύπου Γ, ἀντὶ τοῦ προτύπου A, θὰ διέρχεται διὰ τοῦ σημείου τούτου.



A



B

Σχ. 2.3.1. Ἱσόθερμοι δύο διαφόρων συστημάτων.

Τοῦτο σημαίνει ὅτι αἱ ἴσοθέρμοι ἐνὸς σώματος ἔξαρτωνται μόνον ἀπὸ τὴν φύσιν τούτου, εἶναι δὲ ἀνεξάρτητοι τῆς φύσεως τοῦ συστήματος, τὸ

όποιον ἔχρησιμοποιήθη διὰ τὴν λῆψιν τούτων. Τὸ συμπέρασμα τοῦτο δὲν εἶναι διάφορον ἀπὸ τὸ κατ' ἄλλον τρόπον ἥδη ἐπιτευχθέν, συμφώνως πρὸς τὸ δόποιον ἡ ἐμπειρικὴ συνάρτησις θερμοκρασίας συστήματος περιέχει μόνον μεταβλητὰς ἀναφερομένας εἰς τὸ σύστημα τοῦτο [βλέπε ἔξισωσιν (12)]. Πρὸς τούτους ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ συνάρτησις τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας δὲν εἶναι μοναδική. Δυνάμεθα νὰ ἐκλέξωμεν οἷονδήποτε σύστημα ὅριμηςεως τῶν Ισοθέρμων, λαμβάνοντες ἀπλῶς πρόνοιαν ὥστε νὰ μὴ διαταραχθῇ ἡ διάταξις τούτων. Δηλαδὴ ἐὰν τὸ ἐπιλεγέν σύστημα ἀνταποκρίνεται πρὸς ἀναλυτικὴν συνάρτησιν, τότε αὐτὴ πρέπει νὰ εἶναι αὐστηρῶς φθίνουσα ἢ αὐξουσα καὶ τὸ συμπέρασμα τοῦτο ἀντανακλᾶ εἰς τὴν δυνατότητα ἐκφράσεως τῆς συνθήκης (7) διὰ τῆς (9), ὅπου ἡ ἐλευθερία εἰς τὴν ἐκλογὴν τῆς συναρτήσεως φ (ἐντὸς τῶν ἐκτεθέντων περιορισμῶν) ἐκφράζει ἀκριβῶς τὴν ἐλευθερίαν εἰς τὴν ἀριθμησιν τῶν Ισοθέρμων.<sup>8</sup> Εφ' ὅσον ὅμως ἡ συνάρτησις φ ὁρισθῇ ἡ, τὸ αὐτό, ἐφ' ὅσον δὲ τρόπος ἀριθμήσεως τῶν Ισοθέρμων δι' ἓν σύστημα ἔχῃ ἐπιλεγῆ, ἡ αὐτὴ συνάρτησις πρέπει νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὴν ἐκφρασιν τῆς θερμικῆς Ισορροπίας δι' οἰνοδήποτε ἀλλο σύστημα, αἱ δὲ συζυγεῖς Ισόθερμοι, δηλαδὴ Ισόθερμοι συστημάτων ἀντιστοιχοῦσαι πρὸς τὴν αὐτὴν κατάστασιν προτύπου τινὸς συστήματος, θὰ χαρακτηρισθοῦν μὲ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν (σχ. 1 A, B).

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι, ἐκ τῶν μέχρι τοῦτο λεχθέντων, δὲν προκύπτει δυνατότης συσχετίσεως τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας σώματος πρὸς τὸ ψυχρὸν ἡ θερμὸν τούτου. Δὲν δύναται νὰ δικαιολογηθῇ ἀπαίτησις, ὅτι σῶμα ὑψηλοτέρας τιμῆς θερμοκρασίας πρέπει ἀναγκαίως νὰ εἶναι θερμότερον ἀπὸ σῶμα χαμηλοτέρας θερμοκρασίας, δεδομένου ὅτι ἡ κλῖμαξ θερμοκρασίας εἶναι τελείως αὐθαίρετος. <sup>9</sup> Οταν ἡ ἐννοια τοῦ θερμοῦ ἡ ψυχροῦ ὁρισθῇ ἐπὶ ἀντικειμενικῆς βάσεως (ἀντὶ τῆς συνήθους ὑποκειμενικῆς), ὡς τοῦτο θὰ δειχθῇ μετὰ τὴν εἰσαγωγὴν τῆς ἐννοίας τῆς θερμότητος, θὰ ἐπιτευχθῇ ἡ συσχέτισις μεταξὺ θερμοκρασίας καὶ τῆς ἐννοίας τοῦ θερμοῦ κατὰ τρόπον ἀντικειμενικόν.

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

Τέλος, διὰ τοῦτον δευτέρου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς θὰ ἐπιτευχθῇ, ὡς θὰ ἔδωμεν, ἡ ἐπιλογὴ μιᾶς κλίμακος, τῆς θερμοδυναμικῆς, ὡς μοναδικῆς, δηλαδὴ ἀνεξαρτήτου τῆς οἰασδήποτε χρησιμοποιηθείσης διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας κλίμακος.

## § 2.4. Θερμόμετρα

“Η μέτρησις τῆς θερμοκρασίας ἐνὸς σώματος προϋποθέτει τὴν ἀποκατάστασιν θερμικῆς ἰσορροπίας πρὸς σύστημα, τοῦ δποίου αἱ ἰσόθερμοι ἔχουν ἥδη χαραχθῆ εἰς κατάληλον διάγραμμα τῶν ἀνεξαρτήτων τοῦ μεταβλητῶν καὶ ἔχουν ἀφιθμηθῆ ἢ ἔχει δρισθῆ ἡ συνάρτησις ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας τούτου. Μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας θὰ μετρηθοῦν αἱ τιμαὶ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ συστήματος καὶ βάσει τοῦ διαγράμματος θὰ ἀναζητηθῆ ἡ ἰσόθερμος, ἡ τιμὴ τῆς ὅποιας θὰ χαρακτηρίσῃ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σώματος, ἢ ἐκ τῆς γνωστῆς συνάρτησεως ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας τοῦ συστήματος θὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῶν τιμῶν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν ἡ τιμὴ τῆς θερμοκρασίας. Τὸ σύστημα τοῦτο θὰ ἀποτελέσῃ τὸ δργανὸν μετρήσεως θερμοκρασίας δηλαδὴ τὸ θερμόμετρον.” Ἐν πρώτοις κατὰ τὴν ἀποκατάστασιν θερμικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ τοῦ σώματος καὶ τοῦ θερμομέτρου διαταράσσεται γενικῶς ἡ ἰσορροπία ἀμφοτέρων. Δεδομένου δτι ἐνδιαφέρει ἡ θερμοκρασία τοῦ σώματος πρὸ τῆς διαταράξεως τῆς καταστάσεώς του, πρέπει νὰ προβλεψθῇ ὥστε ἡ διατάραξις τῆς θερμικῆς ἰσορροπίας τοῦ σώματος νὰ εἶναι πρακτικῶς ἀμελητέα. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται ἐὰν ἡ μᾶζα τοῦ θερμομέτρου εἶναι πολὺ μικροτέρα τῆς τοῦ σώματος. Αἱ σχέσεις δηλαδὴ μαζῶν πρέπει νὰ εἶναι τοιαῦται ὥστε τὸ σῶμα πρέπει νὰ παίζῃ τὸν ρόλον ἀποθήκης θερμότητος (βλέπε § 3.5).

Τὸ θερμόμετρον ὡς σύστημα ἐκλέγεται μεταξὺ τῶν ἀπλουστέρων, δηλαδὴ μεταξὺ συστημάτων τὰ δποῖα δύνανται νὰ χαρακτηρίσθοῦν μὲ δύο μόνον ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς (π.χ. ορευστῶν). Περαιτέρω ἀπλοποίησις εἶναι δυνατή, ἐὰν ἐκ τῶν δύο ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν ἡ μία τηρηται εἰς δεδομένην σταθερὰν τιμήν. Οὕτως, ἡ συνάρτησις τῆς ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας θὰ περιέχῃ μίαν μόνον ἀνεξάρτητον μεταβλητήν, τὴν δικοίαν καὶ δινομάζομεν θερμομετρικήν ἰδιότητα τοῦ συστήματος. Σημειοῦντες τὴν παραμένουσαν ἀνεξάρτητον μεταβλητὴν διὰ καὶ δυνάμεθα νὰ γράψωμεν διὰ τὴν ἐμπειρικὴν συνάρτησιν θερμοκρασίας:

$$\theta = \varphi[f(x)] \quad (2.4.1)$$

Περαιτέρω δυνάμεθα νὰ ἐπιλέξωμεν τὴν συνάρτησιν φ εἰς τρόπον ὥστε  $\theta = x$ . Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται ἐὰν ἡ φ ἐκλεγῇ ὡς ἀντίστροφος συνάρτησις τῆς f. Ἐὰν δ. ἀφορά συστήματα ἐπιλεγοῦν, διὰ νὰ χρησιμεύσουν ὡς θερμόμετρα κατὰ τὸν ἐκτεθέντα τρόπον, εἶναι προφανὲς δτι τότε μόνον ἡ δι' αὐτῶν μετρουμένη θερμοκρασία σώματος θὰ ἔχῃ τὴν αὐτὴν τιμήν, ἐὰν ἡ αὐτὴ συνάρτησις φ, ἡ χρησιμοποιηθεῖσα εἰς ἐν τῶν θερμομέτρων, χρησιμοποιηθῆ καὶ δι' ὅλα τὰ ὑπόλοιπα θερμόμετρα, ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὴν ἔξισωσιν (2.3.9). Πρὸς τούτοις, τὸ μέγεθος τοῦ βαθμοῦ θερμοκρασίας πρέπει νὰ εἶναι

τὸ αὐτὸ δι’ ὅλα τὰ θερμόμετρα. Αἱ συνθῆκαι αὗται εἰς τὴν πρᾶξιν δὲν ἔχουν τηρηθῆ καὶ ἀπαιτεῖται ἡ πειραματικὴ ἀνεύρεσις καμπυλῶν ἢ ἔξισώσεων μετατροπῆς τῶν ἐνδείξεων ἐνὸς θερμομέτρου εἰς ἐνδείξεις ἑτέρου.

Εἶναι ἀπαραίτητος προϋπόθεσις, ὅπως τὸ σύστημα τὸ χρησιμοποιηθῆσόμενον ὡς θερμόμετρον μὴ περιέχῃ ἀδιαβατικὰ διαχωρίσματα, δεδομένου ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἔκαστον τμῆμα θὰ ἀποτελῇ ἀνεξάρτητον θερμόμετρον.<sup>3</sup> Επίσης τὸ ὄρος ἢ ἀνάλογα συστήματα δὲν δύνανται νὰ χρησιμεύσουν ὡς θερμόμετρα. Ως γνωστόν, δύο δείγματα ὑπάρχουν ὑπὸ τὴν αὐτὴν πίεσιν καὶ τὸν αὐτὸν εἰδικὸν ὅγκον δύνανται νὰ ἔχουν διαφόρους θερμοκρασίας. Οὕτως εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην παραβιάζεται ἡ μοναδικότης τῆς συνθήκης (2.2.1). Βεβαίως τοῦτο συμβαίνει εἰς ὁρισμένην περιοχὴν θερμοκρασιῶν, ἐκτὸς τῆς ὁποίας τὸ ὄρος δύνανται νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς θερμομετρικὸν σύστημα. Διὰ τὴν περιοχὴν ἐπικαλύψεως τῶν ἴσοθέρμων πρέπει νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἡ πίεσιν καὶ ὁ ὅγκος δὲν ἔπαρκον διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν τῆς καταστάσεως τοῦ ὄρους<sup>4</sup> Αντιθέτως, ἐὰν ἡ θερμοκρασία συμπεριληφθῇ μεταξὺ τῶν συντεταγμένων, ἡ κατάστασις τοῦ ὄρους καθορίζεται πλήρως διὰ τῶν τιμῶν δύο ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν.

## § 2.5. Θερμομετρικαὶ κλίμακες

Ως θερμομετρικαὶ ίδιότητες ἀπλοῦ συστήματος ἐπιλέγονται συνήθως ὁ ὅγκος ὑγροῦ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, ὁ ὅγκος δεδομένης μᾶξης ἀερίου ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, ἡ πίεσις ἀερίου ὑπὸ σταθερὸν ὅγκον, ἡ ἡλεκτρικὴ ἀντίστασις σύρματος μετάλλου ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν (ἀτμοσφαιρικήν), τὸ μῆκος μεταλλικῆς ράβδου ὑπὸ ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν, ἡ ἡλεκτρεγερτικὴ δύναμις ζεύγους μετάλλων, τὸ χρῶμα τεμαχίου μετάλλου καλ.

Ἡ θερμομετρικὴ κλίμαξ δρίζεται συνήθως διὰ γραμμικῶν ἔξισώσεων τῆς μορφῆς:

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

Διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς πρώτης ἔξισώσεως ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις τῶν δύο σταθερῶν, α καὶ β. Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῦνται συστήματα εὑρισκόμενα εἰς καταστάσεις δυναμένας νὰ ἀναπαραχθοῦν εὐκόλως. Τὰς καταστάσεις ταύτας ὀνομάζομεν σταθερὰ σημεῖα.<sup>5</sup> Ως τοιαῦται ἐπελέγησαν, πρὸ τοῦ ἔτους 1954, α) ἡ κατάστασις εἰς τὴν ὁποίαν καθαρὸς πάγος εὑρίσκεται ἐν ἴσορροπίᾳ πρὸς ὄρος κεκορεσμένον δι’ ἀέρος ὑπὸ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαιρίας (ἡ ἐντατικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος τούτου εἶναι πλήρως καθωρισμένη, ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ νόμου τῶν φάσεων) καὶ β) ἡ κατάστασις εἰς τὴν ὁποίαν καθαρὸν ὄρος καὶ ἀτμὸς τούτου εὑρίσκονται ἐν ἴσορροπίᾳ ὑπὸ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαιρίας, κατάστασις ἐπίσης πλήρως καθωρισμένη.<sup>6</sup> Η πρώτη τούτων ὀνο-

μάζεται σημείον πάγου, ή δὲ δευτέρα σημείον άτμων. Εἰς τὴν πρώτην κατάστασιν ἀντιστοιχεῖται αὐθαιρέτως εἰς τὴν οὕτως δνομαζομένην ἑκατονταβαθμιον κλίμακα ή κλίμακα Κελσίου ή τιμὴ τῶν 0 βαθμῶν, εἰς δὲ τὴν δευτέραν ή τιμὴ τῶν 100 βαθμῶν θερμοκρασίας. Χρησιμοποιοῦντες τὰς ἀνωτέρω τιμὰς εἰς τὴν πρώτην τῶν ἔξισώσεων (1) ἔχομεν:

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

ὅπου  $x_1$  καὶ  $x_2$  ή τιμὴ τῆς θερμομετρικῆς ἰδιότητος  $x$  τοῦ θερμομετρικοῦ συστήματος, δταν τοῦτο εὑρίσκεται εἰς θερμικὴν ἵσορροπίαν μὲ τὸ σημεῖον άτμων καὶ τὸ σημεῖον πάγου ἀντιστοίχως. Λύοντες τὰς ἔξισώσεις (2) ὡς πρὸς  $a$  καὶ  $b$  καὶ ἀντικαθιστῶντες τὰς τιμὰς τούτων εἰς τὴν πρώτην τῶν ἔξισώσεων (1) λαμβάνομεν:

$$\theta = -\frac{100}{x_1 - x_2} \quad x_2 + \frac{100}{x_1 - x_2} \quad x \quad (2.5.3)$$

Ἐπομένως ή θερμοκρασία  $\theta$  σώματος εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ διὰ μετρήσεως τιμῆς τῆς ἰδιότητος  $x$ , δταν τὸ θερμόμετρον ἀποκαταστήσῃ θερμικὴν ἵσορροπίαν πρὸς τὸ σῶμα· καὶ ἐκ τῶν  $x_1$  καὶ  $x_2$ , αἱ δοποῖαι ἀνταποκρίνονται πρὸς τὰς μετρηθείσας τιμάς, δταν τὸ θερμόμετρον εὑρίσκετο ἐν θερμικῇ ἵσορροπίᾳ πρὸς τὰ σταθερὰ σημεῖα άτμοῦ καὶ πάγου ἀντιστοίχως.

Δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν δευτέραν τῶν ἔξισώσεων (1) καὶ νὰ προσδιορίσωμεν τὴν σταθερὰν α βάσει τῶν αὐτῶν ὡς ἄνω σταθερῶν σημείων. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἀρκεῖ νὰ καθορισθῇ αὐθαιρέτως ή διαφορὰ θερμοκρασίας τῶν δύο σταθερῶν σημείων. Διὰ νὰ διατηρηθῇ τὸ μέγεθος τοῦ βαθμοῦ τὸ αὐτὸν ὡς εἰς τὴν κλίμακα Κελσίου ή διαφορὰ  $\theta_1 - \theta_2$  λαμβάνεται ἵση πρὸς  $100^{\circ}\text{C}$  ἀκριβῶς. Ο ὑπολογισμὸς τῆς θερμοκρασίας ἀπαιτεῖ, ὡς καὶ προηγουμένως, τὴν μέτρησιν τῶν τιμῶν  $x$ ,  $x_1$  καὶ  $x_2$  τῆς ἰδιότητος, δταν τὸ θερμόμετρον εὑρίσκεται εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ σῶμα τοῦ δοποίου τὴν θερμοκρασίαν θέλομεν νὰ μετρήσωμεν, τὸ σημεῖον άτμοῦ καὶ τὸ σημεῖον πάγου ἀντιστοίχως. Οὕτω, δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἔξισώσεως δύο φορὰς ἔχομεν:

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

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

$$\theta = \frac{100}{x_1 - x_2} \quad x \quad (2.5.4)$$

Δυσκολίαι συνυφασμέναι μὲ τὴν δυνατότητα ἀκριβοῦς ἀναπαραγωγῆς τῶν σταθερῶν σημείων πάγου καὶ άτμοῦ ὠδήγησαν εἰς τὴν ἐγκατάλειψιν χρησιμοποιήσεως τούτων ὡς προτύπων εἰς τὴν θερμομετρίαν. Ἀντ' αὐτῶν χρησιμοποιεῖται ὡς πρότυπον σταθερὸν σημεῖον εἰς τὴν θερμομετρίαν ή κα-

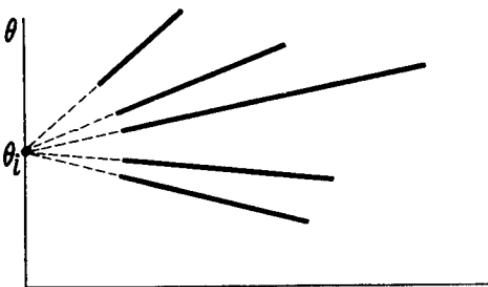
τάστασις συνυπάρξεως πάγου, ὑγροῦ καὶ ἀτμῶν φυσικοῦ ὄντος.<sup>4</sup> Η πλήρως καθοριζόμενη κατάστασις αὕτη δύναμαιται τριπλοῦ σημεῖον τοῦ ὄντος, ἡ δὲ θερμοκρασία ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς ταύτην καθωρίσθη αὐθαιρέτως εἰς 273.16 ἀκριβῶς.<sup>5</sup> Ή τιμὴ ἀνταποκρίνεται περίπου εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ τριπλοῦ σημείου, μετρηθεῖσαν βάσει τῆς κλίμακος τῆς ἔξισώσεως (4) καὶ μὲ θερμομετρικὴν ἰδιότητα τὴν πίεσιν (ὑπὸ σταθερὸν ὅγκον) ἀρείου, μὲ τεχνικὴν δὲ ἀνάλογον πρὸς τὴν περιγραφησομένην κατωτέρῳ εἰς τὴν κλίμακα ἴδανικον ἀερίου. Βάσει τῆς ὁρισθείσης τιμῆς τῆς θερμοκρασίας τῆς καταστάσεως τοῦ τριπλοῦ σημείου τοῦ ὄντος (τῆς τελευταίας λαμβανομένης ὡς προτύπου εἰς τὴν θερμομετρίαν) ἔχομεν ἐκ τῆς δευτέρας τῶν ἔξισώσεων (1) :

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

Οὔτως ἡ θερμοκρασία θ σώματος ὑπολογίζεται ἐκ μετρήσεως τῶν τιμῶν  $x$  καὶ  $x_3$  τῆς θερμομετρικῆς ἰδιότητος, διαν τὸ θερμόμετρον εὑρίσκεται εἰς ἵσορροπίαν πρὸς τὸ σῶμα καὶ τὴν κατάστασιν τοῦ τριπλοῦ σημείου τοῦ ὄντος ἀντιστοιχῶς.

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

Οὔτως ἡ θερμοκρασία τοῦ κανονικοῦ σημείου ζέσεως τοῦ ὄντος μετρουμένη διὰ συνήθους ὑδραργυρικοῦ θερμομέτρου καὶ διὰ θερμοστοιχείου ἐκ χαλκοῦ - νικελίου δίδει τιμὰς διαφερούσας ἄνω τῶν 100 βαθμῶν. Τοῦτο, ὡς ἥδη ἐτονίσθη, διφεύλεται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι αἱ ἴσοθερμοι τῶν διαφόρων συστημάτων, ἐκ τῶν χρησιμοποιηθέντων ὡς θερμομετρικῶν, δὲν ἡριθμήθησαν κατὰ τὸ σύστημα ἀριθμήσεως ἐνὸς ἀλλὰ κατὰ αὐθαιρέτον ἐκάστοτε σύστημα. Ἐπομένως δὲν ἀεμένετο σύμπτωσις τιμῶν θερμοκρασίας μετρουμένων διὰ θερμομετρικῶν συστημάτων, τῶν ὅποιων αἱ ἐμπειρικαὶ συναρτήσεις δὲν ὑπακούουν εἰς τὴν συνθήκην (2.3.9).



\*Ἐν τούτοις, θερμοκρασίαι, μετρηθεῖσαι μὲ θερμομετρικὰ συστήματα ἀρέια καὶ μὲ τριπλοῦ σημείου διάφορα ἀρέια. Σχ. 2.5.1. Ἐξάρτησις τῆς θερμοκρασίας σώματος ἀπὸ τὴν τιμὴν τῆς πίεσεως τοῦ θερμομέτρου εἰς τὸ τριπλοῦ σημείου διὰ διάφορα ἀρέια.

σταθεράν πίεσιν), προσεγγίζουν τόσον ίκανοποιητικώτερον όσον άραιοτέρα είναι ή κατάστασις τούτων. Μετρήσεις θερμοκρασίας γενόμεναι έπι της αυτής καταστάσεως συστήματος (π.χ τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ θερμομέτρου) διὰ χρησιμοποιήσεως διαφόρων άερίων καὶ εἰς πιέσεις μικροτέρας της άτμοσφαιρικής, παρίστανται εἰς τὸ σχῆμα (1).

Εἰς τοῦτο παρίσταται ή θερμοκρασία σώματος, ενδικούμενου εἰς σταθεράν δεδομένην κατάστασιν, μετρήσεισα διὰ χρησιμοποιήσεως ὡς θερμομέτρου άερίου καὶ ὡς θερμομετρικής ίδιοτητος της πιέσεως τούτου (ὑπὸ σταθερὸν δύγκον), ύπολογισθεῖσα δὲ βάσει της ἔξισώσεως:

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

Αἱ διάφοροι τιμαὶ  $P_3$  ἀντιστοιχοῦν εἰς διάφορον ποσὸν άερίου. "Ητοι μεθ' ἑκάστην μέτρησιν ἀφαιρεῖται ἐκ τοῦ θερμομέτρου ποσότης άερίου. Χαρακτηριστικὸν τοῦ διαγράμματος είναι ὅτι, ἐνῷ εἰς πεπερασμένας πιέσεις ή μετρουμένη θερμοκρασία διαφοροποιεῖται μεταξὺ τῶν χρησιμοποιηθέντων ὡς θερμομετρικῶν συστημάτων άερίων, ή ὁριακὴ τιμὴ της θερμοκρασίας διὰ  $P_3 \rightarrow 0$ , συμπίπτει ἀπολύτως. 'Επομένως ή ἐκ προεκβολῆς ἐπὶ τοῦ ἄξονος θύπολογιζομένη τιμὴ θι είναι ἀνεξάρτητος της πιέσεως καὶ της φύσεως τοῦ άερίου. Δυνάμεθα οὕτω νὰ γράψωμεν ἀντὶ της ἔξισώσεως (6) τὴν ἔξισώσιν:

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

"Η κλίμαξ, ή βασιζομένη ἐπὶ της ἔξισώσεως ταύτης, δονομάζεται κλίμαξ ἰδανικοῦ ἀερίου. 'Ως θὰ δειχθῇ κατὰ τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ δευτέρου νόμου, ή κλίμαξ αὗτη συμφωνεῖ ἀπολύτως πρὸς τὴν ὑπὸ τοῦ νόμου τούτου εἰσαγομένην θερμοδυναμικὴν ἥ ἀπόλυτον κλίμακα, ἐφ' ὅσον βεβαίως ὁρισθῇ εἰς ἀμφοτέρας ή αὐτὴ αὐθαίρετος τιμὴ τῶν 273.16 διὰ τὴν κατάστασιν τοῦ τριπλοῦ σημείου τοῦ θερμομέτρου. "Η τιμὴ τῶν 273.16 ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ τριπλοῦ σημείου τοῦ θερμομέτρου, μετρουμένην ὡς πρὸς κλίμακα βασιζομένην ἐπὶ δύο σταθερῶν σημείων (πάγου καὶ ἀτμῶν) καὶ ἐπιλεγεῖσαν οὕτως ὥστε νὰ μὴ μεταβληθῇ αἰσθητῶς τὸ μέγεθος τοῦ βαθμοῦ εἰς τὰς δύο κλίμακας. "Η θερμοδυναμική θερμοκρασία σημειοῦται διὰ τοῦ T, μονὰς δὲ ταύτης, συμβολιζομένη διὰ τοῦ K, είναι δὲ βαθμὸς Kelvin. "Η θερμοκρασία εἰς τὴν κλίμακα Κελσίου, σημειούμενη διὰ τοῦ t, δορίζεται διὰ της ἔξισώσεως :

$$t = (T - 273.16) ^\circ C \quad (2.5.8)$$

Μὲ τὴν πρόβλεψιν της συμπτώσεως της κλίμακος ἰδανικοῦ ἀερίου πρὸς τὴν θερμοδυναμικήν, θὰ χρησιμοποιηται ἀπὸ τοῦδε ἥ τελευταία. Αἱ διαστά-

σεις τῆς θερμοκρασίας δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ὅρισθοῦν πρὸς ἥ τι εἰσαχθῇ ἢ συνάρτησις τῆς ἐντροπίας. Ἐπίσης τὸ ἀπόλυτον μηδὲν τῆς κλίμακος θὰ παραμείνῃ πρὸς τὸ παρὸν ἀκαθόριστον.

Ἡ ἐμπειρικὴ θερμοκρασία, ἀποτελοῦσα καθαρῶς θερμοδυναμικὴν ἴδιοτητα, δὲν εἰσήχθῃ ὡς πρωτογενῆς ἴδιότητης, ὡς π.χ. τὸ μῆκος κλπ., ἀλλὰ ὡς συνάρτησις τῶν μηχανικῶν συντεταγμένων ἐνὸς συστήματος καὶ ἔπομένως ὡς ἴδιότης δυναμένη νὰ ὅρισθῇ ἐξ ἑτέρων φυσικῶν ποσοτήτων.