$$\begin{aligned} \frac{\partial \Sigma}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1} + \Sigma \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \sigma_2 \partial \sigma_1} = 0 \\ \frac{\partial \Sigma}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2} + \Sigma \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \sigma_1 \partial \sigma_2} = 0 \end{aligned} \qquad (4.3.48)$$

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

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

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:

$$\Sigma(\sigma) d\sigma = \Sigma_1(\sigma_1) d\sigma_1 + \Sigma_2(\sigma_2) d\sigma_2 \qquad (4.3.50)$$

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:

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

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

$$dq = TdS \qquad (4.3.52)$$

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

$$dS = dS_1 + dS_2 \qquad (4.3.53)$$

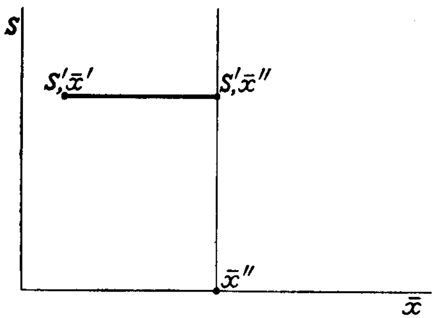
ἐκ τῆς ὁποίας δι' ὁλοκληρώσεως καὶ καταλλήλου ἐκλογῆς τῶν προσθετικῶν σταθερῶν λαμβάνεται ἡ ἐξίσωσις:

$$S = S_1 + S_2 \qquad (4.3.54)$$

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', $\bar{x}'$ ($\bar{x}' = x'_1, \ldots, x'_{n-1}$). 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', $\bar{x}'$. Μεταξὺ τῶν ἰσομετρικῶν καταστάσεων περιλαμβάνεται προφανῶς καὶ ἡ S', $\bar{x}''$, ἐπιτευχθεῖσα ἐκ τῆς ἀρχικῆς δι' ἀντιστρεπτῆς ἀδιαβατικῆς (ἰσοεντροπικῆς) διεργασίας. Τίθεται ὅμως τὸ ἐρώτημα, ἐὰν ὅλαι αἱ ἰσομετρικαὶ καταστάσεις $\bar{x}''$ 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', $\bar{x}''$ νὰ ἀποτελῇ ἐσωτερικὸν σημεῖον τοῦ συνόλου τῶν ἰσομετρικῶν σημείων $\bar{x}''$. Τοῦτο ὅμως εἶναι ἀδύνατον ἐκ τῆς ἀρχῆς Καρα-

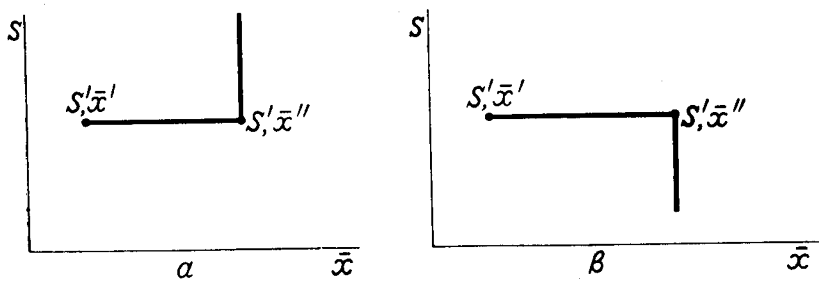


Σχῆμα 4.3.3. Σχηματικὴ παράστασις ἑνὸς συνόλου ἰσομετρικῶν καταστάσεων διαφοροποιουμένων ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς ἐντροπίας.

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′, $\bar{x}''$ ἀποτελῆ 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 νὰ 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 :

$$dS \geqslant 0 \tag{4.3.55}$$

Ἡ 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., ἂς 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) :

$$dS_{\Sigma} + dS_{\Sigma'} > 0 \tag{4.3.56}$$

Ἐὰν 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 :

$$dS_{\Sigma} > \frac{dq}{T'} \quad \text{ἢ} \quad T' dS_{\Sigma} > dq \tag{4.3.57}$$

Ἡ 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

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

$$dU = dq - \sum_{1}^{n-1} X_i \, dx_i \quad \text{καὶ} \quad dU = dq - P dV \tag{4.4.1}$$

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

$$dU = T dS - \sum_{1}^{n-1} X_i \, dx \tag{4.4.2}$$

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 ἂς 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 ὁριακοὺς 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 καταλάβη 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:

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

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

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

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

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

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

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 περιγραφῆ 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 σημειωθῆ 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 ἐπομένως 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. Ἐπομένως 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

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

Ἐκ 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. Ὡς 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. Ἑπομένως ὁ δεύτερος ὅρος τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τῆς δευτέρας τῶν ἐξισώσεων (21) πρέπει νὰ μηδενίζεται, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον εἶναι δυνατὸν μόνον ἐὰν θέσωμεν $T_0 = 0$. Ἀλλὰ καὶ ἐκ τῶν ἐξισώσεων (22) καταλήγομεν εἰς τὸ αὐτὸ συμπέρασμα. Π. χ. σχηματίζοντες τὴν παράγωγον $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_0$ 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:

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

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

Ἐὰν 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, αἵ 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 αἵ 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 αἵ 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:

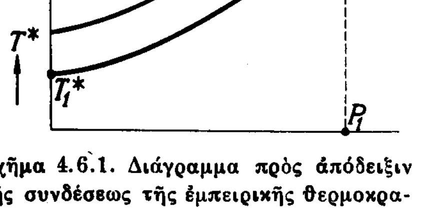
$$T = C \int \Theta^*(\theta^*)d\theta^* + T_0 = C \int \Theta(\theta)d\theta + T_0 \qquad (4.5.30)$$

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

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:

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

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως Maxwell (5.5.8) ἔχομεν:

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

ὅπου α ὁ συντελεστὴς διαστολῆς τοῦ ὑγροῦ.

Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (1) γράφεται:

$$S_1 = S_0 - \int_0^{P_1} V\alpha dP \tag{4.6.3}$$

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:

$$S = f(T^*), \quad P = 0 \tag{4.6.4}$$

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

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

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

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

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.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ V

ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΓΕΝΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΛΕΙΣΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ

§ 5.1. Θεμελιώδης ἐξίσωσις εἰς ἐνεργειακὴν ἀπεικόνισιν

Θεωρήσωμεν ὁμοιογενὲς σύστημα κλειστόν, δηλαδὴ σύστημα ἀποτελούμενον ἐκ μιᾶς φάσεως περιβαλλομένης ἀπὸ τοιχώματα ἀδιαπέρατα εἰς ὕλην. Συνδυασμὸς τῶν ἐξισώσεων (3.5.17 - 18) καὶ τῆς (4.2.23) δίδει διὰ τὸ σύστημα τοῦτο τὰς ἐξισώσεις:

$$dU = TdS - \sum_{1}^{n-1} X_i \, dx_i \tag{5.1.1}$$

$$dU = TdS - PdV \tag{5.1.2}$$

Ὁλοκλήρωσις τῆς ἐξισώσεως (1) δίδει ὡς λύσιν ἐξίσωσιν τῆς μορφῆς:

$$U = U(S, x_1, \ldots, x_{n-1}) \tag{5.1.3}$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις ὀνομάζεται *θεμελιώδης ἐξίσωσις εἰς ἐνεργειακὴν ἀπεικόνισιν*, αἱ δὲ βασικαὶ ἰδιότητες ταύτης εἶναι αἱ ἀκόλουθοι:

α) Αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ εἶναι ἡ ἐντροπία, ὡς μὴ παραμορφωτική, καὶ αἱ παραμορφωτικαὶ $x_1, \ldots, x_{n-1}$. Ἅπασαι αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ εἶναι ἰδιότητες ἐκτατικαί.

β) Ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια εἶναι συνάρτησις ὁμοιογενὴς πρώτου βαθμοῦ ὅλων τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν. Τοῦτο προκύπτει ἐκ τοῦ προσθετικοῦ χαρακτῆρος τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Οὕτως ἐὰν θεωρήσωμεν λ ἀκριβῆ ἀντίγραφα ἑνὸς ὁμοιογενοῦς συστήματος, αἱ τιμαὶ τῶν ἐκτατικῶν ἰδιοτήτων τοῦ συνόλου τῶν λ ἀντιγράφων πολλαπλασιάζονται ἐπὶ τὸν ἀριθμὸν λ. Ἐπομένως ἐὰν αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ εἰς τὴν ἐξίσωσιν (3) πολλαπλασιασθοῦν ἐπὶ λ, ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια πολλαπλασιάζεται ἐπὶ τὸν αὐτὸν ἀριθμόν, δηλαδὴ ἰσχύει:

$$\lambda U(S, x_1, \ldots, x_{n-1}) = U(\lambda S, \lambda x_1, \ldots, \lambda x_{n-1}) \qquad (5.1.4)$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις ἀποτελεῖ ἀπόδειξιν ὅτι ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια εἶναι ὁμοιογενὴς συνάρτησις πρώτου βαθμοῦ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν της (βλέπε Π. § 3).

γ) Ἐὰν ἡ ἐξίσωσις (3) εἶναι γνωστή, οἱαδήποτε μακροσκοπικὴ πληροφορία ἀφορῶσα εἰς τὸ σύστημα τοῦτο δύναται νὰ προκύψῃ ἐκ τῆς θεμελιώδους ταύτης ἐξισώσεως. Οὕτω, διὰ μερικῆς παραγωγίσεως ταύτης ὡς πρὸς ἑκάστην τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, προκύπτουν αἱ ἐντατικαὶ μεταβληταὶ $T, X_1, X_2, \ldots, X_{n-1}$ ὡς συναρτήσεις τῶν αὐτῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως. Προκύπτουν δηλαδὴ n ἐξισώσεις τῆς μορφῆς:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial S} &= T = T(S, x_1, \ldots, x_{n-1}) \\ \frac{\partial U}{\partial x_i} &= -X_i = X_i(S, x_1, \ldots, x_{n-1}) \quad (i = 1, \ldots, n-1) \end{aligned} \qquad (5.1.5)$$

Αἱ ἐξισώσεις (5) ἀποτελοῦν τὰς *καταστατικὰς ἐξισώσεις* τοῦ συστήματος. Ἕτεραι καταστατικαὶ ἐξισώσεις δύνανται νὰ προκύψουν διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (3) καὶ (5).

Ἔστω ὁμοιογενὲς σύστημα μὲ μοναδικὴν παραμορφωτικὴν συντεταγμένην τὸν ὄγκον V. Ἡ θεμελιώδης ἐξίσωσις τοῦ συστήματος εἶναι:

$$U = U(S, V) \qquad (5.1.6)$$

αἱ δὲ ἐκ ταύτης προκύπτουσαι καταστατικαὶ ἐξισώσεις λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (2) εἶναι αἱ:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T = T(S, V) \qquad (5.1.7)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P = P(S, V) \qquad (5.1.8)$$

Ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν ἐξίσωσιν (7) λελυμένην ὡς πρὸς S καὶ συνδυάσωμεν ταύτην μὲ τὴν (8), ἔχομεν τὴν ἐξίσωσιν:

$$f(P, V, T) = 0 \qquad (5.1.9)$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τὴν πλέον συνήθη καταστατικὴν ἐξίσωσιν. Ἀνάλογος συνδυασμὸς τῶν ἐξισώσεων (6) καὶ (7) δίδει τὴν ἐξίσωσιν: