

Μερικά ερωτήματα γύρω από τη Θερμοδυναμική

N. Κίκαςⁱ

Σημείωση: Οι σημειώσεις που αριθμούνται με αραβικούς αριθμούς βρίσκονται στο τέλος του κειμένου.

1 Πρόλογος

Η-συχνά σχεδόν θρησκευτική-πίστη των επιστημόνων στα εκάστοτε επικρατούντα επιστημονικά δόγματα, *Παραδείγματα* ή *Ερευνητικά Προγράμματα* συχνά ορθώνει τείχη στην ανίχνευση, την αναγνώριση και, κατά συνέπεια, την επίλυση των προβλημάτων από τα οποία πάσχουν οι αντίστοιχοι επιστημονικοί κλάδοι. Η εφευρετικότητα και η παραγωγικότητα των επιστημόνων στην επινόηση εμποδίων και άκυρων επιχειρημάτων με σκοπό την προστασία αυτών των τειχών είναι εντυπωσιακή. Στη συνέχεια αναφέρονται μερικά μόνο από τα συνηθέστερα.

Το πρώτο σοβαρό εμπόδιο που συνήθως αντιμετωπίζει η αμφισβήτηση ουσιωδών πλευρών των επικρατουσών θεωριών είναι η σθεναρή άρνηση των επιστημόνων που υπηρετούν το αντίστοιχο επιστημονικό πεδίο, και ιδιαίτερα αυτών που διδάσκουν τις θεωρίες, να δεχθούν ότι οι εν λόγω θεωρίες είναι δυνατόν να πάσχουν από ουσιώδη προβλήματα. Η άρνηση αυτή συχνά συνοδεύεται από την πεποίθηση ότι αυτοί που ασκούν την κριτική δεν έχουν κατανοήσει επαρκώς τις θεωρίες που αμφισβητούν. Αυτή η πεποίθηση συχνά εδράζεται στη δογματική αντίληψη τους ότι αν οι εν λόγω θεωρίες έπασχαν από ουσιώδη προβλήματα, οι ίδιοι, ή οι σημαντικότεροι από τους επιστήμονες που τις διδάσκουν ή που υπηρετούν το αντίστοιχο επιστημονικό πεδίο, θα τα είχαν

ⁱ Μηχανολόγος Μηχανικός. Επιστημονικός Συνεργάτης Τμ. Μηχανολόγων Μηχανικών ΑΠΘ. E-mail: kikas@auth.gr

ήδη αντιληφθεί. ⁱⁱ Άλλες φορές η άρνηση αυτή συνοδεύεται από τη δογματική άρνηση των πειραματικών αποτελεσμάτων.ⁱⁱⁱ

Μια άλλη γραμμή άμυνας είναι η αυθαίρετη υποβάθμιση των όποιων προβλημάτων εμφανίζουν οι αμφισβητούμενες θεωρίες.^{iv} Η υποβάθμιση αυτή συνδυάζεται συχνά με εσφαλμένες αξιολογήσεις των επικρατουσών θεωριών ως προσεγγιστικά αληθείς, ^v ή με αντιφατικά επιχειρήματα που αμφισβητούν τις κριτικές και τις αντίθετες θεωρίες με το σκεπτικό ότι οι αμφισβητούμενες θεωρίες πρέπει αναγκαστικά να γίνουν αποδεκτές αφού, γενικά, δεν μπορούν να υπάρξουν τέλειες θεωρίες.

Σε αντίθεση με το γεγονός ότι εσφαλμένες προκείμενες (ή θεωρίες) μπορεί να συνεπάγονται και κάποια ορθά συμπεράσματα, μια συνηθισμένη γραμμή άμυνας είναι η αποδοχή του δόγματος ότι οι αμφισβητούμενες θεωρίες έχουν τεκμηριωθεί από τη συμβολή τους στην επιτυχή επίλυση πρακτικών προβλημάτων. ^{vi} Συνήθως, μάλιστα, τα επιχειρήματα που συνδυάζονται με το παραπάνω δόγμα είναι εντελώς αόριστα, αφού δεν αναφέρονται σε σαφώς προσδιορισμένα πρακτικά προβλήματα, σε σαφώς προσδιορισμένες μεθόδους επίλυσης, σε σαφώς προσδιορισμένα τμήματα θεωρίας (τα οποία υποτίθεται ότι έχουν συμβάλει στην επίλυση των

ⁱⁱ Η αντίληψη αυτή σχετίζεται άμεσα με τη λογική πλάνη που είναι γνωστή ως καταχρηστική επίκληση της αυθεντίας, όπου η επίκληση του γενικά αναγνωρισμένου κύρους κάποιων προσώπων γίνεται αποδεκτή ως απόδειξη των *όποιων* απόψεων τους.

ⁱⁱⁱ Για παράδειγμα, είναι γνωστή η αρχική δογματική άρνηση του W. Thomson (1849) να αποδεχθεί το συμπέρασμα ότι μπορεί να δημιουργηθεί (be generated) θερμότητα, το οποίο ο Joule παρουσίασε ως εξαγόμενο από τα, μετέπειτα φημισμένα, πειράματά του.

^{iv} Για παράδειγμα, είναι γνωστό στους ιστορικούς της επιστήμης ότι τα προβλήματα που ο W. Thomson χαρακτήριζε ως κάποια συννεφάκια, που μένει να απομακρυνθούν για να τελειοποιηθεί η θεωρία του ηλεκτρομαγνητικού αιθέρα, ήταν αυτά των οποίων η επίλυση ανέτρεψε αυτή τη θεωρία.

^v Η αληθοσυνάρτηση είναι δίτιμη: αληθές-ψευδές. Η αξιολόγηση του ψευδούς ως προσεγγιστικά αληθούς, ή αντίστροφα, είναι παραπλανητική, αλλά κυρίως εσφαλμένη.

^{vi} Το δόγμα αυτό αποτελεί λογική πλάνη. Σύμφωνα με τη λογική, το ψεύδος του συμπεράσματος ενός έγκυρου συλλογισμού συναπάγεται το ψεύδος κάποιων από τις προκείμενες, ενώ η αλήθεια του συμπεράσματος (είτε έγκυρου είτε άκυρο συλλογισμού) δεν συνεπάγεται την αλήθεια των προκειμένων.

προβλημάτων) και σε σαφώς προσδιορισμένες αποδείξεις της ορθότητας των λύσεων. Δεν είναι παράξενο, λοιπόν, το γεγονός ότι το παραπάνω δόγμα συχνά προβάλλεται και ως επιχείρημα υπέρ ασαφών και αντιφατικών θεωριών.

Ακόμη, όπως πολύ καλά γνωρίζουν οι φιλόσοφοι και ιστορικοί της επιστήμης, μια συνηθισμένη άκυρη γραμμή υπεράσπισης των αμφισβητούμενων θεωριών είναι η αποδοχή αναπόδεικτων 'βοηθητικών' *ad hoc* υποθέσεων και εξαιρέσεων, που επινοούνται για να προστατεύσουν από δεδομένες αμφισβητήσεις το θεωρούμενο ως σκληρό πυρήνα των εν λόγω θεωριών.

Ως αόριστες και άκυρες, οι παραπάνω υποκειμενικές γραμμές υπεράσπισης δεν μπόρεσαν να εμποδίσουν την ιστορία της επιστήμης να γίνει, από μια άποψη, νεκροταφείο αόριστων, εσφαλμένων και ανεφάρμοστων επιστημονικών θεωριών, που η επιστημονική κοινότητα τις είχε κάποτε αποδεχθεί ως σαφείς, λογικά συνεπείς, έγκυρες, εμπειρικά επικυρωμένες, και αποτελεσματικές στην επίλυση πρακτικών προβλημάτων.

2 Εισαγωγή

Ο πρώτος κύριος στόχος του παρόντος κειμένου είναι να ανοίξει κάποιο ρήγμα στο τείχος που έχει ορθώσει η δογματική πίστη στη σύγχρονη θερμοδυναμική *ως σύνολο*, προβληματίζοντας τον αναγνώστη ως προς το εάν η σύγχρονη θερμοδυναμική, η μελέτη της ή η διδασκαλία της πάσχουν από σοβαρά προβλήματα σαφήνειας, ερμηνείας, εγκυρότητας, θεμελίωσης και εφαρμογής. Ο δεύτερος στόχος είναι να προβληματίσει τον αναγνώστη σχετικά με το ποια *ακριβώς* κριτήρια και ποιες *ακριβώς* μέθοδοι είναι κατάλληλα για την εξαγωγή **τεκμηριωμένων** απαντήσεων στα ενδεχόμενα προβλήματα αυτού του είδους.

Το κείμενο στα επόμενα κεφάλαια αναφέρεται κατά κόρον στους προταθέντες ορισμούς των όρων στους οποίους έχει στηριχθεί η διατύπωση διάφορων θερμοδυναμικών θεωριών, καθώς και σε απόψεις σχετικά με τους ορισμούς αυτούς. Αυτές οι αναφορές δεν πηγάζουν από λεξιγραφικό

ενδιαφέρον του συγγραφέα, αλλά από το αίτημα για αξιολόγηση των θεωριών. Συγκεκριμένα, το νόημα και, κατά συνέπεια, η εγκυρότητα, η αληθοτιμή και η εφαρμοσιμότητα της θεωρίας που εκφράζεται από ένα δεδομένο κείμενο εξαρτώνται, μεταξύ άλλων, από το νόημα των λέξεων του κειμένου, άρα και από τους ορισμούς στη βάση των οποίων προταθεί το κείμενο ως σαφής, έγκυρη, αληθής και εφαρμόσιμη θεωρία. Κατά συνέπεια, το παρόν κείμενο δεν ενδιαφέρεται για όποιουδήποτε ορισμούς, π.χ. για εκείνους που ο αναγνώστης του κειμένου ενδεχομένως θα πρότεινε ή θα προτιμούσε (για όποιους λόγους), αλλά για τους ορισμούς στους οποίους βασίζονται οι θερμοδυναμικές θεωρίες υπο συζήτηση.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ:

Δεδομένου δύο ανεξάρτητες αναφορές στη θερμοδυναμική μπορεί να είναι αναφορές σε διαφορετικά στάδια ανάπτυξης της, η αξιολόγηση και συσχέτιση των απόψεων που παρατίθενται στη συνέχεια οφείλει να συνυπολογίσει το γεγονός ότι οι βασικές θερμοδυναμικές θεωρίες που επικρατούν σήμερα επικρατούν από το 2^ο ήμισυ του 19^{ου} αιώνα (π.χ. οι γνωστές θεωρίες των Joule, Clausius και W. Thomson) ή (κάποιες τροποποιήσεις των παραπάνω θεωριών) από τις πρώτες δεκαετίες του 20^{ου} αιώνα (π.χ. αυτή του Carathéodory (1909)).

3 Περί των ‘δυσκολιών’ της θερμοδυναμικής

Η θερμοδυναμική θεωρείται γενικά δύσκολο αντικείμενο. Σύμφωνα με πολλά εγχειρίδια και επιστημονικά άρθρα, ουσιώδεις δυσκολίες να κατανοήσουν, να περιγράψουν ή/και να εφαρμόσουν θεμελιώδη τμήματα, έννοιες και νόμους της θερμοδυναμικής, όπως *θερμότητα, εσωτερική ενέργεια, ενέργεια, έργο, εντροπία, 1^{ος} Θ. Ν. (Θερμοδυναμικός Νόμος), 2^{ος} Θ. Ν., κλπ.*, αντιμετωπίζουν μεγάλα ποσοστά όχι μόνο σπουδαστών, αλλά και μαθηματικών και φυσικών επιστημόνων, καθώς και πολλοί θεωρητικοί και δάσκαλοι θερμοδυναμικής.^{1,2} Αντίθετα, κάποιοι άλλοι πιστεύουν ότι η θερμοδυναμική είναι εύκολη [Çengel and Boles (1994, p. xx)].³

Ως επί το πλείστον, οι ‘δυσκολίες’ της θερμοδυναμικής αποδίδονται σε παράγοντες όπως οι ακόλουθοι:

- Η θερμοδυναμική βασίζεται σε μια μάλλον περίπλοκη μαθηματική θεωρία [Arnold (1990)].^{vii}
- Η επικρατούσα σύγκριση στις βασικές έννοιες [Redlich (1968, p. 563)].
- Χρήση της εννοιολογικής βάσης και της ορολογίας που χρησιμοποιούνταν κατά τον 19^ο αιώνα [Mareš (2000), Cotignola *et al.* (2002)] ή από την καλορική θεωρία της θερμότητας. [Bauman (1992), Sözbilir (2003)].
- Ασυμφωνία ως προς τη χρήση και την εξήγηση της ορολογίας [Slisko and Dykstra (1997), Sözbilir (2003)].
- Χρήση διαφορετικών προσεγγίσεων, ασυμφωνία ως προς τις χρησιμοποιούμενες μεταβλητές, ή ύπαρξη τόσων διαφορετικών τρόπων να περιγράψει κάποιος το ίδιο πράγμα [Feynman *et al.* (1997/1963, pp. 44-9, 45-1)].
- Αποτυχία πολλών κειμένων και δημοφιλών εγχειριδίων να δώσουν ορθές παρουσιάσεις της θερμοδυναμικής ή βασικών θερμοδυναμικών εννοιών, όπως *εσωτερική ενέργεια*, *θερμότητα*, και *θερμική ενέργεια*.⁴
- Αδυναμίες στις εφαρμοζόμενες μεθόδους διδασκαλίας.⁵
- Οι πρότερες ιδέες των σπουδαστών [Cotignola *et al.* (2002), Sözbilir (2003)], ή η έδραση της θερμοδυναμικής σε αρκετές ιδιότητες με τις οποίες δεν είναι εξοικειωμένοι οι σπουδαστές [Handoyo (2007)].

Όπως είναι φανερό, οι *προταθέντες ισχυρισμοί σχετικά με τις κύριες αιτίες των προβλημάτων κατανόησης, εφαρμογής και θεμελίωσης της θερμοδυναμικής* είναι αποκλίνοντες και αντικρουόμενοι, άρα και αλληλοαμφισβητούμενοι.

ΕΡΩΤΗΜΑ 3-1

Ποιοί από τους παραπάνω ισχυρισμούς σχετικά με τις κύριες αιτίες των προβλημάτων κατανόησης, εφαρμογής και θεμελίωσης της θερμοδυναμικής είναι ορθοί, ποιοί όχι, και γιατί;

^{vii} Κατά Cannon (2004), ωστόσο, η θερμοδυναμική χρησιμοποιεί απλά μαθηματικά.

Οι προσπάθειες να αρθούν οι παραπάνω ‘δυσκολίες’ με αλλαγές επιλογής της εννοιολογικής και μαθηματικής βάσης, της ορολογίας και των μεθόδων διδασκαλίας δεν έχουν δώσει αξιόλογους καρπούς μέχρι σήμερα. Ο Meltzer (2008), για παράδειγμα, ομολογεί ότι οι οκτάχρονες εκτεταμένες σχετικές προσπάθειες της ερευνητικής του ομάδας, όπως και άλλες ανάλογες προσπάθειες (αυτές των Loverude, Kautz, and Heron (2002) και Cochran and Heron (2006)), δεν έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Όπως χαρακτηριστικά αναφέρει ο Meltzer, το 80% των πάνω από 1800-σπουδαστών [στους οποίους δίδαξαν θερμοδυναμική με τις υποτιθέμενες βελτιωμένες μεθόδους] είχαν ελαττωματική κατανόηση των εννοιών της θερμότητας και του έργου, και δεν ήταν ικανοί να εφαρμόζουν τον 1^ο Θ.Ν. στην επίλυση προβλημάτων, ακόμη και μετά την ολοκλήρωση της διδασκαλίας.

ΕΡΩΤΗΜΑ 3-2

Η διαχρονική αποτυχία των προσπαθειών μετατροπής της θερμοδυναμικής σε επιστημονικό αντικείμενο σχετικά εύκολο να κατανοηθεί, να εφαρμοσθεί και να επικυρωθεί επικυρώνει ή αμφισβητεί τους προταθέντες ισχυρισμούς σχετικά με τις κύριες αιτίες των προβλημάτων κατανόησης, εφαρμογής και θεμελίωσης της θερμοδυναμικής;

Όπως είναι ευνόητο, η απαλλαγή ενός επιστημονικού κλάδου από τις βασικές δυσκολίες κατανόησης, εφαρμογής και θεμελίωσης μιας θεωρίας που είναι αόριστη, λογικο-μαθηματικά ασύμβατη και χωρίς πεδίο εφαρμογής δεν μπορούν να αρθούν με συμφωνίες ως προς τη χρησιμοποιούμενη ορολογία, με αλλαγή των μεταβλητών, ή με βελτίωση της παρουσίασης και των μεθόδων διδασκαλίας της, αλλά μόνο με την απόρριψη της. Κατά συνέπεια, οι προαναφερθείσες απόψεις για τις κύριες αιτίες των ‘δυσκολιών’ της θερμοδυναμικής έχουν το εξής κοινό χαρακτηριστικό:

Βασίζονται στον ισχυρισμό ότι η σύγχρονη θερμοδυναμική δεν πάσχει από ουσιώδη προβλήματα σαφήνειας, λογικομαθηματικής συγκρότησης, εγκυρότητας και εφαρμοσιμότητας.

Ωστόσο, καμιά από τις εν λόγω απόψεις δεν έχει εδραστεί σε κάποια απόδειξη του παραπάνω ισχυρισμού. Είναι προφανές, για παράδειγμα, ότι ο παραπάνω ισχυρισμός κάθε άλλο παρά επικυρώνεται από την μέχρι τώρα αποτυχία άρσης των υποτιθέμενων κύριων ‘δυσκολιών’ της θερμοδυναμικής. Κατά συνέπεια, αποκτά μεγάλη σημασία να υπάρξει μια *τεκμηριωμένη* απάντηση στο εξής ερώτημα:

ΕΡΩΤΗΜΑ 3-3

Πάσχει η θερμοδυναμική από ουσιώδη προβλήματα σαφήνειας, λογικομαθηματικής συγκρότησης, εγκυρότητας ή εφαρμοσιμότητας;

Πολυάριθμα έγκριτα μέλη της επιστημονικής κοινότητας που υπηρετεί τη θερμοδυναμική, τη μελέτη της και τη διδασκαλία της έχουν υιοθετήσει διαφορετικές απόψεις για μια σειρά γενικών ή επί μέρους ζητημάτων που αφορούν τη θερμοδυναμική. Πολλές από αυτές τις απόψεις συγκροτούν διαφορετικές απαντήσεις στο παραπάνω ερώτημα, αλλά και εγείρουν μια μεγάλη σειρά πρόσθετων ερωτημάτων σχετικά με θεμελιώδεις όρους, έννοιες και νόμους της σύγχρονης θερμοδυναμικής.

4 Γενικές απόψεις σχετικές με την εννοιολογική και μαθηματική βάση, την ποιότητα και την πληρότητα της θερμοδυναμικής

Είναι από καιρό γνωστό στην κοινότητα των φυσικών επιστημόνων ότι η θερμοδυναμική έχει προκαλέσει εντυπωσιακά πολλές αντιπαραθέσεις (πχ., βλ. Zemansky (1957), και Dreyer, Müller and Weiss (2000, p. 168)).⁶

Σύμφωνα με κάποιες γενικές αξιολογήσεις της θερμοδυναμικής:

- Η θερμοδυναμική είναι μια επιστήμη εντυπωσιακής πληρότητας και καθολικής αδιάψευστης εγκυρότητας [Planck (1948, p. 7)-όπως παρατίθεται στο Uffink (2001, p. 310)-, Einstein (1970, p. 33), Ben-Amotz and Honig (2003)]
- Η θερμοδυναμική είναι μη πλήρης [Bridgman (1969, p. 6)], δεν έχει το πλεονέκτημα μιας έγκυρης σύνθεσης, αλλά πάσχει από σύγχυση [Truesdell and Bharatha (1977, p. vii)]

- Η θερμοδυναμική είναι ένα τέλειο παράδειγμα επιστήμης προκύπτουσας από αξιώματα [Sommerfeld (1956, p. v)].
- Η αξιωματική βάση της θερμοδυναμικής έχει παραμείνει 'ένα παγνίδι για μάρκες που δεν είναι αλληλομετατρέψιμες με πραγματικό χρήμα' [Redlich (1968, pp. 558, 562)]
- Η θερμοδυναμική είναι μια επιστήμη με σαφείς ορισμούς [Maxwell (1890)] και με λίγο χώρο για θεμελιώδεις βελτιώσεις στην παρουσίαση των βασικών εννοιών της [Ben-Amotz and Honig (2003)]
- Εντός της θερμοδυναμικής επικρατεί σύγχυση στις βασικές έννοιες [Redlich (1968, p. 563)]
- Η θερμοδυναμική συνδυάζει σημαντικό και ενδιαφέρον φυσικό περιεχόμενο με την ευκαιρία για ακριβή και κομψή έκφραση της λογικής [Reid (1990, p. xi)].
- Οι περιττές υποθέσεις που περιέχονται στη θερμοδυναμική έχουν αποθησαυριστεί, επαναληφθεί και διογκωθεί σε σημείο που έχουν φτάσει να αποκρύπτουν ολόκληρη την εννοιολογική δομή της επιστήμης [Truesdell (1980, p. 77)]
- Το σύνηθες προπτυχιακό μάθημα της θερμοδυναμικής απαρτίζεται από πομπώδη ψευδοφιλοσοφία, παρά από οτιδήποτε σχετικό με πειραματική επιστήμη, και στηρίζεται σε εσφαλμένα επιχειρήματα. [McGlashan (1966)].
- Τα μαθηματικά πίσω από τη θερμοδυναμική λειτουργούν πολύ ικανοποιητικά [Mareš (2000)].
- Τα μαθηματικά σε κάποια τμήματα της θερμοδυναμικής είναι 'ένος πολύ ειδικού είδους', που έχει την πλέον επουσιώδη σχέση με αυτά που είναι γνωστά στους μαθηματικούς' [Brush (1976, Vol. 2, p. 581)].⁷
- Είναι παράξενη πρόληψη η ιδέα ότι η θερμοδυναμική έχει εντελώς δικά της μαθηματικά [Truesdell (1980, p. 8)].⁸

Κατά συνέπεια, οι αξιολογήσεις της σαφήνειας, της εννοιολογικής, μαθηματικής και αξιωματικής βάσης, της λογικής συγκρότησης, της

εγκυρότητας και της εφαρμοσιμότητας της σύγχρονης θερμοδυναμικής είναι αποκλίνουσες.

ΕΡΩΤΗΜΑ 4-1

Ποιες από τις παραπάνω αποκλίνουσες απόψεις ισχύουν και γιατί;

Αφού, όπως οι θερμοδυναμικοί αποδέχονται, ο 1^{ος} και ο 2^{ος} Θ.Ν. (Θερμοδυναμικός Νόμος) είναι τα οστά και η σάρκα της θερμοδυναμικής,⁹ οι αληθοτιμές των παραπάνω αντικρουόμενων αξιολογήσεων αναγκαστικά εξαρτώνται από το περιεχόμενο και την εγκυρότητα των θεωρούμενων ως 1^{ου} και 2^{ου} νόμων της θερμοδυναμικής.

5 Γενικές απόψεις την ποιότητα του ‘2ου νόμου της θερμοδυναμικής

Όπως παρατηρούν οι Nikulov and Sheehan (2004, p. 1), υπάρχει μια σχεδόν μυστικιστική πίστη στο απαραβίαστο του 2^{ου} Θ.Ν., έτσι ώστε, ενώ ο νόμος αυτός είναι βαθειά κατανοητός μόνο από λίγους, γίνεται πιστευτός από τους περισσότερους.¹⁰

ΕΡΩΤΗΜΑ 5-1

Αν ο 2ος Θ. Ν. είναι σαφής και λογικά συμβατός, τότε γιατί είναι λίγοι αυτοί που τον καταλαβαίνουν; Αν είναι ασαφής ή/και λογικά ασύμβατος, γιατί δεν έχει εξοβελισθεί ως άχρηστος;

ΕΡΩΤΗΜΑ 5-2

Είναι ορθή επιστημονική στάση να πιστεύουμε στην ισχύ ή στο απαραβίαστο ακατανόητων προτάσεων και να τις θεωρούμε φυσικούς νόμους; Σε τι ακριβώς πιστεύει κάποιος που πιστεύει στην ισχύ μιας πρότασης την οποία δεν καταλαβαίνει;

Όπως παρατηρεί ο Uffink (2001, p. 306), κάποιοι διαπρεπείς φυσικοί εκφράζουν το θαυμασμό τους για τον 2^ο Θ.Ν., ενώ άλλοι παραπονούνται για έλλειψη σαφήνειας και αυστηρότητας. Κατά Lieb and Yngvason (1999, p. 4), ο 2^{ος} Θ.Ν. είναι ένας από τους τελειότερους νόμους της φυσικής. Κατά Allahverdyan and Nieuwenhuizen (2002), ο 2^{ος} Θ.Ν. είναι πολύ ασαφής.¹¹

Όπως είναι φανερό, η ορθή επίλυση της αντίθεσης μεταξύ των παραπάνω απόψεων εξαρτάται ουσιωδώς από το περιεχόμενο και το πεδίο εφαρμογής και ισχύος του 2^{ου} Θ. Ν. Λοιπόν, σε τι ακριβώς συνίσταται ο 2^{ος} Θ. Ν. και ποιο το πεδίο εφαρμογής και ισχύος του;

6 Απόψεις για το το πλήθος, το περιεχόμενο και τα πεδία ισχύος των 2^{ων} Θ.Ν.

Όπως κάποιιοι μελετητές της θερμοδυναμικής έχουν ήδη επισημάνει, οι διαφωνίες σχετικά με την ορθή απάντηση στο τελευταίο ερώτημα είναι εμφανείς και σημαντικές [Green and Naghdi (1977), Uffink (2001, p. 306), Nikulov and Sheehan (2004)].¹² Κάποιοι μιλούν για ύπαρξη Βαβέλ στην κατανόηση του 2ου Θ.Ν. [Nikulov and Sheehan (2004)],¹³ ενώ άλλοι μιλούν για ύπαρξη πολυάριθμων διατυπώσεων του 2ου Θ.Ν.^{14, viii}

ΕΡΩΤΗΜΑ 6-1

Αραγε, πρόκειται για διαφορετικές διατυπώσεις του ίδιου νόμου ή για μη ισοδύναμους (δηλαδή για διαφορετικούς) νόμους με το ίδιο όνομα;

Κατά Bridgman (1969, p. 117)], δεν είναι προφανές ότι οι εν λόγω 'διατυπώσεις' είναι ακριβώς ισοδύναμες.^{ix} Κατά Hutter (1977, p. 4), οι 'διατυπώσεις' αυτές δεν είναι 'αναγκαστικά ισοδύναμες'. Κατ' άλλους, οι 'διατυπώσεις' αυτές είναι *μη* ισοδύναμες και έχουν διαφορετικά πεδία ισχύος [Allahverdyan and Nieuwenhuizen (2002, p. 542), [Čápek and Sheehan (2005, p. 3)].¹⁵ Κάποιοι από τους τελευταίους μιλούν για υπάρξη σχεδόν τόσων πολλών 2ων Θ.Ν. όσοι και οι θερμοδυναμικοί επιστήμονες [Hutter (1977, p. 4)] ή όσοι και οι συγγραφείς [Muschik (1998, 1996)]. Σύμφωνα με τον Ván (1994), μπορούμε να βρούμε διαφορετικούς 2ους Θ.Ν. ακόμα και στην ίδια θεωρία.¹⁶

^{viii} Όπως ο Bridgman (1969, p. 117) χαρακτηριστικά αποφαινεται, υπάρχουν σχεδόν τόσες πολλές διατυπώσεις του 2^{ου} νόμου, όσες και οι συζητήσεις γι αυτόν.

^{ix} Ανάλογες απόψεις υιοθετούνται από Muschik (1988, 1996), Macdonald (1995), Ván (1995), Uffink (2001, p. 306) και Nikulov and Sheehan (2004)

ΕΡΩΤΗΜΑ 6-2

*Ποιες οι κύριες αιτίες της παραπάνω διχογνωμίας; Ποιοι ακριβώς είναι τελικά οι 2^{οι} Θ.Ν., που είναι σαφείς, έγκυροι και εφαρμόσιμοι στην επίλυση προβλημάτων της φυσικής, και ποιά ακριβώς είναι το πεδίο εφαρμογής και ισχύος του καθενός από αυτούς;**

Κατά Nikulov and Sheehan (2004), αν και η ‘Babel-like understanding’ του 2^{ου} Θ.Ν. είναι μη ανεκτή από μια καθαρά λογική σκοπιά, αυτή η κατάσταση όχι μόνο έχει γίνει ανεκτή, αλλά έχει αγκαλιαστεί από την επιστημονική κοινότητα.

ΕΡΩΤΗΜΑ 6-3

Αν πράγματι η ‘Babel-like understanding’ υπάρχει, έχει γίνει ανεκτή ή και έχει αγκαλιαστεί από την επιστημονική κοινότητα, τι συνεπάγεται αυτό; Ότι η θερμοδυναμική είναι πλουραλιστική επιστήμη, όπως κάποιοι προτείνουν, ή ότι η σχετική επιστημονική κοινότητα δεν διαθέτει κριτήρια κατάλληλα και επαρκή για να διαχωρίσει μεταξύ σαφών και ασαφών, μεταξύ έγκυρων και άκυρων, μεταξύ εφαρμόσιμων και ανεφάρμοστων, και μεταξύ χρήσιμων και άχρηστων υποθέσεων και θεωριών;

Θεωρώντας ότι το πρόβλημα της ύπαρξης των πολλών αποκλινουσών και αντικρουόμενων απόψεων σχετικά με τον 2^ο Θ.Ν. οφείλεται σε αποτυχία των προσπαθειών αποσαφήνισης του, ο Uffink (2001) προτείνει ότι ο τρόπος προσέγγισης του προβλήματος αυτού είναι η μελέτη της ιστορικής εξέλιξης του 2^{ου} Θ.Ν. (pp. 311-312).¹⁷

ΕΡΩΤΗΜΑ 6-4

Η μελέτη της ιστορικής εξέλιξης της συνθήκης που διάφοροι επιστήμονες έχουν κατά καιρούς ονομάσει 2^ο Θερμοδυναμικός νόμος είναι κριτήριο κατάλληλο για να απαντήσει στα ερωτήματα που θέτει ο Uffink ή το παρόν κείμενο; Πιο συγκεκριμένα, είναι τα ερωτήματα αυτά ιστορικής

* Σημειώτεον ότι η χρήση του όρου 2^{ος} Θ.Ν., ή κάποιου άλλου όρου, με δύο ή περισσότερες σημασίες στην ίδια συζήτηση συνιστά λογική πλάνη (αυτήν της αμφισημίας).

και όχι λογικής και μαθηματικής υφής; Και πρώτα-πρώτα, ποιο απ' όλα τα προταθέντα περιεχόμενα του όρου 2^{ος} Θ.Ν. είναι εκείνο που-κατά Uffink- οι επιστήμονες οφείλουν να δεχθούν, και το οποίο υποτίθεται ότι δεν έχει αποσαφηνισθεί;

7 Γενικές απόψεις για το νόημα του όρου εντροπία

Όπως είναι γνωστό, σχεδόν όλοι οι θεωρητικοί, μελετητές και δάσκαλοι της θερμοδυναμικής δέχονται ως βάση, ως περιεχόμενο ή ως συνέπεια του 2^{ου} Θ.Ν. κάποια ανισότητα που αφορά το περιεχόμενο του όρου *εντροπία*. Κατά συνέπεια, η ακριβής ταυτότητα και η επίλυση των ζητημάτων που τίγονται στην προηγούμενη παράγραφο εξαρτώνται ουσιαστικά από περιεχόμενο του όρου *εντροπία* στις θερμοδυναμικές θεωρίες.

Τα κείμενα που έχουν προταθεί από τα μέσα του 19ου αιώνα μέχρι σήμερα ως ορισμοί του όρου *εντροπία* είναι πολυάριθμα. Ωστόσο, ακόμα και σήμερα, κάποιοι θεωρούν ότι δεν μπορούμε δώσουμε ικανοποιητική απάντηση στην ερώτηση τι είναι εντροπία [Çengel and Boles (1994, p. 315)], και άλλοι ότι κανένας δεν γνωρίζει τι είναι πραγματικά η εντροπία [Von Neumann, cited by Tribus and McIntire, 1971, p. 180].¹⁸

ΕΡΩΤΗΜΑ 7-1

Αν δεν μπορούμε ξέρουμε τι είναι η εντροπία, τότε τι ακριβώς λέει η υπόθεση περί αύξησης της εντροπίας; Ότι κάτι που δεν ξέρουμε τι είναι αυξάνει; Είναι μια τέτοια αοριστολογία κατάλληλη να αποτελέσει νόμο της φυσικής;

[Στην προσπάθεια τους να αποδείξουν ότι η απουσία ικανοποιητικού ορισμού του όρου *εντροπία* δεν είναι πρόβλημα] κάποιοι μας προτρέπουν να μην ανησυχούμε σχετικά με το τι είναι εντροπία, αλλά απλώς να μάθουμε να υπολογίζουμε τις μεταβολές της [Barón (1989)].^{xi}

^{xi} Ανάλογες απόψεις έχουν προταθεί και σχετικά με τους όρους *εσωτερική ενεργεια* και *[ολική] ενέργεια*.

ΕΡΩΤΗΜΑ 7-2

Όμως, πως ακριβώς μπορούμε να μάθουμε να προσδιορίζουμε τις μεταβολές τιμών απροσδιόριστων εννοιών (πχ. των εννοιών που δηλώνουν οι όροι, 'Δx', 'A', 'f(x)', κλπ.);

Κάποιοι άλλοι δεν αμφισβητούν ρητά την ύπαρξη ικανοποιητικού ορισμού του όρου *εντροπία*, αλλά τη ικανότητα των θεωρητικών του 2^{ου} Θ.Ν. να ερμηνεύσουν και να χρησιμοποιήσουν ορθά την έννοια της εντροπίας [Corning (2002)].¹⁹

ΕΡΩΤΗΜΑ 7-3

Ποια ακριβώς 'έννοια της εντροπίας' (δηλ. σε ποιο ακριβώς περιεχόμενο του του όρου 'εντροπία')-και γιατί όχι κάποια άλλη-είναι η ορθή που δεν πρέπει να παρερμηνευθεί; Ποια η αποδειξη του ισχυρισμού περί παρερμηνείας του εν λόγω περιεχομένου;

Κατά Mareš (2000), η εντροπία δεν έχει σαφές φυσικό νόημα.

ΕΡΩΤΗΜΑ 7-4

*Αν η εντροπία δεν έχει σαφές φυσικό νόημα, σύμφωνα με ποιο ακριβώς λογικομαθηματικά συμβατό κριτήριο θεωρείται ως βάση κατάλληλη για τη διατύπωση ενός **φυσικού** νόμου;*

ΕΡΩΤΗΜΑ 7-5

Η (οι) έννοια(ες) που αντιπροσωπεύει ο όρος 'εντροπία' στις επικρατούσες θερμοδυναμικές θεωρίες έχει τελικά σαφές φυσικό νοημα; Αν ναι, σε ποιες περιπτώσεις;

Μια έννοια έχει νόημα μόνο εντός του πεδίου ορισμού της. Έννοια με φυσικό νόημα είναι η έννοια που το πεδίο ορισμού της είναι φυσικά συστήματα ή φυσικά φαινόμενα. Κατά συνέπεια, το ΕΡΩΤΗΜΑ 7-5 σχετίζεται άμεσα με το πεδίο ορισμού του όρου *εντροπία*.

8 Περὶ πεδίου ορισμού του όρου 'εντροπία'

Κατά Muschik (1988), οι διατυπώσεις του 2^{ου} Θ.Ν απαιτούν της έννοιες της θερμοκρασίας και της εντροπίας [να ορίζονται] *όχι μόνο στην περίπτωση*

ισορροπίας, αλλά και στην περίπτωση μη ισορροπίας, για την οποία ο 2ος Θ.Ν. είναι πιο ουσιώδης.²⁰

ΕΡΩΤΗΜΑ 8-1

Ικανοποιείται η παραπάνω-κατά Muschik-απαιτηση του 2^{ου} Θ.Ν.;

Οι απόψεις των επιστημόνων συνεπάγονται διαφορετικές απαντήσεις στο παραπάνω ερώτημα:

- Κατά Gyftoroulos and Beretta (1991, p. 103), η εντροπία είναι μια ιδιότητα που ορίζεται για όλες τις καταστάσεις – ισορροπίας και μη ισορροπίας – και για όλα τα συστήματα.²¹
- Κατά Scott (2002), η εντροπία μπορεί να ορισθεί πάντα, ενώ, μερικές φορές, ιδιότητες όπως η θερμοκρασία και η πίεση δεν μπορούν. ²²
- Κατά Callender (2001, p. 542), ούτε η εντροπία ούτε η θερμοκρασία εφαρμόζονται σε καταστάσεις μη ισορροπίας.²³
- Κατά Kondepudi and Prigogine (1998, p. 6), η ομοιομορφία της θερμοκρασίας [που θεωρείται προϋπόθεση ισορροπίας] δεν είναι απαραίτητη για το ορισμό της εντροπίας ενός συστήματος.²⁴

ΕΡΩΤΗΜΑ 8-2

Αν η θερμοκρασία, η πίεση ή η εντροπία δεν ορίζεται σε κατάσταση μη ισορροπίας, τότε δεν θα πρέπει να απορριφθούν ως εσφαλμένες και στερούμενες φυσικού περιεχομένου όλες οι θεωρίες που βασίζονται στην υπόθεση ότι σώματα που δεν είναι σε ισορροπία έχουν θερμοκρασία, πίεση ή εντροπία, αντίστοιχα;^{xii}

ΕΡΩΤΗΜΑ 8-3

Ακόμα κι αν αγνοηθεί η αοριστία σχετικά με τις φυσικές συνθήκες στις οποίες - κατά τον ισχυρισμό του Scott - μπορεί να ορισθεί η εντροπία, αλλά όχι η θερμοκρασία, ποια είναι η ορθή λύση της αντίθεσης μεταξύ

^{xii} Π.χ. οι θεωρίες και οι νόμοι της μετάδοσης θερμότητας και της ρευστομηχανικής, οι ισχυρισμοί περί κλίσης ή μεταβολής της θερμοκρασίας, της πίεσης ή της εντροπίας κατά τις φυσικές διεργασίες, κλπ.

του εν λόγω ισχυρισμού και των ευρέως αποδεκτών προτάσεων ορισμού της εντροπίας που βασίζονται στην έννοια της θερμοκρασίας;

Κατά Meixner (1970), δεν υπάρχει μοναδική τιμή της εντροπίας σε μια κατάσταση που επιτυγχάνεται κατά τη διάρκεια μιας μη αντιστρεπτής διεργασίας.^{xiii,25}

ΕΡΩΤΗΜΑ 8-4

Αφού, όπως είναι γνωστό, τα υλικά σώματα μπορούν να εκτελούν μη αντιστρεπτές διεργασίες, ποια είναι ορθή λύση της αντίθεσης μεταξύ του παραπάνω ισχυρισμού του Meixner και του ευρέως αποδεκτού ισχυρισμού ότι η εντροπία είναι εκτατική καταστατική ιδιότητα της ύλης;^{xiv}

ΕΡΩΤΗΜΑ 8-5

Αν - όπως οι θερμοδυναμικοί επιστήμονες ισχυρίζονται - κανένα φυσικό σύστημα δεν μπορεί να εκτελέσει διεργασίες που ικανοποιούν τις προδιαγραφές της αντιστρεπτότητας, τότε ο παραπάνω ισχυρισμός του Meixner δε συνεπάγεται ότι η εντροπία δεν είναι καταστατική ιδιότητα κανενός απολύτως φυσικού συστήματος σε καμιά απολύτως κατάσταση;

Η αποδοχή ορισμών της εντροπίας βασισμένων στην υπόθεση της ισορροπίας ή της αντιστρεπτότητας συχνά συνδυάζονται με προσπάθειες απόδειξης ότι οι αντίστοιχες έννοιες της εντροπίας εφαρμόζονται και σε καταστάσεις μη ισορροπίας και σε μη αντιστρεπτές διεργασίες. Π.χ., ο Bridgman (1969, p. 127) ισχυρίζεται ότι η εντροπία είναι μια καταστατική συνάρτηση που άπαξ και ορισθεί μέσω αντιστρεπτών διεργασιών έχει

^{xiii} Η άποψη αυτή σχετίζεται άμεσα με το ζήτημα ορισμού της εντροπίας σε καταστάσεις μη ισορροπίας, αφού, σύμφωνα με τις επικρατούσες θερμοδυναμικές θεωρίες, μια διαδοχή καταστάσεων ισορροπίας είναι αντιστρεπτή διεργασία (και, κατά πολλά θερμοδυναμικά, κείμενα, το αντίστροφο).

^{xiv} Εξ ορισμού, μια εκτατική καταστατική συνάρτηση ή ιδιότητα της ύλης ορίζεται σε όλες τις καταστάσεις της ύλης και δεν μπορεί να έχει παρά μια μόνο τιμή ανά υλικό σύστημα και κατάσταση.

σημασία ευρύτερη από εφαρμογές απλώς σε αντιστρεπτές διεργασίες [Bridgman (1969, p. 127)].²⁶

ΕΡΩΤΗΜΑ 8-6

Αφού, όπως είναι προφανές και γνωστό, η έννοια της φυσικής διεργασίας δεν είναι υποσύνολο της έννοιας της αντιστρεπτής διεργασίας, σε ποια ακριβώς λογική βάση στηρίζεται ο παραπάνω ισχυρισμός του Bridgman;

ΕΡΩΤΗΜΑ 8-7

Αν ο στόχος ήταν ο όρος 'εντροπία' να χρησιμοποιηθεί για μια καταστατική συνάρτηση της ύλης, για ποιον ακριβώς λόγο οι προταθέντες ορισμοί του όρου βασίζονται σε υποθέσεις περί συστημάτων που εκτελούν ειδικές (και μάλιστα υποθετικές) διεργασίες, αντί να βασίζονται στην έννοια της κατάστασης και μόνο;^{xv}

ΕΡΩΤΗΜΑ 8-8

Αν - όπως οι θερμοδυναμικοί επιστήμονες ισχυρίζονται - κανένα φυσικό σύστημα δεν μπορεί να εκτελέσει διεργασίες που ικανοποιούν τις προδιαγραφές της αντιστρεπτότητας, σε ποια ακριβώς λογική και μαθηματική βάση στηρίζεται ο ισχυρισμός ότι μια έννοια που ορίζεται σε αντιστρεπτές 'διεργασίες' είναι φυσική έννοια (πχ. καταστατική ιδιότητα της ύλης);

Κατά Lieb and Yngvason (1999, p. 13-14), η εντροπία σε ένα σύστημα που δεν είναι σε ισορροπία μπορεί, όπως και η θερμοκρασία ενός τέτοιου συστήματος, να έχει νόημα ως προσεγγιστική και χρήσιμη έννοια.²⁷

ΕΡΩΤΗΜΑ 8-9

Τι ακριβώς είναι κάτι που 'έχει νόημα ως προσεγγιστική και χρήσιμη έννοια'; Ποιες ακριβώς είναι οι ιδιότητες της ύλης που 'προσεγγίζονται' από την εντροπία και τη θερμοκρασία; Με ποιο κριτήριο κρίνεται αν μια

^{xv} Τα καταστατικά μεγέθη ονομάζονται έτσι επειδή ορίζονται με αναφορά στην έννοια της κατάστασης των σωμάτων και όχι στην [πραγματικής ή υποθετικής] ιστορία ή στο [πραγματικό ή υποθετικό] μέλλον τους. Πχ., κινητική ενέργεια = $mv^2/2$.

δεδομένη η έννοια προσεγγίζει μια δεδομένη ιδιότητα της ύλης; Πως πρέπει να λυθεί η αντιθεση μεταξύ του ισχυρισμού των *Liebf and Yngvason* και των γνωστών ισχυρισμών ότι η θερμοκρασία κι η εντροπία είναι ιδιότητες της ύλης; Πού ακριβώς στοχεύει ο παραπάνω ισχυρισμός των *Lieb and Yngvason*, αν όχι να παραβιάσει τεχνηέντως τον κανόνα ότι μια έννοια δεν μπορεί να έχει νόημα και εφαρμογή εκτός πεδίου ορισμού της;

ΕΡΩΤΗΜΑ 8-10

Τελικά υπάρχει ή όχι κάποια έγκυρη θερμοδυναμική θεωρία βασισμένη σε έννοια εντροπίας της οποίας ο ορισμός στηρίζεται σε φυσικά συστήματα ή φυσικές διεργασίες μόνο; Αν ναι, γιατί δεν υποδεικνύεται η θεωρία και ο αντίστοιχος ορισμός, αντί να προτείνονται (α) μη φυσικές έννοιες ως βάση για τον ορισμό της και (β) λογικές πλάνες ως αποδείξεις ότι μια έννοια ορισμένη σε μη φυσική βάση έχει φυσική υπόσταση;

ΕΡΩΤΗΜΑ8-11

Τι συνεπάγεται τελικά όλο αυτό το κομφούζιο σχετικά με το όρο εντροπία και το 2^ο Θ. Ν.; Την ύπαρξη μιας θερμοδυναμικής θεωρίας που είναι σαφής και έχει καθολική ισχύ και εφαρμοσιμότητα στα φυσικά σώματα και φαινόμενα; Ή μήπως την ύπαρξη ασαφών, αποσπασματικών, ατεκμηριώτων, αντικρουόμενων και αντιφατικών θεωριών, και την ανυπαρξία κριτηρίων κατάλληλων και επαρκών για τεκμηριωμένη αξιολόγηση των θεωριών αυτών;

9 Απόψεις για το περιεχόμενο του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής

Όπως σημειώνουν οι Nikulov and Sheehan (2004), αποδίδοντας το στον Truesdell, όλοι οι φυσικοί γνωρίζουν τι σημαίνει 1^{ος} Θ.Ν, αλλά ούτε δύο δε συμφωνούν σε αυτόν. Σύμφωνα με μια σειρά απόψεων, ο 1^{ος} Θ. Ν.:

- Είναι ο νόμος (εκφράζει το νόμο, ή είναι γενίκευση του νόμου) διατήρησης της ενέργειας.²⁸
- Εκφράζει ή υπαγορεύει το ισοζύγιο ενέργειας [Fermi (1956/1936, p. 11), Obert and Young (1962, p. 45)].

- Είναι εξίσωση ορισμού της εσωτερικής ενέργειας [Fast (1970/1968, p. 14), Pauli (1973, p. 6)], αποφαινεται υπέρ της ύπαρξης μιας καταστατικής ιδιότητας που ονομάζεται εσωτερική ενέργεια [Callen (1985, p. 283), Kubo (1968, p. 5)], ορίζει τη μεταβολή ενέργειας [Davidson (1962, p. 44)], ορίζει μια καταστατική συνάρτηση, την ενέργεια, και περιορίζει το πεδίο των αντιληπτών (conceivable) διεργασιών σε εκείνα που η ενέργεια διατηρείται [Kirkwood and Oppenheim (1961, p. 14)].
- Περιέχει τις εξής ιδέες: (1) την ύπαρξη μιας συνάρτησης εσωτερικής ενέργειας (2) την αρχή της διατήρησης ενέργειας, (3) τον ορισμό της θερμότητας ως ενέργειας σε μετάβαση (in transit) εξ αιτίας θερμοκρασιακής διαφοράς [Zemansky and Dittman (1997, p. 79)].
- Εκφράζει την ύπαρξη του μηχανικού ισοδυναμίου της θερμότητας [Owen (1984), p. 12].
- Συνοψίζει την ισοδυναμία θερμότητας και έργου και το γεγονός ότι η εσωτερική ενέργεια είναι σταθερή σε ένα απομονωμένο σύστημα [Atkins and de Paula (2006, p. 33). Βλ. επίσης Atkins and de Paula (2006, pp. 32, 67)].
- Δίνει τη σύνδεση μεταξύ θερμότητας και άλλων μορφών ενέργειας [Pauli (1973, p. 5)] και αποφαινεται ότι η εσωτερική ενέργεια είναι μια καταστατική συνάρτηση [Pauli (1973, p. 7)].
- Ορίζει ότι η εσωτερική ενέργεια είναι καταστατική συνάρτηση, καθώς και ότι η θερμότητα είναι μορφή ενέργειας [Adkins (1987, p. 18)].

Και κάποιες ακόμη σχετικές απόψεις:

- Ο ορισμός της εσωτερικής ενέργειας ως θερμοδυναμικής ιδιότητας προκύπτει από τον 1ο Θ.Ν. [Pippard (1966, p. 15), Herlich (2009, p. 19)].
- Ο 1ος Θ.Ν. είναι κοινώς γνωστός ως η αρχή διατήρησης της ενέργειας, και μπορεί να θεωρηθεί ως η δήλωση (statement) της αμοιβαίας μετατροπής θερμότητας και έργου. [Reddy (2008, p. 163)].
- Η αρχή διατήρησης ενέργειας δεν είναι η μόνη ιδέα που συνδυάζεται με τον 1ο Θ.Ν. Η ύπαρξη του μηχανικού ισοδυναμίου της θερμότητας,

της αμοιβαίας μετατροπής θερμότητας και έργου σε κυκλικές διεργασίες, ή το αδύνατο του αεικίνητου του πρώτου είδους θεωρούνται επίσης μέρος αυτού τον νόμου. [Ricou (1988)].²⁹

- Η εξίσωση που εκφράζει το νόμο διατήρησης της ενέργειας ορίζει και τη θερμότητα [Pippard (1966, pp. 16, 17)].

Σε αντίθεση με κάποιες από τις παραπάνω απόψεις, οι Hatsopoulos and Keenan (1965, p. xxiv) ισχυρίζονται ότι η απόφαση ότι ο πρώτος νόμος είναι απλώς ο νόμος διατήρησης της ενέργειας είναι χωρίς νόημα, επειδή κανένας γενικός ορισμός του όρου *ενέργεια* δεν είναι ανεξάρτητος από τον 1^ο Θ.Ν.

Είναι φανερό ότι οι παραπάνω αποκλίνουσες και αντικρουόμενες απόψεις εγείρουν μια σειρά από ερωτήματα, όπως, για παράδειγμα, τα εξής:

ΕΡΩΤΗΜΑ 9-1

Πόσοι είναι τελικά οι 1οι Θ.Ν.; Τι λέει ο καθένας, ποιοι από αυτούς ισχύουν και ποια τα πεδία εφαρμογής τους;

ΕΡΩΤΗΜΑ 9-2

Είναι ο 1ος Θ.Ν. ορισμός ή όχι; Αν κάποιος φυσικοί νόμοι είναι απλώς ορισμοί, ποιου ακριβώς είδους φυσικά προβλήματα λύνονται με αυτούς;

ΕΡΩΤΗΜΑ 9-3

Ο 1ος Θ.Ν. βασίζεται σε ανεξάρτητους ορισμούς κάποιων από τους όρους ενέργεια, εσωτερική ενέργεια και θερμότητα; Ή μήπως, αντίθετα, ο ορισμός κάποιων από αυτούς τους όρους βασίζεται στον 1^ο Θ.Ν.;

ΕΡΩΤΗΜΑ 9-4

Ποιες είναι οι κύριες αιτίες της συνύπαρξης τόσων αποκλιουσών απόψεων σχετικά με το περιεχόμενο του 1^{ου} Θ. Ν.;

10 Γενικές απόψεις για τη φύση της ενέργειας

Όπως είναι προφανές, η σαφήνεια, το νόημα, το περιεχόμενο, το πεδίο εφαρμογής και η εγκυρότητα της αρχής διατήρησης της ενέργειας, των ισοζυγίων ενέργειας και κάθε νόμου που βασίζεται στον όρο *ενέργεια*

εξαρτώνται μεταξύ άλλων από το νόημα του εν λόγω όρου ή, με άλλα λόγια, από την απάντηση στην ερώτηση: Τι είναι *ενέργεια*;

Σύμφωνα με κάποιες απόψεις, είναι αδύνατο να απαντήσουμε στην ερώτηση *τι είναι ενέργεια* [Rock (1969, p. 14)], δεν μπορέσαμε να ορίσουμε την ενέργεια [Cengel and Boles (1994, p. 315)], ή δεν μπορούμε να δώσουμε ένα γενικό ορισμό της ενέργειας [Poincaré (1905, p. 166)].

Κατά Poincaré (1905, p. 166), η αδυναμία ορισμού της ενέργειας συνεπάγεται ότι η αρχή διατήρησης της ενέργειας σημαίνει απλώς ότι υπάρχει κάτι που είναι σταθερό, αλλά αυτό δε συνεπάγεται ότι η 'αρχή διατήρησης', στερείται νοήματος ή ότι είναι ταυτολογία.³⁰

ΕΡΩΤΗΜΑ 10-1

Δηλαδή – κατά τη λογική Poincaré- η υπόθεση διατήρησης της τιμής μιας απροσδιόριστης έννοιας, π.χ. της 'αγζφχψ', είναι σαφής, πλήρης χρήσιμη στη φυσική και [ενδεχομένως] και νόμος της φύσης;

Κατά Feynman *et al.* (1997/1963, p. 4-2), δε γνωρίζουμε τι είναι ενέργεια, αλλά αυτό δεν εμποδίζει τον υπολογισμό της αριθμητικής της τιμής και την επιβεβαίωση της σταθερότητας της.³¹

ΕΡΩΤΗΜΑ 10-2

Δηλαδή, αν δε γνωρίζει κάποιος τι είναι 'αγζφχψ', μπορεί να υπολογίσει τις τιμές της και να αποδείξει τη σταθερότητα ή την αστάθεια τους;

Κατά Feynman *et al.* (1997/1963, p. 4-2), η διατήρηση της ενέργειας μπορεί να γίνει κατανοητή μόνο αν έχουμε τον τύπο για όλες τις μορφές της.

Κατά Gyftopoulos and Beretta (1991 p. 27), υπάρχουν απλοί αναλυτικοί τύποι για κάποιες ιδιαίτερες μορφές ενέργειας, όπως ο τύπος $mv^2/2$ για την κινητική ενέργεια, αλλά όχι για την ενέργεια.³²

ΕΡΩΤΗΜΑ 10-3

Αν υπάρχουν τύποι για όλες τις μορφές ενέργειας, γιατί δεν υποδεικνύονται τα κείμενα που το αποδεικνύουν και οι θεωρίες που βασίζονται σε αυτούς τους τύπους, αντί να προτείνονται αντικρουόμενες και εμφανώς εσφαλμένες απόψεις σχετικά με την ύπαρξη, την

αναγκαιότητα και τη βάση ορισμού, ή τη δυνατότητα και την αναγκαιότητα προσδιορισμού των τιμών και των μορφών ενέργειας; Αν, αντίθετα, δεν υπάρχουν οι εν λόγω τύποι, πρέπει η αρχή διατήρησης της ενέργειας να αποριφθεί ως μια ακατανόητη (για τη ακρίβεια, ως ασαφής) πρόταση και άρα ως άκυρη και άχρηστη;

ΕΡΩΤΗΜΑ 10-4

Αν κάποιος χρησιμοποιούν στα κείμενα τους τον όρο 'ενέργεια' ως βάση για τη διατύπωση των θεωριών τους, αλλά δεν ξέρουν τι σημαίνει αυτός ο όρος, τότε:

(α) Γιατί τον χρησιμοποιούν;

(β) Πως ξέρουν το νόημα των θεωριών που βασίζονται σε αυτόν τον όρο, ώστε να τις προτείνουν ως σαφείς έγκυρες ή εφαρμόσιμες;

(γ) Από ποιον ακριβώς περιμένουν να τους προσδιορίσει τις έννοιες που χρησιμοποιούν ως βάση για τη διατύπωση των θεωριών τους;

11 Γενικές απόψεις για τη φύση της θερμότητας

Όπως είναι γνωστό, αλλά και όπως προκύπτει και από τα συζητήσια στα προηγούμενα, πολλές από τις αποφάνσεις που έχουν προταθεί ως 1^{ος} Θ. Ν. και ως 2^{ος} Θ. Ν. βασίζονται στον όρο *θερμότητα* (*heat*). Κατά συνέπεια, το φυσικό περιεχόμενο, η εγκυρότητα και οι δυνατότητες εφαρμογής αυτών των αποφάνσεων εξαρτώνται από τη έννοια που δηλώνει ο όρος *θερμότητα*. Λοιπόν, τι σημαίνει ο όρος *θερμότητα*;

Οι επικρατούσες θερμοδυναμικές θεωρίες συμφωνούν, είτε άμεσα ή έμμεσα, ότι ο όρος *θερμότητα* δηλώνει κάποια φυσική έννοια, αλλά δίνουν διαφορετικές απαντήσεις στην παραπάνω ερώτηση. Για τους σκοπούς αυτού του κειμένου, οι απαντήσεις αυτές μπορούν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες:

Κατηγορία I: Η θερμότητα είναι: ροή ή ανταλλαγή [ενέργειας ή θερμικής ενέργειας],³³ μορφή ή τρόπος μεταφοράς ενέργειας,³⁴ τρόπος πρόσθεσης, αποβολής ή μεταφοράς ενέργειας,³⁵ αλληλεπίδραση (interaction),³⁶ διεργασία,³⁷ φαινόμενο [Gibbings (1970, p. 64)].

Κατηγορία II. Η θερμότητα είναι μορφή ενέργειας,³⁸ ενέργεια που μεταφέρεται από σώμα σε σώμα λόγω διαφοράς θερμοκρασίας,³⁹ ενέργεια σε μετάβαση (in transit) ή στη διαδικασία μεταφοράς⁴⁰.^{xvi}

Στη βάση ισχυρισμών της Κατηγορίας I, κάποιιοι θεωρούν ότι μεταφορά, μεταβίβαση ή ανταλλαγή θερμότητας είναι αδύνατη (ως ασύμβατη με τους ισχυρισμούς της Κατηγορίας I [π.χ., Cotignola (2002), και Kaper and Goedhart (2002) συμφωνώντας με τον Summers (1983)]. Ωστόσο, ισχυρισμοί της Κατηγορίας I υιοθετούνται συχνά μαζί με πολυάριθμους ισχυρισμούς που αποδέχονται μεταφοράς, ανταλλαγής, απορρόφησης, προσθήκης, και απόρριψη θερμότητα.⁴¹ Ακόμη, όπως φαίνεται από τις παραπάνω παραπομπές, το ίδιο θερμοδυναμικό κείμενο υιοθετεί κάποιες φορές ισχυρισμούς και των δύο κατηγοριών [π.χ. Holman (1985), Çengel and Boles (1994)].

ΕΡΩΤΗΜΑ 11-1

Μια θεωρία που δέχεται ένα ισχυρισμό της Κατηγορίας I και ταυτόχρονα ένα ισχυρισμό της Κατηγορίας II πρέπει ή όχι να απορριφθεί ως αντιφατική;

ΕΡΩΤΗΜΑ 11-2

Μια θεωρία που δέχεται ένα ορισμό της Κατηγορίας I και συγχρόνως μια υπόθεση μεταφοράς, ανταλλαγής, απορρόφησης, προσθήκης ή απόρριψης θερμότητας πρέπει ή όχι να απορριφθεί ως αντιφατική;

ΕΡΩΤΗΜΑ 11-3

Πρέπει να απορριφθεί ως εσφαλμένη μια θεωρία που δέχεται ένα ισχυρισμό της Κατηγορίας II μαζί με την [πολύ συχνά προτεινόμενη] υπόθεση ότι η ενέργεια συνίσταται από κινητική ενέργεια, από δυναμική ενέργεια, από εσωτερική ενέργεια, αλλά όχι από θερμότητα;

^{xvi} Ακόμη, κάποιιοι θεωρούν πως 1^{ος} Θ.Ν. βασίζεται στην συνθήκη ότι η θερμότητα είναι μορφή ενέργειας [π.χ. Pauli (1973, p. 5), Adkins (1987, p. 18)]

ΕΡΩΤΗΜΑ 11-4

Το κομφούζιο σχετικά με τον όρο ‘θερμότητα’, όπως και σχετικά με πολλούς άλλους ορους της θερμοδυναμικής, είναι ένα απλό ζήτημα πολυγλωσσίας ή αντικατοπτρίζει την ύπαρξη θεωριών με διαφορετικά περιεχόμενα και διαφορετικές αληθοτιμές;

ΕΡΩΤΗΜΑ 11-5

Μήπως οι τόσες αντίθετες προτάσεις σχετικά με τον όρο ‘θερμότητα’, καθώς και σχετικά με μια σειρά από άλλους θερμοδυναμικούς όρους, αντικατοπτρίζει προσπάθειες τεκμηρίωσης αντιφατικών θεωριών μέσω λογικών πλανών (π.χ. της χρήσης ενός όρου με δύο ή περισσότερες σημασίες); Μήπως αντικατοπτρίζουν προσπάθειες αντικατάστασης θεωριών που θεωρούνται προβληματικές από άλλες, χωρίς αλλαγή της ορολογία, αλλά με αλλαγή του περιεχομένου των όρων;

12 Σύνοψη

Τα παραπάνω ερωτήματα είναι μόνο ελάχιστα από τα ερωτήματα που εγείρει η μελέτη των σύγχρονων θερμοδυναμικών κειμένων.

Κάποιοι θεωρητικοί της θερμοδυναμικής προσπαθούν να απαντήσουν στα ερωτήματα αυτά μέσω της στατιστικής μηχανικής. Αυτές οι προσπάθειες είναι καταδικασμένες σε αποτυχία, αφού στηρίζονται σε έννοιες που είναι εκτός πεδίου ορισμού της θερμοδυναμικής. Η θερμοδυναμική, ως μακροσκοπική επιστήμη βασισμένη στην υπόθεση του συνεχούς, για να είναι σαφής, έγκυρη και εφαρμόσιμη πρέπει να βασίζεται σε μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του συνεχούς και, κατά συνέπεια, σε έννοιες που ορισμός τους βασίζεται στις πρωτογενείς μακροσκοπικές ιδιότητες τους συνεχούς.

Ακόμα, κάποιοι θεωρητικοί της θερμοδυναμικής αντιμετωπίζουν τέτοιου είδους ερωτήματα με γενικές και αξιολογήσεις διαφόρων (είτε σαφώς είτε ασαφώς προσδιοριζόμενων) θερμοδυναμικών θεωριών ως *προσεγγίσεων* που αποφεύγουν διάφορα προβλήματα εννοιολογικής και λογικομαθηματικής

υφής.^{xvii} Ωστόσο, αυτές οι αξιολογήσεις είναι αποκλίνουσες, αυθαίρετες, αποσπασματικές, αντικρουόμενες και όχι επαρκώς τεκμηριωμένες. Σε κάθε περίπτωση, οι αξιολογήσεις αυτές δεν συνοδεύονται από κείμενα που να αποδεικνύουν ότι σαφώς προσδιορισμένα τμήματα των σχετικών θεωριών συνεπάγονται συγκεκριμένες και τεκμηριωμένες απαντήσεις στα κυριότερα από τα ερωτήματα που τίθενται ή συνάγονται από το παρόν κείμενο. Ωστόσο, η λεπτομερής ανάλυση αυτών των αξιολογήσεων ή θεωριών είναι πέρα από του στόχους του παρόντος κειμένου. Ο πρώτος κύριος στόχος του παρόντος κειμένου είναι να οδηγήσει τον αναγνώστη που έχει κάποια εξοικείωση με τη θερμοδυναμική στο να προβληματισθεί σοβαρά σχετικά με το ποια είναι η ορθή απάντηση σε ερωτήματα όπως τα ακόλουθα:

ΕΡΩΤΗΜΑ 12-1

Πάσχει η σύγχρονη θερμοδυναμική από αξιοσημείωτα προβλήματα που αφορούν τη σαφήνεια, τη λογικομαθηματική συγκρότηση, την εγκυρότητα, την κατανόηση, τη διδασκαλία ή την εφαρμοσιμότητα των εννοιών και των θεωριών που την συναποτελούν;

ΕΡΩΤΗΜΑ 12-2

Στην περίπτωση καταφατικής απάντησης στο ΕΡΩΤΗΜΑ 12-1, ποιες εάν οι κύριες αιτίες και τι πρέπει να γίνει ώστε να ανοίξει ο δρόμος για την αρση τους;

ΕΡΩΤΗΜΑ 12-3

Σε περίπτωση αρνητικής απάντησης στο ΕΡΩΤΗΜΑ 12-1:

(α) Ποιες ακριβώς από τις αποκλίνουσες και αντικρουόμενες θεωρίες συναποτελούν τον περιεχόμενο εκείνης της θερμοδυναμική που υποτίθεται ότι δεν πάσχει από τα εν λόγω προβλήματα; Ποιο ακριβώς είναι το κείμενο που εκφράζει την εν λόγω θερμοδυναμική; Σε ποιούς από τους αποκλίνοντες και αντικρουόμενους ορισμούς των διάφορων θερμοδυναμικών όρων στηρίζεται το εν λόγω κείμενο;

^{xvii} Οι συνηθέστερες από τις θεωρίες αυτές είναι θεωρίες που συνίστανται από [συνήθως μη επαρκώς προσδιορισμένα] τμήματα θεωριών των Carnot, Clausius, Kelvin και Planck, και των Carathéodory (1909), Callen (1960, 1985) και Tisza (1966).

(β) Με ποια ακριβώς κριτήρια αποφασίσθηκαν και τεκμηριώθηκαν το περιεχόμενο της υποτιθέμενης μη προβληματικής θερμοδυναμικής και η επιλογή των ορισμών;

(β) Με ποιες από τις προαναφερθείσες αποκλίνουσες απόψεις είναι συμβατό το εν λόγω περιεχόμενο;

ΕΡΩΤΗΜΑ 12-4

Αν δεν υπάρξουν τεκμηριωμένες απαντήσεις στα ερωτήματα που θέτει το παρόν κείμενο, ποιες ακριβώς από τις προαναφερθείσες πολυάριθμες αποκλίνουσες και αντικρουόμενες θερμοδυναμικές προτάσεις θα πρέπει να υιοθετηθούν και να διδαχθούν ως σαφείς, ως έγκυρες και ως χρήσιμες για την ορθή επίλυση προβλημάτων της φυσικής;

13 Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις

Πολυάριθμα έγκριτα μέλη της επιστημονικής κοινότητας που υπηρετεί τη θερμοδυναμική, τη μελέτη της και τη διδασκαλία της υιοθετούν αξιολογικές κρίσεις που εγείρουν ερωτήματα σχετικά με:

- Την ορθότητα των ερμηνειών των θερμοδυναμικών κειμένων.
- Τη σαφήνεια, την πληρότητα, τη λογική συγκρότηση, τη μαθηματική θεμελίωση και το πεδίο εφαρμογής της θερμοδυναμικής εν γένει.
- Τη σαφήνεια, το πεδίο ορισμού και το πεδίο εφαρμογής θεμελιωδών θερμοδυναμικών όρων και νόμων.
- Τον ορισμό των όρων στους οποίους βασίζεται η διατύπωση βασικών θερμοδυναμικοί νόμων, και τα χαρακτηριστικά των αντίστοιχων εννοιών.
- Το πλήθος των 1^{ων} και 2^{ων} Θ.Ν.
- Το περιεχόμενο του 1^{ου} Θ.Ν. και του 2^{ου} Θ.Ν., (δηλ. τις ακριβείς έννοιες στις οποίες στηρίζονται και τις οποίες συσχετίζουν αυτοί οι νόμοι, καθώς και τον ακριβή τρόπο συσχέτισης).
- Την ύπαρξη των συναρτήσεων που απαιτούνται για τη σαφή διατύπωση ή για την εφαρμογή του 1^{ου} Θ.Ν. και του 2^{ου} Θ.Ν. στη επίλυση φυσικών προβλημάτων.
- Το ερώτημα εάν η θερμοκρασία είναι καταστατική ιδιότητα της ύλης.

- Τη σχέση μεταξύ των ορισμών και φυσικών νόμων.
- Την δυνατότητα υλικών συστημάτων να υποβληθούν σε διεργασίες που ικανοποιούν τις προδιαγραφές της αντιστρεπτότητας.

Ένα γενικό ερώτημα που εγείρεται από τη συνύπαρξη των παραπάνω αξιολογικών κρίσεων είναι ποιες από αυτές είναι ορθές και τεκμηριωμένες, και σε ποιες θερμοδυναμικές θεωρίες αναφέρονται και αντιστοιχούν.^{xviii}

Οπως είναι ευνόητο, μια τεκμηριωμένη και πειστική απάντηση στο τελευταίο ερώτημα μπορεί να προέλθει μόνο από αναλυτική και τεκμηριωμένη μελέτη και αξιολόγηση των διαφόρων θερμοδυναμικών θεωριών. Ωστόσο, υπάρχει ένα σοβαρό εμπόδιο για την πραγμάτωση μιας τέτοιας ανάλυσης και αξιολόγησης:

Η συγκρότηση μιας τέτοιας ανάλυσης και αξιολόγησης, καθώς και η ορθή υποδοχή της από την επιστημονική κοινότητα στην οποία οφείλει να απευθύνεται, προϋποθέτει, μεταξύ άλλων, τον προσδιορισμό, την αποδοχή και την εφαρμογή κριτηρίων σαφών, αντικειμενικών, ορθών και κατάλληλων για την ερμηνεία των κειμένων, για τον προσδιορισμό των πεδίων ορισμού και τιμών των διαφόρων εννοιών και θεωριών, για την αξιολόγηση της σαφήνειας και της εγκυρότητας των φυσικών θεωριών και, γενικά, για την ανίχνευση, ανάλυση και επίλυση των προβλημάτων που ενδεχομένως υπάρχουν στις φυσικές θεωρίες και στα αντίστοιχα κείμενα. Ωστόσο, είναι προφανές ότι η μακροχρόνια συνύπαρξη και η ευρεία αποδοχή των προαναφερθεισών αξιολογικών κρίσεων αντανακλά την μακροχρόνια, ευρεία και έμπρακτη αποδοχή και εφαρμογή αποκλιόντων, αντικρουόμενων και αντιφατικών – άρα και αμφισβητήσιμων και εσφαλμένων – ερμηνευτικών ή αξιολογικών κριτηρίων. (Ως επί το πλείστον, τα κριτήρια αυτά είναι άρρητα.)

Κατά συνέπεια, αυτό που πρώτα απ' όλα προτείνω ως αναγκαίο είναι η ανάλυση και αξιολόγηση των θερμοδυναμικών θεωριών να συνδυασθεί με

^{xviii} Η απάντηση σε αυτό το ερώτημα είναι απαραίτητη, μεταξύ άλλων, για την κατάλληλη επιλογή της διδακτέας ύλης της θερμοδυναμικής. Τα ζητήματα επιλογής ορολογίας και τεχνικών διδασκαλίας έπονται της επιλογής της διδακτέας ύλης.

με συστηματικές συζητήσεις που να καταλήγει στον προσδιορισμό, την αποσαφήνιση, τη θεμελίωση και την εφαρμογή κριτηρίων κατάλληλων για την ανίχνευση και την τεκμηριωμένη επίλυση των προβλημάτων από τα οποία ενδεχομένως πάσχουν οι εν λόγω θεωρίες, οι πρότερες αξιολογήσεις τους και οι ερμηνείες των σχετικών κειμένων.

Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Adkins C. J. (1987). *An introduction to Thermal Physics*. (Cambridge: Cambridge Univ. Press)
2. Allahverdyan A. E., and Nieuwenhuizen Th. M. (2002). A mathematical theorem as the basis for the second law: Thomson's formulation applied to equilibrium. *Physica A* **305**, 542 – 552.
3. Anderson, G. (2005). *Thermodynamics of natural systems. 2nd Ed.* (Cambridge: Cambridge University Press)
4. Andrews C. F. (1971). *Thermodynamics: Principles and Applications, 3rd Ed.* (New York: Wiley-Interscience).
5. Arnold, V. (1990) Contact Geometry: The Geometrical Method of Gibbs' Thermodynamics, in D. Caldi and G. Mostow (eds.), *Proceedings of the Gibbs Symposium* (Providence: American Mathematical Society), pp. 163–179.
6. Atkins P., and De Paula J. (2006). *Atkins' Physical Chemistry, 8th ed.* (Oxford: Oxford Univ. Press)
7. Balmer R. T. (2011). *Modern engineering thermodynamics*. (Amsterdam: Elsevier).
8. Barón M. (1989). With Clausius from energy to Entropy. *J. Chem. Edu.* **66** (12), 1001-1004.
9. Barrow G. M. (1988). Thermodynamics should be built on energy-not on heat and work. *J. Chem. Educ.* **65** (2), 122-125.
10. Başer, M. & Geban Ö. (2007). Effectiveness of conceptual change instruction on understanding of heat and temperature concepts. *Research in Science & Technological Education* **25** (1), 115-133.

11. Başer, M. (2006). Fostering conceptual change by cognitive conflict based instruction on students' understanding of heat and temperature concepts. *Eurasia J. Math. Sci. & Tech. Ed. [Eurasia Journal of Mathematics, Science and Technology Education]* **2** (2), 96-114.
12. Battino (2007). "Mysteries" of the First and Second Laws of Thermodynamics. *J. Chem. Educ.* 84 (5), 753-755.
13. Bauman, R. P. (1992). Physics that textbook writers usually get wrong. *The Physics Teachers* **30**, 353-356.
14. Ben-Amotz D., and Honig J. M. (2003) Rectification of thermodynamic inequalities. *J. Chem. Phys.* **118** (13), 5932-5936.
15. Bevan Bevan Ott J., and Boerio-Goates J. (2000). *Chemical Thermodynamics: Principles and Applications*. (Elsevier)
16. Bokstein B. S., Mendeleev M. I., and Srolovitz D. J. (2005). *Thermodynamics & kinetics in materials science: a short course*. (Oxford: Oxford Univ. Press).
17. Bridgman P. W. (1969; c. 1941). *The nature of Thermodynamics*. (Gloucester, Mass; :P. Smith)
18. Brush, S. (1976) *The Kind of Motion We Call Heat* Vol. 2, (Amsterdam: North-Holland), p. 581.
19. Callen H. B. (1960). *Thermodynamics: an introduction to the Physical Theories of Equilibrium Thermostatistics and Irreversible Thermodynamics*. (New York: Wiley & Sons).
20. Callen, H. B. (1985). *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 2nd Ed.* (Wiley).
21. Callender C. (2001) Taking Thermodynamics Too Seriously. *Stud. Hist. Phil. Mod. Phys.* **32** (4), 539-553.
22. Cannon J. W. (2004). Connecting thermodynamics to students' calculus. *Am. J. Phys.* **72** (6), 753-757.
23. Čápek V., and Sheehan D. P. (2005). Challenges to the second law of thermodynamics. Theory and experiment. (Dordrecht: Springer).

24. Carathéodory C. (1909). Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. *Math. Ann.* **67**, 355-386.
25. Carlton, K. (2000). Teaching about heat and temperature. *Phys. Educ.* **35**(2), 101-105.
26. Cochran M. J., and Heron P. R. L. (2006). Development and assessment of research-based tutorials on heat engines and the second law of thermodynamics. *Am. J. Phys.* **74**, 734-741.
27. Corning. P. A. (2002). Thermoeconomics: Beyond the Second Law. *J. Bioeconomics* **4**, 57-88.
28. Cotignola M. I., Bordogna C., Punte G. and Cappannini O. M. (2002). Difficulties in Learning Thermodynamic Concepts: Are They Linked to the Historical Development of this Field? *Science & Education* **11**, 279-291.
29. Daniels F., and Alberty R. A. (1975). *Physical Chemistry*, 4th Ed. (Wiley & Sons).
30. Davidson N. (1962). *Statistical Mechanics*. (New York: McGraw-Hill).
31. Dias P.M.C. (1996). William Thomson and the heritage of caloric. *Annals of Science* **53**, 511-520.
32. Dincer I., and Çengel Y. A. (2001). Energy, Entropy and Exergy Concepts and Their Roles in Thermal Engineering. *Entropy* **3**, 116-149.
33. Doménech, J. L. *et al.* (2007). Teaching of Energy Issues: A Debate Proposal for a Global Reorientation. *Science & Education* (16), 43-64.
34. Dreyer W., Müller W. H., and Weiss W. (2000). Tales of Thermodynamics and Obscure Applications of the Second Law. *Continuum Mech. Thermodyn.* **12**, 151-184.
35. Einstein, A. (1970). Autobiographical Notes, in P. A. Schilpp (ed.), *Albert Einstein: Philosopher-Scientist*, Vol. 2 (Cambridge: Cambridge University Press).
36. Engel T., and Reid P. (2006). *Physical chemistry*. (San Francisco: Pearson Education Inc.).

37. Erlichson H. (1999). Sadi Carnot, 'Founder of the Second Law of Thermodynamics'. *Eur. J. Phys.* **20** (1999) 183–192.
38. Everdell M. H. (1965). *Introduction to Chemical Thermodynamics*. (The English Universities Press).
39. Fast J. D. (1970/1968). *Entropy. The significance of the concept of entropy and its applications in science and technology. 2nd Ed. Revised and Enlarged* (1968), Reprint (1970). (London: Macmillan).
40. Fermi E. (1956/1936). *Thermodynamics*. (New York: Dover Publications).
41. Feynman, R. P., Leighton, R. B., and Sands, M. (1997/1963). *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. 1, (1963), (1986)'s 10th reprint (Narosa Publishing House).
42. Gibbins J. C. (1970). *Thermomechanics: An introduction to governing equations of thermodynamics and of the mechanics of fluids*. (Oxford: Pergamon Press).
43. Glasstone S. (1948/1947). *Thermodynamics for chemists. 3rd printing* (Toronto: Van Nostrand).
44. Grassmann P. (Ed. by H. Sawistowski) (1971)). *Physical principles of chemical engineering*. (Oxford: Pergamon Press)
45. Green A. E. and Naghdi P. M. (1977). On Thermodynamics and the nature of the Second Law. *Proc. Royal Soc. London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **357**, No. 1690 (Nov. 4, 1977), 253-270.
46. Gyftopoulos E. P., and Beretta, G. P. (1991). *Thermodynamics: Foundations and Applications*. (Macmillan).
47. Haberman, W. L., and John, J. E. A. (1980). *Engineering Thermodynamics with Heat Transfer, 2nd Ed.* (Boston, Mass.: Allyn and Bacon)
48. Handoyo E. A. (2007) The interesting of learning thermodynamics through daily life. Maranatha Teaching and Learning International Conference 2007 "Teaching and Learning in Higher Education for developing Countries", 151-158.

49. Hannay J.H. (2005). Carnot and the field formulation of elementary thermodynamics. *Am. J, Phys.* 74 (2), 134-140.
50. Harrison, A. G., Grayson, D. J., & Treagust, D. F. (1999). Investigating a Grade 11 Student's Evolving Conceptions of Heat and Temperature. *Journal of Research and Science Teaching* **36** (1), 55-87.
51. Hatsopoulos, G. N., and Keenan, J. H. (1965). *Principles of General Thermodynamics*. (Wiley).
52. Helrich C. S. (2009). *Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics*. (Berlin Heidelberg: Springer).
53. Holman J. P. (1985). *Thermodynamics, International Student Edition, 3rd Ed. (1980), 4th printing*. (McGraw-Hill)
54. Hornack F. M. (1984). Further reflections on heat. *J. Chem. Educ.* **61** (10), 869-874.
55. Hutter K. (1977). The Foundations of Thermodynamics, Its Basic Postulates and Implications. A Review of Modern Thermodynamics. *Acta Mechanica* **27**, 1-54.
56. Incropera F. P. and DeWitt D. P. (1996). *Introduction to heat transfer. 3rd Ed.* (New York: Wiley).
57. Jones J. B., and Dugan R. E. (1996). *Engineering Thermodynamics*. (Upper Saddle River, N. J.: Prentice Hall)
58. Kaper W. H., and Goedhart M. J. (2002). Forms of Energy, an intermediary language on the road to thermodynamics? Part I. *Int. J. Sci. Educ.* **24**, (1), 81- 95
59. Karlekar B. V. (1983). *Thermodynamics for engineers*. (Upper Saddle River, N. J.: Prentice Hall).
60. Kaufman M. (2002). *Principles of Thermodynamics*. (New York: Marcel Dekker).
61. Kemp H. R. (1984). The concept of energy without heat or work. *Phys. Educ.* **19**, 234-240.
62. Kirillin V. A., Sychev V. V., and Sceundlin A. E. (1981/1976). *Engineering Thermodynamics, 2nd printing* (Moscow: Mir Publishers).

63. Kirkwood J. G., and Oppenheim I. (1961). *Chemical thermodynamics*. (New York: McGraw-Hill).
64. Kondepudi D., and Prigogine I. (1998). *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures*. (Wiley)
65. Kubo R. (1968). *Thermodynamics. An advanced course with problems and solutions*. (Amsterdam: North-Holland)
66. Le Bellac M., Mortessagne F., and Batrouni G. G. (2004). *Equilibrium and non-equilibrium statistical thermodynamics*. (Cambridge: Cambridge University Press).
67. Le Maréchal J.-F., and El Bilani R. (2008). Teaching and Learning Chemical Thermodynamics in School. *Int. J. of Thermodynamics* **11** (2) 91-99.
68. Levenspiel O. (1996). *Understanding Engineering Thermo*. (Upper Saddle River, N. J.: Prentice Hall)
69. Lieb E. H., and Yngvason J. (1999). The Physics and Mathematics of the Second Law of Thermodynamics. *Physics Reports* **310**, 1-96.
70. Linder B. (2004). *Thermodynamics and introductory Statistical Mechanics*. (Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience)
71. Loverude M. E., Kautz C. H., and Heron P. R. L. (2002). Student understanding of the first law of thermodynamics: Relating work to the adiabatic compression of an ideal gas. *Am. J. Phys.* **70** (2), 137-148.
72. Macdonald A. (1995). A new statement of the second law of thermodynamics. *Am. J. Phys.* **63** (12), 1122-1127.
73. Mareš J. J. (2000). On the development of the temperature concept. *J. Therm. Anal. Cal.* **60**, 1081-1091
74. Maxwell J. (1890). Tait's Thermodynamics. In W. D. Niven (ed.), *Scientific Papers, Vol. 2* (Cambridge: Cambridge University Press), pp. 660-671.
75. McGlashan M.L. (1966). The use and misuse of the laws of thermodynamics. *J. Chem. Educ.* **43** (5), 226-232.

76. McQuarrie D. A., and Simon J. D. (1997). *Physical chemistry: a molecular approach*. (Sausalito, Calif.: University Science Books).
77. Meixner J. (1970) On the Foundation of Thermodynamics of Processes. In Stuart E. B. Gal-Or B. and Brainard A. J. (eds.), *A Critical review of Thermodynamics* (Baltimore: Mono Book Corp.)
78. Meltzer D. (2008). AC 2008-1505: Investigating and addressing learning difficulties in thermodynamics. *Proceedings of the American Society for Engineering Education 2008 Annual Conference and Exposition*, July 22-25, 2008.
79. Meltzer D. E. (2004) Investigation of students' reasoning regarding heat, work, and the first law of thermodynamics in an introductory calculus-based general physics course. *Am. J. Phys.* **72** (11), 1432-1446.
80. Morowitz H. J. (1992). *Beginnings of cellular life: metabolism recapitulates biogenesis*. (Yale University Press).
81. Mortimer R. G. (2008). *Physical chemistry, 3rd ed.* (Burlington, MA: Elsevier).
82. Muschik W. (1996). An amendment to the second law, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **21** (2), 175-192
83. Muschik W. (1998). Formulations of the second law – recent developments, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 709-720.
84. Nash L. K. (1962). *Elements of Chemical Thermodynamics*. (Reading, Mass.: Addison-Wesley).
85. Nikulov A., and Sheehan D. (2004). The Second Law Mystique. *Entropy*, **6**, 1- 10.
86. Obert E. F. and Young R. L. (1962). *Elements of thermodynamics and heat transfer. 2nd Ed.* (New York: McGraw-Hill).
87. O'Connell J. P., & Haile J. M. (2005). *Thermodynamics: fundamentals for applications*. (Cambridge: Cambridge Univ. Press).
88. Öttinger H. C. (2005). *Beyond Equilibrium Thermodynamics*. (Hoboken, N. J.: Wiley & Sons).

89. Owen D. R. (1984). *A first course in the mathematical foundations of Thermodynamics*. (New York: Springer).
90. Pauli W. (1973). *Pauli Lectures on Physics. Volume 3. Thermodynamics and kinetic theory of gases*. (Edited by C. P. Enz). (The Massachusetts Institute of Technology).
91. Peckham G.D., and McNaught I. J. (1993). Heat and work are not “forms of energy”. *J. Chem. Educ.* **70** (2), 103-104.
92. Pétursson S. (2003). Three forms of energy. *J. Chem. Educ.* **80** (6), 776-778.
93. Pippard A. B. (1966). *Elements of Classical Thermodynamics*. (Cambridge: Cambridge University Press).
94. Planck M. (1990/1922). *Treatise on Thermodynamics 7th Ed.* (New York: Dover)
95. Planck M. (1948). *Wissenschaftliche Selbstbiographie* (Leipzig: J. A. Barth)
96. Poincaré H. (1905). *Science and Hypothesis*. (New York: The Walter Scott Publishing Co.).
97. Quinn T. J. (1990). *Temperature, 2nd Ed.* (Academic Press)
98. Reddy J. N. (2008). *An introduction to continuum mechanics with applications*. (Cambridge: Cambridge University Press).
99. Redlich O. (1968). Fundamental Thermodynamics since Carathéodory. *Rev. Mod. Phys.* **40**, 556-563.
100. Reid C. E. (1990). *Chemical Thermodynamics*. (McGraw-Hill).
101. Ricou M. (1988). A General First Law for Thermodynamics. *Arc. Rat. Mech.*, 365-385.
102. Rock P. A. (1969). *Chemical Thermodynamics* (The Macmillan Company).
103. Rogers G. F. C., and Mayhew Y. R. (1960). *Engineering thermodynamics. Work and heat transfer. 3rd Impression*. (London: Longmans).
104. Sandler S. I. (2006). *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics, 4th ed.* (Hoboken, N. J.: John Wiley & Sons).

105. Sato N. (2004). *Chemical Energy and Exergy: An Introduction to Chemical Thermodynamics for Engineers*. (Elsevier).
106. Scott D. S. (2002). Entropy. *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 985-989.
107. Sears F. W. (1963). *An introduction to thermodynamics, the kinetic theory of gases, and statistical mechanics. 2nd Ed.* (Reading, Mass.: Adison-Wesley).
108. Sichau C. (2000). Practicing Helps: Thermodynamics, History, and Experiment. *Science & Education* **9**, 389-398.
109. Slisko J., and Dykstra, D. I. (1997). The Role of Scientific Terminology in Research and Teaching: Is Something Important Missing? *Journal of research in Science Teaching* **34** (6) 655-660.
110. Sommerfeld, A. (1956). Lectures of theoretical physics. Vol. V: Thermodynamics and statistics. Second printing 1957 (New York: Academic Press)
111. Sonntag R. E., Borgnakke C., and Van Wylen G. J. (1998). *Fundamentals of Thermodynamics, 5th Ed.* (Wiley)
112. Sözbilir M. (2003). A Review of Selected Literature on Students' Misconceptions of Heat and Temperature. *Boğaziçi University Journal of Education* **20** (1), 25-41.
113. Summers M. K. (1983). Teaching heat - an analysis of misconceptions. *School Science Review*, **64**, 670-676.
114. Tisza L. (1966). *Generalized Thermodynamics*. (MIT Press).
115. Thomson, W. (1849). An Account of Carnot's Theory of the Motive Power of Heat; with Numerical Results Deduced from Regnault's Experiments on Steam, Transactions of the Royal Society of Edinburgh **16**, 541-574 = (with annotations) *Art. XLI, pp. 113-155* of W. Thomson's *Mathematical and Physical Papers*, Volume 1 (1882)
116. Tribus M. and McIntire E. (1971). Energy and Information. *Scientific American*, pp. 179-184.
117. Tripp T. B. (1976). The definition of heat. *J. Chem. Edu.* **53** (12), 782-784.

118. Truesdell C. (1980). *The Tragicomical History of Thermodynamics 1822 – 1854*. (Springer).
119. Truesdell C. and Bharatha S. (1977). *The Concepts and Logic of Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines. Rigorously Constructed upon the Foundation Laid by S. Carnot and F. Reech*. (Springer).
120. Uffink J. (2001). Bluff Your Way in the Second Law of Thermodynamics. *Stud. Hist. Phil. Mod. Phys.* **32** (3), pp. 305–394.
121. Van Ness H. B. (1983/1969). *Understanding Thermodynamics*. (New York: Dover).
122. Ván P. (1994). Asymptotic stability and the Second Law in Extended Irreversible Thermodynamics, in S. Rionero and T. Ruggeri (Eds.) *7th Conference on Waves and Stability in Continuous Media, Bologna, Italy, October 4-9, 1993. Series on Advances in Mathematics for Applied Sciences* **23**, 384-389. (Singapore; River Edge, N. J.: World Scientific).
123. Ván P. (1995) Other Dynamic Laws in Thermodynamics. *Physics Essays* **8** (4), 457-465.
124. Van Roon P. H., van Sprang H. F., and Verdonk A. H. (1994). ‘Work’ and ‘heat’: on a road towards thermodynamics. *Int. Sci. Educ.* **16** (2), 131-144.
125. Warren J. W. (1972). The teaching of the concept of heat. *Phys. Educ.* **7**, 41-44.
126. Weber H. C. (1949/1939). *Thermodynamics for chemical engineers*. 7th printing. (New York: Wiley & Sons).
127. Wilson A.H. (1966). *Thermodynamics and statistical mechanics*. (Cambridge: At the University Press).
128. Yeregin E. N. (1986/1978). *Fundamentals of chemical thermodynamics. Revised from the 1978 Russian edition. 2nd printing 1986*. (Moscow: Mir Publishers)
129. Zemansky M. W. (1957). Fashions in Thermodynamics. *Am. J. Phys.* **25** (6), 349-351.

130. Zemansky M. W. (1970). The use and misuse of the word “heat” in physics teaching. *The Physics Teacher* **8** (Sept. 1970), 295-300.
131. Zemansky M. W., and Dittman R. H. (1997). *Heat and Thermodynamics, an Intermediate Textbook, 7th Ed.* (McGraw-Hill).

Σημειώσεις

¹ Wilson (1966, p. ix), Redlich (1968), Zemansky (1970), Andrews (1971, p. vii), Tripp (1976), Hornack (1984), Kemp (1984), Barrow (1988), Arnold (1990), Gyftopoulos and Beretta (1991, p. vii), Bauman (1992), Çengel and Boles (1994, p. xx), Feynman *et al.* (1997, pp. 44-9, 45-1), Harrison *et al.* (1999), Lieb and Yngvason (1999, p. 4), Carlton (2000), Mareš (2000), Cotignola *et al.* (2002), Loverude *et al.* (2002), Meltzer (2004, 2008), Nikulov and Sheehan (2004), O’Connell and Heile (2005, p. xiv), Başer (2006), Cochran and Heron (2006), Başer and Geban (2007), Doménech *et al.* (2007).

² Π.χ.:

- ‘Thermodynamics is often perceived as a difficult subject, and the majority of students dread the experience.’ [Çengel and Boles (1994, p. xx)].
- ‘The subterranean uneasiness [is] admitted by most students as well as teachers of thermodynamics’ [Redlich (1968, p. 563)]
- ‘[...] the confusion between heat and internal energy is present not only in students’ minds but also in textbooks of introductory physics.’ [Cotignola *et al.* (2002)]
- ‘Every mathematician knows it is impossible to understand an elementary course in thermodynamics.’ [Arnold (1990, p. 163)]
- ‘[...] many of the second law theorists seriously misinterpret and thus misuse the concept of entropy’ [Corning (2002)]

³ The authors believe, on the contrary, that thermodynamics is a simple object, and an observant mind should have no difficulty understanding it.’ [Çengel and Boles (1994, p. xx)]

⁴ P.x. Warren (1972), Tripp (1976), Gyftopoulos and Beretta (1991, p. vii), Bauman (1992), Cotignola *et al.* (2002).

⁵ Gyftopoulos and Beretta (1991, p. vii), Harrison *et al.* (1999), Carlton (2000), Sichau (2000), Meltzer (2004), Başer (2006), Başer and Geban (2007), Le Maréchal and El Bilani (2008).

⁶ ‘Few branches of physics have supported as many controversies as thermodynamics; few have gone through as many changes of style, and few have caused as much confusion.’ [Zemansky (1957)]

‘Nowhere else in science is there, or has there ever been, such an extreme and sometimes absurd struggle over models, concepts, interpretations, and fictitious problems as in thermodynamics.’ [Dreyer, Müller and Weiss (2000, p. 168)].

⁷ ‘As anyone who has taken a course in thermodynamics is well aware, the mathematics used in proving Clausius’ theorem is of a very special kind, having only the most tenuous relation to that known to mathematicians.’ [Brush (1976, Vol. 2, p. 581)]

⁸ ‘Use of the ordinary notations of calculus should suffice to set aside the strange superstition that thermodynamics has a mathematics all of its own’ [Truesdell (1980, p. 8)]

⁹ ‘The first and the second law are the bones and the flesh of thermodynamics.’ [Nikulov and Sheehan (2004, p. 2)]

¹⁰ ‘There is ‘an almost mystical faith in the [second] law’s inviolability. Aside perhaps from the standard conservation laws, no physical axiom engenders more support from the scientific community’ ... ‘the second law is understood deeply by few and taken on faith by most’ [Nikulov and Sheehan (2004, p. 1)]

¹¹ ‘From this anthology it emerges that although many prominent physicists are firmly convinced of, and express admiration for the Second Law, there are also serious complaints, especially from mathematicians, about a lack of clarity and rigour in its formulation [Uffink (2001, p. 306)].

¹² ‘As quipped by Clifford Truesdell, “every physicist knows exactly what the first and the second law mean, but it’s my experience that no two physicists agree on them.”’ [Nikulov and Sheehan (2004)].

[In the context of (classical) single phase continuum thermodynamics] There is, however, considerable disagreement concerning the entropy inequality.' [Green and Naghdi (1977)].

[...] it should obviously be clear what this law [the second law of thermodynamics] states. The question is surprisingly difficult. [...] And even today, the Second Law remains so obscure that it continues to attract new efforts at clarification.[...] This manifest inability of the physical community to reach consensus about the formulation of and meaning of a respectable physical law [the second law of thermodynamics] is truly remarkable.' [Uffink (2001, p. 306)].

¹³ 'From a purely logical standpoint, this Babel-like understanding [του Ζου Θ.Ν.] is intolerable-but this situation has not only been tolerated by the scientific community, it has been embraced.' [Nikulov and Sheehan (2004)].

¹⁴ [Bridgman (1969, p. 117), Ván (1994), Muschik (1998, 1996), Allahverdyan and Nieuwenhuizen (2002, p. 542), Čápek and Sheehan (2005, p. 3)]

¹⁵ 'These dissipation postulates, axioms, or what were just going to say, the second law of thermodynamics are not necessarily equivalent' [Hutter (1977, p. 4)].

'Not all formulations are equivalent, such that to satisfy one it is not necessarily to satisfy another.' [Čápek and Sheehan (2005, p. 3)]

'There are several formulations of the second law, and they may, in principle, have different domains of validity.' [Allahverdyan and Nieuwenhuizen (2002, p. 542)].

¹⁶ 'However, the formulations and the meanings of the second law are loosely related in the different thermodynamic theories, moreover we can find different second laws even in a single theory.' [Ván (1994)].

¹⁷ 'What is it that makes this physical law so obstreperous that every attempt at a clear formulation seems to have failed? Is it just the usual sloppiness of physicists? Or is there a deeper problem?... Since there is no clear-cut uncontroversial starting point, the only way to approach our problem is by studying the historical development of the Second Law.' [Uffink (2001, pp. 311-312)].

¹⁸ 'In fact, we cannot even give an adequate answer to the question, What is entropy?' [Çengel and Boles (1994, p. 315)]

'Von Neumann once remarked that whoever uses the term 'entropy' in a discussion always wins: [. . .] no one knows what entropy really is, so in a debate you will always have the advantage (cited by Tribus and McIntire, 1971, p. 180)' [Uffink (2001, p. 31)]

¹⁹ 'many of the second law theorists seriously misinterpret and thus misuse the concept of entropy' [Corning (2002)]

²⁰ '[F]ormulations of the second law need concepts of temperature and entropy not only in the case of equilibrium, in which no problems occur, but also in the case of nonequilibrium, for which the second law is much more essential.' [Muschik (1988)].

²¹ 'Like energy, entropy is a property defined for all states of a system-unsteady, steady, nonequilibrium, or any kind of equilibrium-and for all systems-large or small.' [Gyftopoulos and Beretta (1991, p. 103)]

²² '[...] entropy is probably more real [than the familiar properties of temperature, volume, density and so on] because it can always be defined whereas, sometimes, properties like temperature and pressure can't.' [Scott (2002)]

²³ 'For non-equilibrium states, therefore, the concepts of entropy, temperature, etc., simply do not apply.' [Callender (2001, p. 542)]

²⁴ 'Uniformity of temperature, however, is not a requirement for the entropy or energy of a system to be well defined' [Kondepudi and Prigogine (1998, p. 6)]

²⁵ '[In thermostatics] [t]he concepts of the thermodynamic temperature and entropy are well defined without any ambiguity... A careful study [...] produced a very interesting result: the nonexistence of a unique entropy value in a state which is attained during an irreversible process.' [Meixner (1970)]

²⁶ 'This new function, the entropy, is in the first instance defined by means of reversible processes [...] But once the state function has been found, it has a wider significance

than application merely to the reversible processes which formally generated it, analogously to energy.’ [Bridgman (1969, p. 127)].

²⁷ ‘The entropy of a system not in equilibrium may, like the temperature of such a system, have a meaning as an approximate and useful concept’ [Lieb and Yngvason (1999, p. 13-14)]

²⁸ Π.χ., Planck (1990/1922, p. 40), Fermi (1956/1936, p. 11), Weber (1949/1939, p. 15), Nash (1962, p. 5), Obert and Young (1962, p. 45), Sears (1963, p. 1), Pippard (1966, p. 29), Fast (1970/1968, p. 14), van Ness (1983/1969, p. 1), Grassmann (1971, p. 1), Daniels and Alberty (1975, p. 3), Yeregin (1986/1978, p. 43), Quinn (1990), Çengel and Boles (1994, p. 2), Dias (1996), Erlichson (1999), Balmer (2001, p. 46), Dincer and Çengel (2001), Le Bellac *et al.* (2004, p. 7), Linder (2004, p. 17), Sato (2004, p. 8), Anderson (2005, p. 37), Hannay (2005), Öttinger (2005, p. 40), Battino (2007), Mortimer (2008, p. 57), Herlich (2009, p. 10).

²⁹ ‘However, the principle of conservation of energy is not the only idea normally associated with the First Law. The existence of a mechanical equivalent of heat, the interconvertibility of heat and work in cycles, or the impossibility of perpetual motion machines of the first kind are also thought to be part of this Law.’ [Ricou (1988)].

³⁰ “As we cannot give a general definition of energy, the principle of the conservation of energy simply signifies that there is something which remains constant. Whatever fresh notions of the world may be given us by future experiments, we are certain beforehand that there is something which remains constant, and which may be called *energy*. Does this mean that the principle has no meaning and vanishes into a tautology? Not at all. It means that the different things to which we give the name of energy are connected by a true relationship; it affirms between them a real relation.” [Poincaré, 1905, p. 166].’

‘Thermodynamics can be defined as the science of energy’ [Çengel and Boles (1994, p. 2)]. ‘[W]e could not define energy’ [Çengel and Boles (1994, p. 315)]. Με άλλα

λόγια, η θερμοδυναμική μπορεί να ορισθεί ως η επιστήμη αυτού που δεν μπορέσαμε αν ορίσουμε. Και μη χειρότερα!

‘It is important to realize that in physics today, we have no knowledge of what energy is.’ [Feynman *et al.* (1997/1963, p. 4–2)]

‘it is quite another matter, and evidently impossible, to answer in fundamental terms the question: What is energy?’ [Rock (1969, p. 14)]

³¹ ‘It is important to realize that in physics today, we have no knowledge of what energy is. [...] However, there are formulas for calculating some numerical quantity, and when we add it all together it gives “28”-always the same number.’ [Feynman *et al.* (1997/1963, p. 4-2)].

³² ‘For some special circumstances we have a clear mental picture and a simple analytical expression for a special energy, such as when we speak of the kinetic energy $mv^2/2$ of a mass m moving with speed v . Despite the efforts of thousands and thousands of educators, scientists, and engineers, for many states of systems of both scientific and engineering interest no easily comprehensible picture and no simple analytic expression for energy is available.’ [Gyftopoulos and Beretta (1991 p. 27)].

³³ Callen (1985, p. 8), Holman (1985, p. 47), Kaufman (2002, p. 40), Meltzer (2004).

³⁴ Callen (1960, p. 19), Rogers and Mayhew (1960, pp. 17, 19), Kirillin *et al.* (1981/1976, p. 33), McQuarrie and Simon (1997, p. 766), Doménech, J.L. *et al.* (2007).

³⁵ Levenspiel (1996, p. 18), Bevan Ott and Boerio-Goates (2000, p. 38), Le Maréchar and El Bilani (2008), Mortimer (2008, p. 39).

³⁶ Hatsopoulos and Keenan (1965, p. xxiii), Gibbings (1970. p. 59), Holman (1985, p. 49), Çengel and Boles (1994, p. 92), Van Roon *et al.* (1994), Jones and Dugan (1996, pp. 62, 146).

³⁷ Kemp (1984), Peckham and McNaught (1993), Cotignola *et al.* (2002), Atkins and de Paula (2006, p. 29).

³⁸ Glasstone (1948/1947, p. 6), Pauli (1973, p. 5), Pétursson (2003).

³⁹ Π.χ., Glasstone (1948/1947, p. 7), Kirkwood and Oppenheim (1961, p. 18), Everdell (1965, p. 3-4), Warren (1972), Karlekar (1983, p. 62), Holman (1985, p. 49), Haberman and John (1989, p. 33), Çengel and Boles (1994, p. 92), Sonntag, Borgnake and van Wylen (1998, p. 82), Anderson (2005, p. 35), Engel and Reid (2006, pp. 16-17), Sandler (2006, pp. 15, 17).

⁴⁰ Glasstone (1948/1947, p. 7), Warren (1972), Reynolds and Perkins (1977, p. 42), Incropera and DeWitt (1996, p. 2), Jones and Dugan (1996, p. 146).

⁴¹ Rogers and Meyhew (1960, p. 20), Hatsopoulos and Keenan (1965, p. 131), Karlekar (1983, p. 62), Haberman and John (1989, pp. 33-34, 36, 141), Jones and Dugan (1996, pp. 62, 63), Bevan Ott and Boerio-Goates (2000, pp. 5, 10, 20, 41, 42), Kaufman (2002, pp. 17, 36, etc.), Bokstein *et al.* (2005, p. 3), Sandler (2006, pp. ix, 1, 4, 5, 17, etc.).