

ORVOS-TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉRTESITŐ

AZ ERDÉLYI MUZEUM-EGYLET ORVOS-TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAK-
OSZTÁLYÁNAK SZAKÜLÉSEIRŐL ÉS NÉPSZERŰ ELŐADÁSAIRÓL.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAK.

X. kötet.

1888.

III. füzet.

A THERMODYNAMIKA MÁSODIK FŐTÉTELÉNEK ÁLTALÁ-
NOSSÁGÁRÓL.

Dr. Farkas Gyula egyet. tanártól.

Abban a Clausiustól származó tételben, hogy megfordítható folyamatokhoz compensátlan átalakulások nem tartozhatnak, csupán azok az átalakulások értetnek, amelyek magán a megfordítható folyamat tárgyát képező rendszeren mennek végbe. A rendszer hőforrásán végbemenő s általában a rendszeren kívüli, noha a rendszer változásaival összefüggőleg létesülő átalakulások nincsenek oda értve. Ezt azon általánosul meggyökeresedett feltevés teszi lehetségessé, hogy minden megfordítható folyamat isothermás és adiabaticus componensekből összeszerkesztett folyamattal tetszőleges pontosságig helyettesíthető; az ilyen folyamat létrejöttének pedig magán a rendszeren kívül létesülő átalakulások nem teszik szükségképeni feltételét. Nevezetesen, igen nagy kapacitású ideális hőforrások az isothermás változási componensek mentén a meleget számbavételre való átalakulások nélkül szolgáltatathatják vagy fogadhatják el.

Hogyha azonban rendszerek megfordítható változásai olyneműek lehetnek, hogy isothermás és adiabaticus componensekből összetetteknek tetszőleges megközelítéssel, vagy épséggel, nem tekinthetők, akkor az ily rendszeren létesülő átalakulásoknak szükségképeni feltétele, hogy velük összefüggőleg a rendszeren kívül is létesüljenek számottevő átalakulások. Nevezetesen, az ilyen rendszer számára jelölni ki oly hőforrást, mely elenyésző értékű átalakulásokkal tel-

jesítse feladatát s amellet legalább ideális természetszerűséggel is bírjon, lehetetlen.

Abból a feltevésből fogok kiindulni, hogy lehetségesek olyan rendszerek, amelyek megfordítható változásait isothermás és adiabatikus componensekből összetett változásokkal nem közelíthetik meg, és az ilyen hypotheticus rendszerek thermodynamicus vizsgálatával szándékozom itt foglalkozni. Megkülömböztetésül azoktól a rendszerektől, amelyek megfordítható változásai isothermás és adiabatikus componensek szerint történőké foghatók fel, utóbbiakat Carnot-féle, előbbieket nem Carnot-féle rendszereknek nevezem. Ezen nem Carnot-féle rendszerek oly lehetőleg tág definitióját szándékozom megállapítani, mely tényszámba sorozható tapasztalati tételekbe ne ütközzék, milyenül pl. a Clausius-féle hőfoki törvényt tekintem.

Mivel az isothermás utak sorozata és az adiabeticusoké nem Carnot-féle rendszereknél azonos két sorozat, az ide tartozó energiaegyenlet általános alakja

$$(1) \quad dQ = C dT,$$

(ahol dQ a rendszerbe vezetett igenleges vagy nemleges hőincrementumot, C egy a hőfoktól és előforduló független parameterektől függő functiót, T pedig a temperaturafüggvényt, tehát közönséges állapothatárok közt nagy megközelítéssel az u. n. absolut hőfokot jelenti.)

Itt, mivel C a parameterektől is függőnek van feltételezve a megfordítható változásokkal kapcsolatos átalakulási értékeknek az a része, mely magára a rendszerre vonatkozik, nem tűnik el. Különösen pedig egy megfordítható körfolyamathoz magának a rendszernek keretében semmi egyéb átalakulás nem tartozik, mint hőnek szabad energiába vagy szabad energiának hőbe való átalakulása. Ennél fogva, ha e folyamatok létrejöttek nem képeznék szükségképeni feltételét, hogy a rendszerén kívül is történjenek átalakulások, a Clausius-féle hőfoki törvény már is szükségessé tenné az ily rendszerek fogalmának új postulatummokkal való megszorítását. Nemkülönben nyomban szükségessé válnék ez, ha ily rendszerek hőforrása gyanánt Carnot-féle rendszerek megfordítható folyamatai megfordítható módon tehetnének szolgálatot. Azonban ennek a lehető-

sége is ki van maga által az (1) alatti egyenlet által zárva, mely szerint nem Carnot-féle rendszerek isothermás változásai adiabaticusok is egyszersmind s így ezek a rendszerek isothermás componens mentén hőt sem kiadni, sem elfogadni nem képesek, míg a Carnot-félék éppen isothermás componensek mentén hőjáratosak.

De a rendszernek kívülről meg nem fordítható módon történő hőfelvétele, vagy kifelé meg nem fordítható módon történő hőleadása csak bizonyos feltételek mellett compensálhatja a rendszeren magán nem compensálódó átalakulásokat és ezek a feltételek, mint a definitio folytatásának kellékei megállapítandók.

Ezuttal csak a térfogatváltozásokat, mégpedig csak az egyenletes felületi nyomással járókat tárgyalom.

A hőnek meg nem fordítható módon való felvétele kívülről vagy leadása kifelé történjék azon fentemlített ideális hőforrások által, aminők t. i. Carnot-féle rendszereknek átalakulás nélküli hőforrásokul szolgálhatnak.

Ennek a nem megfordítható úton járó hőközlésnek csak az egyetlen módja van, hogy azon ideális hőforrások és a nem Carnot-féle test között hőcsere csak véges hőfoki különbség mellett létesül, tehát hogy egyáltalában egy Carnot-féle és egy nem Carnot-féle test között, mindkettő térfogati változásának megfordíthatósága mellett, a külső hőfok-vezetési képesség hőfokaik oly függvénye legyen, mely a hőfoki különbség elenyészte előtt zérus felé convergál. Ez a követelmény feltételelesen ellene mond ugyan annak az általánosan elfogadott feltevésnek, hogy hőfoki aequilibrium csak egyféle lehet, mert bizonyos (alább meghatározandó igen szűk) határok közt az aequilibrium többféleségét engedi, azonban a maga feltételelességénél fogva ellentmondása voltaképen csak látszólagos.

Ami már most a szükséges és elégséges physikai feltételek szorosabb megállapítását illeti, minthogy ez a hővezetés problémájával áll kapcsolatban, mindenekelőtt eldöntendő, hogy mily halmazállapotú testek tulajdonságairól tehető fel a priori, hogy ezek az (1) alatti egyenletben rejlő követelmények által idealisálhatók.

Ez egyenlet, egyenletes felületi nyomást megillető térfogati változásokra alkalmazva a maga közvetlenségében azt kívánja, hogy az adiabaticus térfogati változások hőfoki változások nélkül történjenek. Belőle könnyen deducálható követelmények pedig, hogy a jel-

lemezte testeknek állandó térfogathoz és állandó nyomáshoz tartozó fajmelegük egyenlő, térfogatváltozásuk latens melege elenyésző legyen; tehát ha a belső energiát U , a térfogatot v , a nyomást p jelöli, hogy

$$\frac{U(v, T)}{\partial T} = \frac{\partial U(p, T)}{\partial T} + p \frac{\partial v}{\partial T},$$

$$\frac{\partial U(v, T)}{\partial v} + p = 0,$$

$$\frac{\partial U(p, T)}{\partial p} + p \frac{\partial v}{\partial p} = 0,$$

legyen, mi mellett megjegyzendő, hogy ezen három egyenlet mindegyike csak más formában fejezi ki azt, a mit az (1) alatti egyenlet. Mindezek egyenkint oly ideális tulajdonságokat képviselnek, melyek felé convergálóknak ekkori tapasztalataink együtteségének hézagossá voltához képest főleg szilárd testekéi tekinthetők.

Szilárd test hővezetésének átalakulási értékét meghatározó általános kifejezés szinte directe felírható. A q irányban erre merőleges $d\sigma$ felületen dt idő alatt átmenő melegmennyiség

$$dq = -\alpha \frac{\partial T}{\partial q} d\sigma dt$$

(a hol α a belső vezetési képességet jelenti).

Ezen elemi kifejezés, mely a Fourier-féle egyenlet alapját képezi, egyenesen esetünkhöz tartozik, mert a kiterjedés latens melegének végtelen kicsiségét feltételezi.

Ennek a melegmennyiségnek hőfoka dq úton T -ről

$$T = T + \frac{\partial T}{\partial q} dq$$

értékre csökkenik, tehát alacsonyabb hőfokra való jutásának átalakulási értéke

$$dq \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T} \right) = \alpha \left(\frac{\partial T}{\partial q} \right)^2 T^{-2} d\sigma dq dt,$$

minélfogva derékszögű coordinata-rendszerre való vonatkoztatással az egész test belső vezetetésének átalakulási értéke

$$(2) \quad B = \iiint \alpha \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right] T^{-2} dx dy dz dt$$

(Kifejezés, melyet J. Bertrand az ő thermodynamicus könyvében kevésbé egyszerű úton először jegyez, midőn szintén a Fourier-

féle álláspont szerint járva el, az ismeretes Neumann-féle correctiót tekinteten kívül hagyja és így a kétféle fajmeleg egyenlőségét feltételezi). Az egyik integratio a test térfogatát, a másik az időt illeti.

Azon feltevással, hogy a test hőforrását az említett állandó hőfokú ideális hőforrás képezi, mely a test felületének minden pontjával vezető összeköttetésben álljon, ha azon hőforrás hőfoka T_0 , a külső vezetéshez tartozó átalakulási érték nyilvánképen.

$$(3) \quad K = \pm \alpha_{\sigma} \int \mathcal{S} \frac{\partial T}{\partial n} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) d\sigma dt,$$

a hol az n kifelé irányuló normálist jelentvén, a felső vagy alsó előjel használandó, a szerint, a mint a test melegedik, vagy hűl, azaz $T_0 > T$ vagy $T_0 < T$. Az egyik integratio a test felületére, a másik a hő átmenés időtartamára szól, α_{σ} a belső vezetési képességet a felülettel határos elemi rétegben jelenti és minden felületi elemre nézve azonos értékűnek van föltételezve.

Ha azt akarjuk, hogy a test legalább igen nagy megközelítéssel reversibilis módon szenvedjen állapot-változást, akkor hőbevételét vagy kiadását a következőleg kell eszközölnünk: 1) a test által végzendő folyamatot igen kicsiny adiabaticus és állandó fajmeleges componensekre bontjuk. Ez mindig lehetséges, mert egyfelől a fajmeleg a hőfokon kívül más függetlenül változótól pl. a térfogattól is függ, másfelől pedig az adiabaticus folyamat egyszersmind isothermás is. 2) A testet az állandó fajmeleges componenseken egymásután olyan ideális állandó hőfokú hőforrásokkal környezzük, melyeknek hőfoka és a test hőfoka közti kezdő különbség legalább is épen minden egyes esetben elégséges legyen arra, hogy a szükséges hő átvitel megessék. 3) Minden egyes hőközlési folyamat alkalmával bevártnak képzelendő azon (szigoruan végtelen nagy) idő, melynek letelte után a testnek megindult hőfok-sokasága egyenletessé vált.

Ehhez képest a K integralisban ez időre vonatkoztatott integratio határai igen közeliak, a B integralisban igen távoliak.

Arra az álláspontra helyezkedve, hogy a hőforrás hőfoka minden egyes esetben épen a szükséges különbözettel üt el a test időleges hőfokától és ezen általában véve esetről-esetre, azaz componensről-componensre változó különbséget ε -nal jelölve, egy ily állandó

fajmeleges componensen a külső vezetés megközelítő átalakulási értéke (3) szerint

$$\Delta K = \pm \alpha_{\sigma} \frac{\partial T}{\partial n} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+\varepsilon} \right) \sigma \Delta t,$$

a hol a felső vagy alsó előjel érvényes, a mint ε igenleges vagy nemleges értékű. Itt Δt az átmenésre szükséges igen kis idő, σ a test felülete.

Minthogy pedig $\alpha_{\sigma} \frac{\partial T}{\partial n} \sigma \Delta t$

nem egyéb, mint egy $c = \text{const.}$ componensen felvett vagy leadott meleg mennyiség, ennél fogva az (1) alatti kifejezés szerint $c \Delta T$ -vel helyettesíthető s így

$$\Delta K = \pm c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+\varepsilon} \right) \Delta T$$

Az egész folyamatra való kiterjesztéssel, midőn egyszersmind teljes szabatosság czéljából ΔT végtelen kicsinynek tételezendő fel,

$$(4) \quad K = \pm \int \frac{cdT}{T} \mp \int \frac{cdT}{T+\varepsilon}$$

A mi a B átalakulási értéket illeti, erre nézve könnyű észre venni, hogy ez a hőközlés megállapított módjának végtelen kis componensekre való reductiójánál fogva, mivel ennek következtében ΔT minden egyes részletoperatiónál végtelen kicsiny, elenyésző kiesivé válik, úgy hogy (4) a hővezetéshez tartozó összes átalakulási értéket képviseli midőn a test térfogati változása megfordítható módon esz-közöltetik.

Vonatkoztassuk ezt a kifejezést végtelen kis körfolyamatra, mely két véges hosszúságú végtelen közeli adiabaticus (egyszersmind tehát isothermás) és két végtelen rövid állandó fajmeleges vonallal van definiálva. A hőfokokat T és $T+dT$ -vel, a fajmeleg két értékét c' és c'' -vel, a megfelelő ε értékeket ε' és $-\varepsilon''$ -vel jelölve, továbbá feltéve, hogy dT igenleges növekedés, hogy $c' > c''$ és hogy a folyamat oly irányú, mely hőnek szabad energiába való átalakulásával jár, — a (4) alatti kifejezés így jelenik meg:

$$K = \left[c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+\varepsilon'} \right) + c'' \left(\frac{1}{T-\varepsilon''} - \frac{1}{T} \right) \right] dT$$

Magának a térfogatváltozási folyamatnak átalakulási értéke

$$N = - \frac{c' - c''}{T} dT,$$

a mi itt összeesik a hőnek szabad energiába való átalakulási értékével.

Hogy a Clausius-féle hőfoki törvény meg ne sértessék, e végre szükséges, miként

$$K + N \geq 0$$

legyen, tehát, hogyha ε ,—mely a c és T értékével bizonyosan meghatározható a szerint,—a mint igenleges vagy nemleges (tehát a szerint, a mint a test hőt vesz be vagy hőt ad ki)

$$q(c, T) \text{ vagy } -\psi(c, T)$$

alakokkal jelöltetik, az (1) alatti egyenlet érvényességi körébe tartozó bármily c' és c'' érték mellett, ha csak $c' > c''$,

$$(5) \quad \frac{T + q(c', T)}{T - \psi(c'', T)} \geq \frac{c'}{c''}$$

tartozik lenni. Ezen feltétel alatt aztán minden idetartozó körfolyamat változási értéke, legalább is elégséggig megkapja a vele szükségképen együttjáró külső átalakulásokban a compensatiót, mert t. i. az emitt használt végtelen kis körfolyamat, egy véges terjedékűnek általános additivus elemét képezi.

Egy nem záródó vonalú folyamat végén a test állapota is más és ezen állapotváltozásnak is kijár a maga átalakulási értéke. Mint-hogy a test állapotváltozásához tartozó átalakulási értékekkel a körfolyamatokra nézve, (melyeken a test kezdő állapotába lép vissza tehát végleges állapotváltozást nem szenved) természetesen elenyészőkül kelle elbánnunk, a test valamely reversibilis állapotváltozásához tartozó átalakulási érték mint a kezdő és végső állapot által meghatározott functio vagyis mint az állapothatározók functiója jelenik meg. Jelölje a test meghatározandó entropiáját S . Ennek egy végtelen rövid állandó fajmeleges vonalon való megváltozása

$$\frac{c d T}{T + q(c, T)} \text{ és } \frac{c d T}{T - \psi(c, T)}$$

értékek közé tartozik esni, melyekben $d T$ igenleges növekedésnek van feltételezve, tehát

$$(6) \quad \frac{c}{T+\varphi(c,T)} < \frac{\partial S(c,T)}{\partial T} < \frac{c}{T-\psi(c,T)}$$

tartozik lenni. Ugyanis a hővezetésnek növekedő temperaturához tartozó átalakulási értéke most

$$\frac{cdT}{T} - \frac{cdT}{T+\varphi}$$

az ellenkező változási irányhoz tartozó pedig

$$\frac{cdT}{T-\psi} - \frac{cdT}{T}$$

Első esetben a test által viselt térfogatváltozási folyamat átalakulási értéke és a test entropiájának változása

$$\frac{\partial S}{\partial T} dT - \frac{cdT}{T}$$

második esetben

$$\frac{cdT}{T} - \frac{\partial S}{\partial T} dT$$

Tehát első esetben

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} - \frac{c}{T+\varphi} \right) dT$$

másodikban

$$\left(\frac{c}{T-\psi} - \frac{\partial S}{\partial T} \right) dT$$

az összes átalakulási érték. Midkettő igenleges tartozik lenni, mi által (6)-nak szükségessége meg van mutatva. Azonban a (6) alatti megszorítás elégséges megszorítása is a testhez tartozó entropia definitiójának, mert míg egyfelől minden ide tartozandó reversibilis folyamat állandó fajmeleges és isothermás componensekből összetettnek tekinthető, addig másfelől az isothermás folyamatok egyszersmind adiabasicusok is lévén, ezek a test entropiáján nem változtatnak. Legegyszerűbb hypothesis, melylyel egyidejűleg teljesülhet (5) és (6), hogy

$$\frac{c}{T+\varphi(c,T)} \text{ és } \frac{c}{T-\psi(c,T)}$$

csak a hőfoktól függenek.