BIZTOS EGYENSÚLY POTENCZIAL NÉLKÜL.

FARKAS GYULA r. tagtól.

(Székfoglaló értekezés.)

Minthogy e helyen az utóbbi években a relativitás elvével foglalkoztam, előre bocsátom, hogy mostani közleményem a mechanika és thermodynamika régi tanaihoz fűződik, ugyanis azon az okon, hogy a közönségesebb alkalmazások terén, a gyakorlati szükségletekhez viszonyítva, oly csekélyek a numerikus eltérések a régi és az új tanok eredményei között, hogy a gyakorlat követelményeinek a régi elméletek teljesen megfelelnek.

Még azt jegyzem csak meg előljáróban, hogy mint már a thermodynamikára utalásom is sejtetheti, nem külön való tömegpontok rendszereiről, hanem folytonos testekről lesz itt a szó. Mindazonáltal aránylag rövidre fogható volt a tárgy előadása, mert a reátartozó előzményes tudnivalók általánosan ismeretesek, kivált hogy ma már didaktikus módon megirt munkákból is megszerezhetők, minők pl. Planck, Robin, Van der Waals, Duhem thermodynamikai munkái.

1. §. A hőelmélet két főtételéből, egyenletes hőmérsékletű materiális rendszer számára, tetszés szerinti koordinátarendszerben,

$$d\varkappa + d\varepsilon - T d\eta - d'\mu < 0 \tag{1}$$

egyenlőtlenségünk van minden elemi folyamatban, a hol $\varkappa$ az anyagi rendszer kinetikus energiája, ε az anyagi rendszer teljes energiájának és kinetikus energiájának a külömbsége, T az anyagi rendszer abszolút hőmérséklete, η az entrópiája, $d'\mu$ az anyagi rendszerrel valamely dt időelemben közölt munka, $d\varkappa$, $d\varepsilon$, $d\eta$ elemi megváltozások a dt időelemben.

Egy koordinátarendszerben, valamely külső föltételek alatt, biztos nyugalom belső föltételeinek a meghatározásával GIBBS munkáinak méltatása óta széltében foglalkozik a szakirodalom arra az esetre, hogy $d'\mu$ megfordítható munka és hogy az adva gondolt külső föltételek alatt a nyugalomból csak potencziálos kizavarás lehetséges, azaz, hogy a

$$d\varepsilon - Td\eta - d'\mu \equiv d'\psi \qquad (2)$$

inkrementum vagy maga, vagy valamely állapotfüggvénynyel való szorzata csak totális differencziál (állapotfüggvény totális elemi megváltozása) lehet. Pontosan totálisnak értendő pedig ez a differencziál és egyáltalán minden, itt totálisnak mondandó elemi megváltozás, nem pedig csupán elsőrendű pontossággal, azaz legalacsonyabb rendű végtelen kis részére nézve értendő totálisnak.

ROBIN azonban gondolt már arra az eshetőségre, hogy biztos nyugalomból indult $d'\psi$-féle inkrementumok sem mindig totális differencziálok és nincs is integrácziós szorzójuk, még pedig ő ezt a defekcziót szép hőelméleti munkájában[1] a legmélyebb fokon, $d'\psi$-nek már az elsőrendű végtelen kis részén gondolta. Hanem alkalmazásokba nem bocsátkozik és tekintettel arra, hogy ezúttal megfordítható folyamatokra szorul, az alkalmazásokat azon, ma egészen elavult nézettel hárítja el, hogy végtelen lassú folyamatoknak nincs gyakorlati jelentőségük. De tudtommal az elsőrendű defekcziónak valóságbeli kép a megfordítható folyamatok abstrakcziójában sem felel meg.

Ezzel ellentétben bőségesen felel meg valóságbeli kép az oly defekczióknak, a melyek a $d'\psi$-féle inkrementumok másodrendű végtelen kis részein jelentkeznek. Erről szólnak az itt következendők, de egyszerüség kedvéért csak oly (egyenletes hőmérsékleten tartandó) anyagi rendszeren és csupa oly külső föltéte-

---

[1] ROBIN: Thermodynamique général, 1901. (89—90. l. Du cas où il n'y a de potentiel externe.)

lek alatt, miszerint az ε energiát és η entrópiát az anyagi rendszer T hőmérséklete és véges számú más skaláris változó (T, u_1, $u_2, \ldots, u_n$) egyértelműleg és legalább kétszeresen differencziálhatólag határozza meg valamely $n+1$ méretű folytonos ($\acute{E}$) értéktartományukban és u_1, $u_2, \ldots, u_n$ megválaszthatók úgy, hogy az anyagi rendszerrel közölt elemi munka (1)-ben a du_1, $du_2, \ldots, du_n$ elemi megváltozások vonalas függvényeül számíthat:

$$d'\mu \equiv \sum_{i=1}^{i=n} A_i du_i \tag{3}$$

oly A_1, $A_2, \ldots, A_n$ együtthatókkal, a melyek a T, u_1, $u_2, \ldots, u_n$ állapothatározóknak legalább egyszeresen differencziálható függvényeik.

Egy inkrementumot, a mely nem totális differencziál, de a dT, du_1, $du_2, \ldots, du_n$ elemi megváltozásokkal egyszerre jött létre, megfordíthatónak mondunk, ha a $-dT$, $-du_1$, $-du_2, \ldots, -du_n$ visszaváltozásban ($T+dT$, u_1+du_1, stb. értékekről T, u_1, stb. értékekre változásban) legalább elsőrendű pontossággal visszaváltozik. Ehhez képest a (3) alatt definiált $d'\mu$ munka is megfordítható inkrementum, megfordítható inkrementuma a kezdet óta közölt munkának, mert a visszaváltozásban =

$$= \Sigma (A_i + dA_i)(-du_i).$$

Nemkülönben megfordítható inkrementum ebben az értelemben $Td\eta$ és $Td\eta + d'\mu$.

2. §. Az előbbi § föltevéseiben az (1) alól:

$$d\varkappa + d\varepsilon - (Td\eta + \Sigma A_i du_i) < 0. \tag{4}$$

Tegyük föl, hogy olyanok a kikötött külső föltételek, hogy a

$$d'\psi \equiv d\varepsilon - (Td\eta + \Sigma A_i du_i)$$

inkrementum csak pozitív lehet minden elemi folyamatban az ($\acute{E}$) értéktartományban:

$$\delta'\psi \equiv \delta\varepsilon - (T\delta\eta + \Sigma A_i \delta u_i) > 0. \tag{5}$$

Ez esetben akármely (P) «pont» legyen is $(T, u_1, u_2, \ldots, u_n)$ az $(\acute{E})$ értéktartomány belsejében, ha e pontban időszámításunk kezdetén nyugalomban van az anyagi rendszer koordinátarendszerünkben, akkor nyugalomban is marad, mert nyugalomból $d\varkappa \geq 0$ volna, tehát (5) esetén a (4) nyugalomból nem teljesülhet.

Most egy későbbi elhatározásig függetleneknek tételezzük fel folyvást a T, u_1. $u_2, \ldots, u_n$ állapothatározókat az ő $(\acute{E})$ értéktartományukban.

E szerint $\delta'\psi$ elsőrendű részének el kell tűnnie az $(\acute{E})$ értéktartomány belsejében, tehát, ha egyelőre a T hőmérséklet helyett az η entrópia szerepel egyik állapothatározó gyanánt, akkor a

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta} = T, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial u_i} = A_i, \qquad (i=1, 2, \ldots, n) \tag{6}$$

egyenleteink vannak. Ezek mindenütt érvényesek $(\acute{E})$ belsejében, minélfogva

$$\frac{\partial T}{\partial u_i} = \frac{\partial A_i}{\partial \eta}, \quad \frac{\partial A_i}{\partial u_j} = \frac{\partial A_j}{\partial u_i}. \tag{7}$$

Innen első követelésül az következik, hogy a $(T, A_1, A_2, \ldots, A_n)$ «vektornak», grádiensnek kell lennie. Ha ezt előre föltesszük, akkor $\delta'\psi$ (5) elsőrendű pontosság szerint totális differencziál, de már másodrendű pontosság szerint nem az és nincs is integrácziós szorzója, mert a $(T, A_1, A_2, \ldots, A_n)$ vektort sőt annak mind az $n+1$ komponensét az állapothatározókkal változó függvényül gondoljuk. Kitűnik ez az állítás abból, hogy $\delta'\psi$ másodrendű része nem más, mint ε második differencziáljának a fele, azaz tekintettel (6)-ra,

$\delta'\psi$ másodrendű része $=$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\delta^2\varepsilon = \frac{1}{2}\frac{\partial T}{\partial \eta}\delta\eta^2 + \frac{1}{2}\frac{\partial A_1}{\partial u_1}\delta u_1^2 + \cdots + \\ + \left(\frac{\partial T}{\partial u_1} = \frac{\partial A_1}{\partial \eta}\right)\delta\eta\delta u_1 + \cdots + \left(\frac{\partial A_1}{\partial u_2} = \frac{\partial A_2}{\partial u_1}\right)\delta u_1 \delta u_2 + \cdots \end{aligned} \tag{8}$$

A (3) alatt definiált munka (melynél fogva $\delta'\psi$ nem totális differencziál, sem általában semmi szorzóval totális differencziállá nem tehető) közönségesen mint nyomásoknak a munkája jelentkezik, még pedig legtöbbnyire tisztán a külső anyagi rendszerek nyomásának az anyagi rendszer deformáczióján végzett elemi munkája az. De elektromosságok hatásaitól egy anyagi rendszer belsejére is háramolhat ilyen munka, oda értetvén ehhez az állításhoz, hogy az elektromosságok (és mágnességek), még pedig az állandóan vagy időlegesen magában az anyagi rendszerben foglaltak is, mindig külső rendszerek gyanánt számítandók és így a munkáik az anyagi rendszereken kívülről származóknak számítandók.

3. §. Rójjuk ki ezentúlra, hogy olyan az anyagi rendszer az $(\acute{E})$ értéktartományban és olyanok a külső föltételek, hogy $\delta^2\varepsilon$ pozitív definit forma az $(\acute{E})$-ben az η, u_1, $u_2, \ldots, u_n$ állapothatározók minden megváltozása ellen:

$$\delta^2\varepsilon = \frac{\partial T}{\partial \eta}\delta\eta^2 + \sum \frac{\partial A_i}{\partial u_i}\delta u_i^2 + 2\sum \frac{\partial A_i}{\partial \eta}\delta\eta\delta u_i + \sum_{j \neq i} \frac{\partial A_i}{\partial u_j}\delta u_i \delta u_j > 0. \quad (9)$$

Ez az egyenlőtlenség olyszerű, mintha az ε energia minimumát követelné a (P) pontban; de csak látszólag ilyen, mert ε-nak (a T, A_1, $A_2, \ldots, A_n$-val egyenlő) első deriváltjai nem tűnnek el (P)-ben és föltesszük, hogy nem is tűnnek el sehol sem az $(\acute{E})$ értéktartományban. Mindazonáltal nemcsak megmarad az $(\acute{E})$ bármely pontjában megkezdett nyugalom, de stabilis nyugalom az a teljes Dirichlet-féle definiczió értelmében, mint most majd meglátjuk.

A stabilis egyensúly Dirichlet-féle definiczióját jelenlegi föltételeink között lényegesen nem speczializáljuk, ha magában egy éppen kiszemelt (P_0) egyensúlyi pontban, nem pedig szomszédos pontban tulajdonítunk kezdeti kinetikus energiát az anyagi rendszernek s akkor mondjuk biztosnak már az anyagi rendszer mechanikai és thermikus nyugalmát a (P_0) pontban, ha ebben a (P_0) pontban a néki tulajdonított kinetikus energia mindig megszabható elég kicsinynek arra, hogy az anyagi rendszer állapota tetszés szerint előre adott közelségnél örökké közelebb maradjon az ő kezdeti állapotához. Nem szükséges itt szomszédos állapotból indítani az anyagi rendszer változását azért, mert $(\acute{E})$ belsejében akárhol lehetséges az anyagi rendszer nyugalma és minden helyet megillet mind a (4), mind az (5) és (9) egyenlőtlenség.

Már most a nyugalom biztosságának kimutatására annak ezen definicziójánál maradva, vegyük figyelembe, hogy egyenlőtlenségeinket úgy lehet értenünk, miszerint mindig létezik akkora véges kis r_0 sugár, hogy az

$$(\eta-\eta_0)^2+\Sigma(u_i-u_{i0})^2=r_0^2 \tag{10}$$

gömbnek a belsejében (9)-ből

$$\frac{\partial T_0}{\partial\eta_0}(\eta-\eta_0)^2+\cdots+\sum_{j\neq i}\frac{\partial A_{i0}}{\partial u_{j0}}(u_i-u_{i0})(u_j-u_{j0})\equiv 2\Omega>0 \tag{11}$$

legyen mindenütt és (4)-ből tekintettel (6)-ra

$$\varkappa-\varkappa_0+\Omega<0 \tag{12}$$

legyen. A (11) jelölése szerint az $\Omega=\varkappa_0$ egyenlet (P_0) czentrumú ellipszoid egyenlete, és $\varkappa_0$ mindig kiróható oly kicsire, hogy ez az ellipszoid az (r_0) gömbfelületen belül legyen, bármi kicsinyre szabtuk is ennek az r_0 sugarát, már pedig (12)-ből folyólag a (P) pontnak örökké ez ellipszoid belsejében kell tartózkodnia. Egyúttal $\varkappa<\varkappa_0$ adódik (12)-ből a mozgásbeli állapot számára.

A (P_0) pontra vonatkoztatva a (6) alatti egyenleteket, az is kiderül, hogy ha (11)-ben az együtthatókat ε_0 második deriváltjaival helyettesitjük, akkor (6) és (11) úgy függenek össze, mint öltételei a (másodrendüleg Ω-val egyenlő)

$$\theta\equiv\varepsilon-\varepsilon_0-\left\{T_0\cdot(\eta-\eta_0)+\Sigma A_{i0}(u_i-u_{i0})\right\}$$

függvény minimumának, minélfogva a

$$\varkappa-\varkappa_0+\theta<0$$

egyenlet alapján minimumra is alapitható a stabilis nyugalom kimutatása és pedig tetszés szerint választott (P_0) belső pontra; azonban (P_0) szabad választásánál fogva utólagosan (7) is a belső föltételekhez sorolandó.

A (7) alatt foglalt egyenleti belső föltételekhez (9) alól egyenlőtlenségi belső föltételek csatlakoznak, azok, a melyek a T, A_1, A_2, ... A_n együtthatók deriváltjai közt szükségesek a végből, hogy (9) baloldala definit pozitív alak legyen. Ez egyenleti és egyenlőtlenségi föltételek összesége elégséges arra, hogy az $(É)$ értéktartomány belsejében akárhol biztos nyugalomban lehessen az anyagi rendszer, ugyanis az éppen elfoglalt (P) helynek megfelelő T fokú hőforrás és $A_1, A_2, \ldots, A_n$ együtthatók megváltoztatása ellen, és pedig az általános DIRICHLET-féle definiczió szerint is.

(Az (5)-nek η_0, u_{10}, stb. és η, u_1, stb. közt végzett integrálása Ω-val nem egyező négyzetes részhez juttat, a mi azonban nem jelent ellentmondást azért, mert csak egyenlőtlenségeket követelünk.)

4. §. Gyakorlati alkalmazásokban az entrópia helyett a hőmérsékletet használjuk állapothatározó gyanánt. Ekkor a szabad energia nevű állapotfüggvénynek, azaz

$$\varphi \equiv \varepsilon - T\eta \tag{13}$$

függvénynek az alkalmazásával így írjuk czélszerűen az (5) alatti egyenlőtlenséget:

$$\delta\varphi + \delta\eta \cdot \delta T + (\eta\delta T - \Sigma A_i \delta u_i) < 0. \tag{14}$$

Most a vonalas részen a

$$\frac{\partial\varphi}{\partial T} = -\eta, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial u_i} = A_i, \qquad (i=1, 2, \ldots n) \tag{15}$$

egyenleteink vannak; a négyzetes részen pedig:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial T} + \eta\right)\delta T^2 + \Sigma\frac{\partial}{\partial u_i}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T} + \eta\right)\delta u_i \delta T +$$
$$+ \frac{1}{2}\Sigma\frac{\partial^2\varphi}{\partial u_i^2}\delta u_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\frac{\partial^2\varphi}{\partial u_i \partial u_j}\delta u_i \delta u_j < 0,$$

tehát tekintettel (15)-re:

$$\frac{\partial\eta}{\partial T}\delta T^2 + \Sigma\frac{\partial A_i}{\partial u_i}\delta u_i^2 + \sum_{j\neq i}\left(\frac{\partial A_i}{\partial u_j} = \frac{\partial A_j}{\partial u_i}\right)\cdot\delta u_i \delta u_j > 0. \tag{16}$$

Arra a specziális esetre, hogy $n = 2$, a következők a belső föltételek:

$$\frac{\partial \eta}{\partial u_1} = -\frac{\partial A_1}{\partial T}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial u_2} = -\frac{\partial A_2}{\partial T}, \quad \frac{\partial A_2}{\partial u_1} = \frac{\partial A_1}{\partial u_2},$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial T} > 0, \quad \frac{\partial A_1}{\partial u_1} > 0, \quad \frac{\partial A_2}{\partial u_2} > 0, \quad \frac{\partial A_1}{\partial u_1}\frac{\partial A_2}{\partial u_2} > \frac{\partial A_1}{\partial u_2}\frac{\partial A_2}{\partial u_1},$$

a melyekhez oda értendő, hogy η-nak a deriváltjai nem mások, mint a T, u_1, $u_2, \ldots, u_n$ állapothatározók elemi megváltozásán közölt elemi hő vonalas részének T-vel osztott együtthatói. (Általában magasabb rendű része is van néki, mert az első főtétel szerint ez a hő $= d\chi + d\varepsilon - d'\mu$.) De első és második itteni egyenletünk voltaképen csakis két hőegyütthatónak a meghatározására és egyúttal η részleges meghatározására szolgál és csak η-nak T szerint való deriváltját kell η-ra háramló föltétel gyanánt számon tartanunk, a mi nem más, mint állandó u_1 és u_2 határozókhoz tartozó hőkapaczitás c, a melyet, mint T függvényét az elmélet elvileg sem határozhatja meg. Továbbá fölösleges volna mint föltételeket még külön a (15) alatti egyenleteket is idesorolni, a melyek csak az a priori ismeretlen φ állapotfüggvénynek a külső föltételekbe illő meghatározására tesznek szolgálatot. E szerint két u határozó esetében strikte a

$$\frac{\partial A_2}{\partial u_1} = \frac{\partial A_1}{\partial u_2}, \quad c > 0, \quad \frac{\partial A_1}{\partial u_1} > 0, \quad \frac{\partial A_2}{\partial u_2} > 0,$$
$$\frac{\partial A_1}{\partial u_1}\frac{\partial A_2}{\partial u_2} > \frac{\partial A_1}{\partial u_2}\frac{\partial A_2}{\partial u_1} \tag{17}$$

belső föltételek alatt van biztos nyugalom.

Gyakori követelés, hogy az u_1, $u_2, \ldots, u_n$ mennyiségek helyett az A_1, $A_2, \ldots, A_n$ együtthatók szerepeljenek T mellett független állapothatározók gyanánt. E követelés érdekében az elemi munka (3) alatt kiszabott kifejezését a

$$\delta'\mu \equiv \delta\Sigma A_i u_i - \Sigma u_i \delta A_i - \Sigma \delta u_i \delta A_i$$

alakban írjuk. Ha most ζ jelöli a «thermodynamikai potencziált», azaz, ha

$$\varepsilon - T\eta - \Sigma A_i u_i \equiv \zeta \tag{18}$$

tesszük, akkor (14)-en a

$$\delta\zeta + \delta\eta \cdot \delta T + \Sigma \delta u_i \delta A_i + \eta \delta T + \Sigma u_i \delta A_i > 0 \tag{19}$$

egyenlőtlenség áll elő, a melyben már ζ, η, u_1, $u_2, \ldots, u_n$ mint T, A_1, $A_2, \ldots, A_n$ függvényeik számítandók, még pedig ζ másodrendű, a többi elsőrendű pontosság szerint számítható.

5. §. Tekintsük most azt az esetet, hogy a T, u_1, $u_2, \ldots, u_n$ állapothatározók nem függetlenek egymástól, hanem, hogy úgy módosítottuk a külső föltételeket, hogy holonóm vagy nem holonóm egyenletek szorítják meg a δT, δu_1, $\delta u_2, \ldots, \delta u_n$ lehetséges elemi megváltozásokat. Egyformaság kedvéért használjuk most a

$$T \equiv u_0 \tag{20}$$

jelölést és már mindig csak másodrendű pontosságon tartva, írjuk így az (5) alatt kirótt föltevést:

$$\sum_0^n R_i \delta u_i + \sum_{0,0}^{n,n} R_{ij} \delta u_i \delta u_j > 0 \tag{21}$$

(a hol i és j egyenlők is lehetnek). A megszorító egyenletek a következők legyenek:

$$\begin{aligned} &\sum_0^n a_i \delta u_i + \sum_{0,0}^{n,n} a_{ij} \delta u_i \delta u_j = 0, \\ &\sum_0^n b_i \delta u_i + \sum_{0,0}^{n,n} b_{ij} \delta u_i \delta u_j = 0, \\ &\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ &\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \end{aligned} \tag{22}$$

a melyekről föltegyük, hogy vonalas részeik függetlenek egymástól.

A (22) számbavételére közvetlenül kinálkozó eljárás itt abból áll, hogy megfelelő számú δu értéket (22)-ből másodrendű pontossággal kiszámitunk, aztán (21)-ben helyettesítjük azokat. Ezt a kiszámítást rövid úton iteráczióval végezzük: egyelőre a négyzetes összegeket ismertekül tekintjük (22)-ben, úgy hogy csupán a vonalas összegekből számítunk, a mely számításunk eredményében a négyzetes összegek alakjuk egész teljességében előfordulnak; azután azonban az így kiszámított változók kifejezéseinek a vonalas részeit behelyettesítjük ama kifejezések négyzetes részeibe, midőn is másodrendű pontossággal be van fejezve (22)-ből a számítás és eredményeinek a négyzetes részeit (21) vonalas részébe kell csak behelyettesíteni.

Azonban rendszerint hamarább érünk czélt multiplikátorok alkalmazásával. A (22) alatti egyenleteket rendre megszorozzuk $\alpha, \beta, \ldots$ multiplikátorokkal, aztán hozzáadjuk (21)-hez, mihez képest azt kapjuk, hogy

$$\sum_0^n (R_i+\alpha a_i+\beta b_i+\cdots)\,\delta u_i + \sum_{0,0}^{n,n} (R_{ij}+\alpha a_{ij}+\beta b_{ij}+\cdots)\,\delta u_i \delta u_j > 0.$$

Az imént leírt helyettesítési módszer eredményein közvetlenül fölismerhető, hogy kell létezniök olyan $\alpha, \beta \ldots$ multiplikátoroknak, hogy ez egyenlőtlenség baloldalának a vonalas része identikusan (azaz $\delta u_0, \delta u_1, \ldots, \delta u_n$ minden képzelhető értékével) eltűnjék. Ugyanis a helyettesítési eljárásban, a helyettesítések után (21) vonalas részének identikusan (azaz a megmaradt δu mennyiségek minden képzelhető értékével) el kell tűnnie, de a helyettesítések vonalas eredménye olyan, mintha (22) csak a vonalas részeket tartalmazná: (21) vonalas részének mindazokkal a δu-kkal el kell tűnnie, a melyekkel (22) vonalas részei eltűnnek. Tehát

$$R_i+\alpha a_i+\beta b_i+\cdots = 0, \quad (i=0, 1, \ldots, n). \tag{23}$$

Ezután egyenlőtlenségünk a következőre redukálódik:

$$\Sigma (R_{ij}+\alpha a_{ij}+\beta b_{ij}+\cdots)\,\delta u_i \delta u_j > 0, \tag{24}$$

a melyben az $\alpha, \beta, \ldots$ multiplikátoroknak (23)-ból számitott értékei gondolandók; ebben az egyenlőtlenségben a (22) megszorításokat azok négyzetes részeinek a mellőzésével szükséges csak figyelembe venni.

Fölösleges annak a külön kimutatása, hogy a (23)-ból folyó határozott egyenletek és a (24)-ből folyó határozott egyenlőtlenségek elégséges föltételei a biztos nyugalomnak. A (22)-nek iterácziós számbavételén egyenesen belátható ez a 3. §. alapján.

6. §. A tapasztalással való egyezést illetőleg: az itt előkerülő határozott egyenletek, mint látható, magukban tekintve épenséggel nem újak, mert már CLAUSIUS és GIBBS idejében kifejlettek azok, mint a megfordítható folyamatok kisérői. Az eddigelé kisérletileg tanulmányozott testek és külső föltételek körében, elvontan tekintve, az egyenlőtlenségek sem újak, sőt egyáltalán minden eddigi észlelésben föltünően teljesülnek, minélfogva úgy ismeretesek régóta, mint a testek általános kellékei. Hogy pedig a tapasztalás mind máig csakis ez egyenlőtlenségekkel egyező materiális tulajdonságokkal találkozhatott, ez arra látszik utalni, hogy olyan a természeti testek szerkezete, hogy ezek az egyenlőtlensgek általában szükséges föltételei az egyensúly biztosságának.

Az egyenlőtlenségek kedvéért álljon itt három igen közönséges példa független állapothatározókra és egy az állapothatározók holonom megszorítására.

a) Az anyagi rendszer egy homogén test és $n = 1$, $u_1 =$ a test fajbeli térfogata $\equiv v$; a testtel fajlagosan közölhető elemi munka $= - p\delta v$, a hol p egyenletes nyomás. Ekkor a (17)-ből láthatóan egyenleti föltételünk nincs, egyenlőtlenségi föltételünk pedig abból áll, hogy c pozitív legyen és a p nyomás állandó hőmérséklet mellett a növő térfogat monoton fogyó függvénye legyen.

b) Az anyagi rendszer egy feszített testszál, $n = 2$, $u_1 =$ a testszál térfogata $\equiv v$, $u_2 =$ a testszál hossza $\equiv l$; a testszállal közölhető elemi munka $=$

$$\delta' \mu = - p\delta v + q\delta l,$$

a hol p egyenletes nyomás, q a feszítő erő nagysága. Ezúttal a következő belső föltételeink vannak:

$$\frac{\partial q}{\partial v} = - \frac{\partial p}{\partial l}, \quad c > 0, \quad - \frac{\partial p}{\partial v} > 0, \quad \frac{\partial q}{\partial l} > 0,$$

$$\frac{\partial p}{\partial l} \frac{\partial q}{\partial v} > \frac{\partial p}{\partial v} \frac{\partial q}{\partial l}.$$

c) Az anyagi rendszer egy GALVANI-elem, a melyben a «JOULE-féle hő» nem tesz számot. A legegyszerűbb esetben

$n = 2$, $u_1 =$ a szerkezet térfogata $\equiv v$, $u_2 =$ egy keresztmetszeten kezdet óta átáramlott elektromos mennyiség $\equiv e$; a közölhető elemi munka $=$

$$\delta'\mu = -p\delta v - k\delta e,$$

a hol p egyenletes nyomás és k az «elektromótoros erő». Itt (17) értelmében föltételeink a következők:

$$\frac{\partial k}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial e}, \quad c > 0, \quad \frac{\partial p}{\partial v} < 0, \quad \frac{\partial k}{\partial e} < 0, \quad \frac{\partial p}{\partial e}\frac{\partial k}{\partial v} < \frac{\partial p}{\partial v}\frac{\partial k}{\partial e}.$$

d) Egy homogén test két fázisának együttlétében a legegyszerűbb esetben $n = 4$, u_1 és u_2 a fázisok tömege $\equiv m_1$ és m_2; u_3 és u_4 a fázisok fajlagos térfogata $\equiv v_1$ és v_2. Mindig van most a

$$\delta m_1 + \delta m_2 = 0$$

megszorító egyenletünk. Ehhez most rójjuk ki még azt a megszorítást, hogy az összes térfogat, v, ne változhassék: $\delta v = 0$ legyen, a hol

$$v = m_1 v_1 + m_2 v_2,$$

tehát a

$$\delta v = m_1 \delta v_1 + m_2 \delta v_2 + v_1 \delta m_1 + v_2 \delta m_2 + \delta v_1 \delta m_1 + \delta v_2 \delta m_2 = 0$$

megszorító egyenletet csatoljuk az előbbihez. Azt is tegyük fel, (mint igen pontosan rendszerint teljesülő vonatkozást), hogy a fajlagos energiák (ε_1, ε_2) és a fajlagos entrópiák (η_1, η_2) szerint

$$\varepsilon = m_1\varepsilon_1 + m_2\varepsilon_2, \quad \eta = m_1\eta_1 + m_2\eta_2,$$

következőleg

$$\delta\varepsilon = m_1\delta\varepsilon_1 + m_2\delta\varepsilon_2 + \varepsilon_1\delta m_1 + \varepsilon_2\delta m_2 + \delta m_1\delta\varepsilon_1 + \delta m_2\delta\varepsilon_2,$$
$$\delta\eta = m_1\delta\eta_1 + m_2\delta\eta_2 + \eta_1\delta m_1 + \eta_2\delta m_2 + \delta m_1\delta\eta_1 + \delta m_2\delta\eta_2,$$

és ε_1, η_1 csak T-nek és v_1-nek, ε_2, η_2 csak T-nek és v_2-nek a függvényei.

Az 5. §. multiplikátoros módszerével a következő multiplikátoros egyenleteket kapjuk:

$$m_1\left(\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial T}-T\frac{\partial\eta_1}{\partial T}\right)+m_2\left(\frac{\partial\varepsilon_2}{\partial T}-T\frac{\partial\eta_2}{\partial T}\right)=0,$$
$$\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial v_1}-T\frac{\partial\eta_1}{\partial v_1}=\beta,\qquad \frac{\partial\varepsilon_2}{\partial v_2}-T\frac{\partial\eta_2}{\partial v_2}=\beta,$$
$$\varepsilon_1-T\eta_1=\alpha+\beta v_1,\qquad \varepsilon_2-T\eta_2=\alpha+\beta v_2.$$

Minthogy azonban az egyes fázisok tulajdonságainál fogva az első egyenlet mindkét tagja eltűnik, a második és harmadik egyenlet baloldala pedig az illető fázisnak a $-p_1$ illetőleg $-p_2$ nyomásával egyenlő, az egyes fázisok saját egyenleti tulajdonságaihoz itt még csak a

$$p_1=p_2\equiv p,\quad \text{és}\quad \varepsilon_1-\varepsilon_2=T\cdot(\eta_1-\eta_2)-p\cdot(v_1-v_2)$$

egyenletek csatlakoznak, a melyek másodika T és p GIBBS-féle összefüggését szolgáltatja.

A (24) alatti egyenlőtlenség gyanánt, már az egyes fázisok belső egyenleteinek a számbavételével, c_1 és c_2 fajmelegeket jelentvén:

$$\left(m_1\frac{c_1}{T}+m_2\frac{c_2}{T}\right)\delta T-m_1\frac{\partial p_1}{\partial v_1}\delta v_1^2-m_2\frac{\partial p_2}{\partial v_2}\delta v_2^2-$$
$$-(p_1+\beta)\,\delta v_1\delta m_1-(p_2+\beta)\,\delta v_2\delta m_2>0\,;$$

a hová még be kellene helyettesíteni δm_1-nek és δm_2-nek mint δv_1 és δv_2 függvényeinek az értékét a megszorító egyenletekből, ámde ez itt fölösleges a miatt, hogy $p_1+\beta=p_2+\beta=0$. Mint látjuk innen, a két fázis együttlétéhez tartozó egyenlőtlenségi föltételek az egyes fázisoknak *a)*-ból (349. l.) való egyéni tulajdonságaival ki vannak merítve a jelenlegi külső föltételek alatt.

Ha nem tesszük a $\delta v=0$ megszorítást, de e helyett egyenletes külső nyomás munkáját rójjuk ki, akkor a fázisok átalakulása ellen nem adódik stabilisság.

7. §. Minthogy e helyen czélom csak a tárgy elvi oldalának a föltüntetése lehetett, ezért általánosabb, kivált pedig végtelen sok állapothatározót posztuláló külső föltételek számbavételét mellőzöm. Azonban az általánosság érdekében szükségét látom annak, hogy a CLAUSIUS-féle axiómának egy újabb keletű gyöngítését elháritsam.

Duhem az ő mostanság megjelent thermodynamikai munkájában a hőáramlásról szóló tárgyalások során kimutatja, hogy egy anizotróp testben, a test belsejében gondolható fölületelemek egy részén körösztül azok hidegebb oldaláról áramlik pozitív hő a melegebb oldalára, minélfogva szerinte «il ne convient pas d'user sans précaution de l'axiome de Clausius: La chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps froid à un corps chaud. Nous venons de signaler un cas où cette proposition ne pourrait étre énoncée sans erreur.»[1]

Most majd kimutatom, hogy jóllehet léteznek ezek a különös viselkedésű fölületelemek, azokról a Clausius axiómája felől itt idézett itélet nem következik. Evégből előbb Duhem analitikus levezetését geometriai szemlélődésre fordítom át, midőn aztán már könnyen fölismerhető lesz ennek az itéletnek paradoxossága.

Egy nyugvó test belsejében jelöljünk meg O-val egy olyan pontot, a melynek a környezetében nem egyenletes a testnek a hőmérséklete. Az O ponton át fekvő izothermás fölület normálisát mint egységvektort az O pontból arra felé, a merre a hőmérséklet csökken, jelöljük meg $\mathfrak{n}$-nel s a pozitív hő áramlását az O pontnál jelöljük meg $\mathfrak{a}$-val. Ha izotróp az O pont környezete, akkor $\mathfrak{a}$ és $\mathfrak{n}$ egyező irányú, ellenkező esetben nem egyező irányúak ezek s általában csak annyi mondható róluk, hogy hegyes szöget alkotnak, még pedig azért hegyeset, mert az izothermás fölület azon oldalára áramlik pozitív hő a másikról, a mely felé a hőmérséklet csökken.

Most gondoljunk egy fölületelemet az O ponton körösztül. Akármilyen legyen ennek a fölületelemnek a fekvése, hacsak nem merőleges az izothermás fölületre, az egyik oldalát hidegebb oldalának, a másikat melegebb oldalának mondjuk, még pedig hidegebb oldalának mondjuk azt az oldalát, a mely felé mutat az izothermás fölületnek az $\mathfrak{n}$ normálisa. Természetes elnevezés ez, mert a fölületelem bármely pontján át húzzunk végtelen rövid egyenes darabot merőlegesen a fölületelemre, ezen elemi vonaldarabnak az a vége, a mely a melegebbnek

[1] Duhem: Traité d'Énergétique II. 1911. (214—216. l.)

mondott oldalra esik, melegebb, mint az a vége, a mely a fölületelem hidegebbnek mondott oldalára esik.

Ezek után tegyük azt az észrevételt, hogy ha úgy fekszik a fölületelem, hogy bevág az n normálisnak és az a áramlásnak a szögsikjába, akkor az a hőáramlás a fölületelem hidegebb oldala felől a melegebb felé irányul, jóllehet pozitív hőnek az áramlása. Ez a megállapítás látszik ellenkezni a CLAUSIUS-féle axiómával. Azonban eloszlik az ellentmondás, ha figyelembe vesszük, hogy az áramlás ferdén hatol át a fölületelemen, de a fölületelemen körösztül ferdén (nem merőlegesen) húzott végtelen rövid egyenesdarabnak az a vége lehet a melegebb, a mely a fölületelem hidegebb oldalára tartozik, ugyanis a miatt, hogy nemcsak merőlegesen a fölületelemre, de ahhoz tangencziálisan sem egyenletes a hőmérséklet a fölületelem környezetében.

8. §. Végezetül a hőmérséklet egyenletességét illetőleg arra utalok, hogy a stabilis egyensúly irodalmában olyankor, a mikor nincs előre kikötve, hogy egyenletes legyen a hőmérséklet, az (1)-nél általánosabb alaptételen megfordítható folyamatokra nézve minden egyes speciális alkalmazásban külön következik, mint egy belső föltétel, a hőmérséklet egyenletessége. Ámde általánosan is kimutatható az, hogy mihelyt az állapotváltozás és a hőközlés megfordítható, már végtelen nagy pontosság szerint belső föltétel a hőmérséklet egyenletessége.

Jelölje $d'Dq_k$ azt a hőt, a mely dt időelemben az anyagi rendszeren kívül létező anyagi rendszerekből jut be az anyagi rendszernek egy T hőmérsékletű Dm elemi részébe és jelölje $d'Dq_b$ azt a hőt, a mely a dt időelemben az anyagi rendszerből magából jut be a Dm elemi részébe. A második főtétel szerint

$$d\eta - \int \frac{d'Dq_k}{T} - \int \frac{d'Dq_b}{T} > 0, \tag{25}$$

(a hol az integrálások az anyagi rendszer egész állományára terjesztendők ki), mert, ha $D\eta$ jelöli egy elemi rész entrópiáját, akkor

$$TdD\eta > d'Dq_k + d'Dq_b$$

és azt mindig föltesszük, hogy

$$\int D\eta = \eta.$$

Az állapotváltozást és a $d'Dq_k$ hőket megfordíthatóknak téve fel, a mi általában csak elsőrendű pontossággal lehetséges, aztán így írva a megfordításukhoz tartozó egyenlőtlenséget:

$$-d\eta + \int \frac{d'Dq_k}{T} - \int \frac{d'Dq_b}{T} > d'\omega, \tag{26}$$

a jobboldal magasb rendű végtelen kicsiny, mint egyik-másik baloldali tag, mert az első baloldali tag pontos megfordítása (25) első tagjának és a második baloldali tag elsőrendűleg pontos megfordítása (25) második tagjának, a harmadik baloldali tag pedig elsőrendű pontossággal most is az, a mi előbb volt.

A (25) és (26) összehasonlításából

$$\int \frac{d'Dq_b}{T} > \frac{1}{2} d'\omega. \tag{27}$$

Azonban a CLAUSIUS-féle axiómából folyólag

$$\int \frac{d'Dq_b}{T} \leqq 0 \tag{28}$$

mindig[1] és itt az egyenlőségi jel csak akkor érvényes, ha T egyenletes. Minthogy (27)-ben a jobboldal elsőrendű pontosság szerint $= 0$, ennélfogva (27) és (28) csak úgy fér össze, ha (28) baloldala elsőrendű pontosság szerint eltűnik, a miből elsőrendű pontosság szerint T egyenletessége következik.

Az itt vázolt elméletben mindig a külső föltételek sorába tartozik, hogy az anyagi rendszer vagy az ő egész fölületén egyenletes hőmérsékletű hőforrással közlekedjék, vagy egy részén ilyennel közlekedjék, a többi részén thermikus izolátorral érintkezzék. Adiabatikus folyamatok kirekesztvék az itteni tárgyalásból, mert adiabatikus folyamatban állandó kinetikus energia esetén az első főtételből $d\varepsilon - d'\mu = 0$ tehát $d'\psi/T$ totális differencziál, tehát egy adiabatikus folyamat mindig megszabható oly lassúnak, hogy abban ez a hányados totális differencziálnak számíthasson.

[1] POINCARÉ, Thermodynamique, 1908 (deux. éd., 235., 236. l.)

(A M. T. Akadémia III. osztályának 1914 decz. 14.-én tartott üléséből.)