

BEVEZETÉS A NEM-EGYENSÚLYI TERMODINAMIKÁBA

ÍRTA: VÁN PÉTER

KIVONAT. Figyelem! A jegyzet az előadástól és az előző változattól tisztább formában használja az egyensúly fogalmát!

1. BEVEZETÉS

A nemegyensúlyi termodinamika a makroszkópikus rendszerek keretelmélete. Alapvető fogalma az *egyensúly*, amit a termodinamikában többféle értelemben használunk. Nemcsak időbeli változatlanságot jelölünk vele, mint a mechanikában, hanem sajátos rendszertulajdonságokat is.

Érdeemes felidézni, hogyan osztjuk fel a mechanikát néhány meghatározó tulajdonság szerint:

Statika	Dinamika
Tömegpont	Kontínuum

Az első sor jelzőivel a mechanikai egyensúlyban illetve mozgásban levő rendszereket jelöljük, a második sor pedig az alapvető anyagmodellt jelzi. A termodinamikában többféle anyagmodellel és többféle egyensúlyfogalommal találkozunk. Első közelítésben érdemes elgondolkozni az alábbi meghatározó tulajdonságok jelentésén:

Egyensúlyi	Nem-egyensúlyi
Fenomenologikus	Statisztikus
Homogén (diszkrét)	Kontínuum

Ezek jelzők a rendszer természetéről megállapított fizikai kiinduló feltevéseket és a hozzájuk tartozó modellezési és matematikai módszereket egyaránt jelölik. A megfelelő kombinációik jellemzik a különböző termodinamikai elméleteket. Például ilyenek a nem-egyensúlyi fenomenologikus kontínuum elmélet (irreverzibilis termodinamika), az egyensúlyi statisztikus homogén elmélet (statisztikus fizika), vagy az egyensúlyi fenomenologikus homogén elmélet (egyensúlyi termodinamika vagy termosztatika), stb... Termodinamikai problémák megoldásánál igen fontos ésszerűen tartanunk, hogy éppen melyik elmélettel dolgozunk, hisz különféle elmélettípusok matematikai és modellezési eljárásainak keverésével könnyen hibázhatunk. A továbbiakban főleg a klasszikus termodinamikával, azaz a homogén testekre vonatkozó egyensúlyi és nem-egyensúlyi fenomenologikus elmélettel, és az irreverzibilis termodinamikával, tehát a kontínuumokra vonatkozó nem-egyensúlyi fenomenologikus elmélettel foglalkozunk.

Mindegyik fajta termodinamikai elméletben találkozunk a termodinamika II. fő-tételével, ami a termodinamika sajátosan legfontosabb alapállítása (axiómája) és

egyben a fizika egyik legfontosabb univerzálisan érvényes elve. A biológiai rendszerek nagy része nyílt rendszer, állandóan zajló folyamatokkal. Ezért ebben a jegyzetben a második főtétel dinamikai szemlélettel fogalmazzuk meg és többféle modelben teszük szemléletessé a tartalmát. Mindeközben az egyensúly különféle fogalmait is elhatároljuk. A jegyzet épít a termodinamika alapfogalmainak ismeretére (pl. [1]).

1.1. Egyensúly. A termodinamika tankönyvei a *termosztatika*, azaz az egyensúlyi fenomenologikus homogén testekre vonatkozó elmélet ismertetésével kezdődnek. Megtanuljuk, hogy a hőmérséklet értelmezése csak egyensúlyban lehetséges, hogy az entrópia az elmélet furcsa központi fogalma, hogy ezt a fizikai mennyiséget nem tudjuk közvetlenül mérni és csak egyensúlyban értelmezett. Megtanuljuk továbbá az elmélet legalapvetőbb axiómáit/állításait, amiket főtételeknek nevezünk. A legfontosabb állítás a termodinamika második főtétele lesz, amit általában több oldalról körbejárunk.

A klasszikus termodinamika elsősorban az egyensúly furcsán használt fogalma miatt nehezen érthető. Ugyanis a termodinamikai egyensúly nem egyszerűen egy időben állandó állapot, jól ismert, hogy folyamatok történhetnek egy fizikai rendszerben akkor is, ha a jellemzőnek tekintett fizikai mennyiségek időben állandók. Egy rendszerről, amiben ilyen, ún. stacionárius folyamatok zajlanak, nem mindig lehet egyszerűen eldönteni, hogy nincs teljesen egyensúlyban. Ráadásul a termodinamikai egyensúly az elmélet kitüntetett szerepet játszó fogalma, nem úgy, mint a mechanikában, ahol a mozgásegyenlet speciális megoldásait nevezzük így, ebből kifolyólag a statika a dinamika egyfajta határeseteként adódik. A termosztatikában 'hivatalosan' nincs folyamat, nincs mozgásegyenlet. Sőt a helyzet még bonyolultabb, hiszen szoktunk folyamatokról beszélni, de speciális, pontosan igazán nem meghatározott, ún. 'egyensúlyi', 'kvázisztatikus' vagy 'reverzibilis' folyamatokról.

A következőkben meg fogjuk mutatni, hogy a termosztatikára célszerűbb úgy tekinteni, mint dinamikus elméletre, ahol mindvégig a háttérben van egy dinamika, és látni fogjuk, hogy ilyen módon világosan elkülöníthetőek lesznek a az előbb említett 'reverzibilis' folyamatok az 'irreverzibilisektől', illetve világosabb a II. főtétel jelentése is az időbeli változások figyelembe vételével.

Hogyan kerülhetnek folyamatok a termosztatikába? Mi az ami indokolhatja ezt a megközelítést? Először is vegyük észre, hogy a modellezendő fizikai valóságban, azaz körülöttünk változnak a fizikai mennyiségek. Sokkal természetesebb egy olyan modell, amelyik figyelembe veszi a valóságnak ezt a természetét. Másrészt érdemes megfigyelnünk, hogy maga a termosztatika sem tud igazán elvonatkoztatni ettől; számos fogalma és kijelentése alapvetően dinamikai természetű. A deklaráltan sztatikus elmélet tele van a folyamatokra vonatkozó kijelentésekkel. Gondoljunk arra mikor azt mondjuk, hogy "az intenzív állapotjelzők kiegyenlítődnek", "az entrópia növekszik" vagy egyszerűen "fázisátalakulás" és még sorolhatnánk. Természetesen mondhatjuk azt, hogy ezek a megállapítások a fentebb említett 'egyensúlyi' folyamatainkra vonatkoznak. Viszont ekkor csak elodáztuk a problémát, hiszen nem ártana tisztáznunk, mi a köze ezeknek a hipotetikus folyamatoknak a valódi, időben lezajló változásokhoz amelyek leírása kell legyen egy *termodinamika* valódi célja.

Éppen ezért próbáljunk változtatni a nézőpontunkon, és nézzük meg mi az értelme a szokott fogalmaknak, ha megkíséreljük az egész elméletet dinamikai szempontból szemügyre venni. Lehet-e, mondjuk, mozgásegyenleteket felállítani a mechanika mintájára, s ha igen milyeneket? Mindenek előtt pedig mi lesz a jelentése a főtételeknek?

A továbbiakban az egyszerűség kedvéért értelmezettnek tekintjük a szokott termosztatikai fogalmakat és a különféle empirikus fizikai mennyiségeket (hőmérséklet, nyomás, térfogat, stb...), nyitva hagyva azt a kérdést, hogy egyensúlyok méréséből hogyan következtetünk a folyamatok közben felvett értékekre, illetve, hogy szükséges-e valóban csak egyensúlyok mérésére szorítkoznunk. Arra az álláspont-ra helyezkedünk, hogy ha a fizika más elméleteinél ez nem probléma (mechanika, elektrodinamika), akkor itt sem kell feltétlenül annak tekintenünk.

1.2. Főtételek. Először is gondoljuk végig röviden, hogy mire is van szükségünk egy dinamikus elméletben, illetve mi az amit megtanultunk eddigi termodinamikai tanulmányaink során ebből. Az első főtétel, az energiamegmaradás könnyen érthető és értelmezhető dinamikai szempontból. Teljes, formájánál a Gibbs relációnál a differenciálokat időderiváltakkal helyettesítve (ami mind matematikai, mind fizikai szempontból korrekt eljárás) egy első pillantásra jól érthető kifejezésre jutunk:

$$\dot{E} = T\dot{S} - P\dot{V}.$$

Itt E a belső energia, T, P a hőmérséklet és a nyomás, V az térfogat és S az entrópia. Tudjuk, hogy a Gibbs reláció a benne szereplő entrópia miatt már részben tartalmazza a második főtételt is. Természetesen tisztáznunk kell, mit jelentenek az itt szereplő mennyiségek, elsősorban az S entrópia. Viszont a fenti kifejezés még akkor sem lenne mozgásegyenletnek tekinthető, ha már tudnánk ezt (Több okból sem. Miért is?). Tehát ez a kérdés további vizsgálatot kíván.

A második főtétel esetében még nehezebb a helyzetünk. Először is vegyük észre, hogy megkísérelve lecsupaszítani a sokféle megfogalmazását legalább három független állításra bukkanhatunk, amiket néha külön-külön is szokás második főtételként emlegetni:

- Létezik a termodinamikai állapotnak egy olyan (entrópiának hívott) függvénye mely a megfelelő állapotjelzők potenciálja.
- Az entrópia konkáv függvénye a változóinak.
- Bizonyos termodinamikai folyamatok során, bizonyos termodinamikai rendszerekben az entrópia nő.

Az első rész a klasszikus, Clausius, Gibbs, Farkas és mások által alaposan vizsgált és Charathéodory által axiomatizált követelményt foglalja össze. A második állítás következményeképpen beszélhetünk az entrópia és a hozzá kapcsolódó potenciálfüggvények szélsőértéktulajdonságairól. Feltűnhet, hogy a harmadik rész kimondottan érthetetlen, ha csak sztatikára szorítkozunk. A fenti 'bizonyos' és 'megfelelő' szavak pontosabb jelentésével eddigi tanulmányaink során találkoztunk. (Sokszor ellentmondásos módon. Például elszigetelt rendszerben, homogén testek esetén semmilyen termodinamikai mennyiség nem változhat, így az entrópia sem tud nőni, de persze csökkeni sem.)

Természetesen a második főtétel még számos más formában is előfordul. Idézzünk fel két további megfogalmazást a fenti harmadik részre:

”Hő csak melegebb helyről a hidegebb felé áramolhat.”

vagy talán a legkvantitatívabb:

” $dS = d_r S + d_i S$, azaz az entrópia megváltozása egy 'reverzibilis' és egy 'irreverzibilis' részből tevődik össze. Itt $d_r S = Q/T$, ahol Q a rendszer és környezete közötti hőátadás a folyamat során, illetve $d_i S \geq 0$ az irreverzibilis megváltozás nagyobb mint nulla, és csak reverzibilis folyamatok esetén van egyenlőség.”

A továbbiakban tulajdonképpen az itt említett fogalmakat fogjuk megvizsgálni, pontosabban megfogalmazni és alkalmazni. Meglátjuk például, hogy mi köze ez utóbbi két megállapításnak az entrópiának a fenti első tulajdonságban megadott

meghatározó tulajdonságához, vagyis a létezéséhez (majdnem semmi), és növekedéséhez. Eközben pontosan értelmezni fogjuk a második főtételt, meglátjuk, hogyan kapcsolódnak össze a fent említett független darabjai (a létezés, konkávitás és növekedés) és mi a közük a különféle termodinamikai egyensúlyok stabilitásához. Mindezt homogén (diszkrét) testek és kontínuumok esetén is.

2. KÖZÖNSÉGES TERMODINAMIKA: REVERZIBILIS RENDSZEREK ÉS FOLYAMATOK

Italában dinamikai szempontból fogjuk vizsgálni az 'egyensúlyi' termodinamikát az egyik legegyszerűbb termodinamikai rendszer példáján (amit fantáziátlanul "egyszerű termodinamikai rendszernek" fogunk hívni). Homogén termodinamikai rendszerek általános dinamikai elméletével, főtételekkel, testek és kölcsönhatások változatos rendszereivel részletesebben foglalkozik Matolcsi Tamás könyve [2].

2.1. Entrópia. Tekintsünk egy nagyon egyszerű termodinamikai rendszert, amely egyetlen termodinamikai testből és a vele termikus és mechanikai kölcsönhatásban

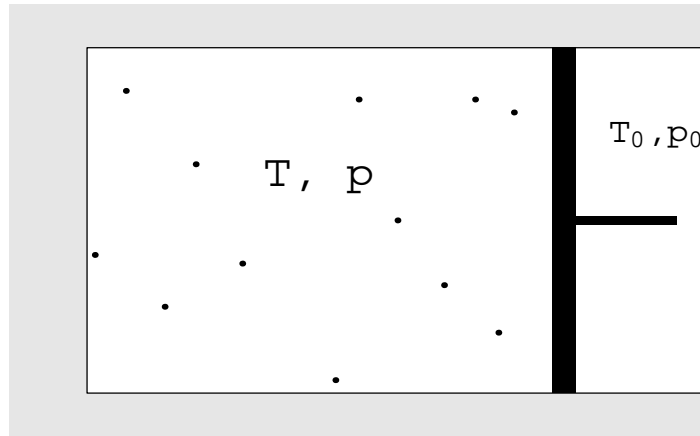


FIGURE 1. Az egyszerű rendszer

A termodinamikai testet *kalorikus és termikus állapotfüggvénye* határozzák meg, azaz ha megadjuk (megmérjük) a T hőmérsékletét és p nyomását, mint az e fajlagos belső energia és a v fajlagos térfogat függvényét:

$$(T, p) : \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+ \mapsto \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R} \quad (e, v) \mapsto (T(e, v), p(e, v)).$$

A továbbiakban némi pongyolással nem mindig különböztetjük meg élesen a függvényeket a helyettesítési értéküktől: $T(e, v)$ például nemcsak a T függvény helyettesítési értékét fogja jelölni az (e, v) helyen, hanem magát a T függvényt is a változóinak kijelölésével.

A *környezetet* állandó (T_0, p_0) hőmérsékletével és nyomásával jellemezzük. A testet jellemző állapotfüggvényekről megköveteljük, hogy létezzen hozzájuk egy $s(e, v)$ függvény az alábbi tulajdonsággal (ez a II. főtétel első fele)

$$(2.1) \quad \frac{\partial s}{\partial e} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{p}{T}.$$

Ez a függvény lesz a fajlagos entrópia. A fenti tulajdonság pedig pontosan azt jelenti, hogy az $(\frac{1}{T}, \frac{p}{T})$ vektormező potenciális (lásd 5 függelék). Vegyük észre, hogy definíciójából következően az entrópia csak egy additív állandó erejéig meghatározott. A potenciálosság az állapottérben lehetséges folyamatokra ad fontos előírásrendszert. A másodfajú örökmozgók lehetetlensége ezzel kapcsolatos.

A bevezetésben a II. főtétel második részeként említett tulajdonság, hogy az entrópia (alulról) konkáv. Ezt szokták másképp 'termodinamikai stabilitásnak' nevezni. Anélkül, hogy a részletes meghatározásokat megadnánk és a megfelelő számításokat elvégeznénk, szeretnénk utalni rá, hogy a konkávitás szükséges feltétele a maximum létezésének. Egyszerű rendszerünk esetén ráadásul azzal egyenértékű, hogy az állapotfüggvények megfelelő parciális deriváltjaira a következő szemléletes tartalmú egyenlőtlenségeknek kell teljesülnie:

$$\frac{1}{c_v} = \frac{\partial T(e, v)}{\partial e} > 0, \quad \frac{\partial p(T, v)}{\partial v} < 0.$$

Szóban megfogalmazva az első egyenlőtlenség azt jelenti, hogy egy egyszerű termodinamikai test belső energiájának növekedése szükségszerűen a hőmérsékletének növekedését fogja eredményezni illetve a hőmérsékletének növekedése a belső energiájának növekedésével jár, ha közben a térfogatát állandó értéken tartjuk. Másrészt, ha egy egyszerű termodinamikai test térfogatát növeljük, nyomása csökken. Az itt szereplő mennyiségeknek van külön nevük is, például c_v -t az állandó térfogaton mért fajhőnek nevezzük, és hasonlóan a másik parciális deriválttal kapcsolatban a megfelelő kompresszibilitást vezethetjük be. Jegyezzük meg, hogy a konkávitás is és az entrópia bevezetése is külön-külön egy egyenlőség- illetve egyenlőtlenségrendszerrel megfogalmazható feltételrendszert jelent a termodinamikai testet jellemző állapotfüggvényekre.

Példa 1. Érdemes belegondolni a fenti egyenlőségek és egyenlőtlenségek fizikai jelentésébe. Nézzük meg mit mondanak mondjuk ideális, vagy Van der Waals gázra. Emlékeztetőül megadjuk az állapotfüggvényeket:

Ideális gáz:

$$T(e, v) = \frac{e}{c_v}, \quad p(e, v) = \frac{RT(e, v)}{v},$$

ahol $R = 8.314 \frac{J}{molK}$ az általános gázállandó.

Van der Waals gáz:

$$T(e, v) = \frac{1}{c} \left(e + \frac{a}{v} \right), \quad \left(p(e, v) + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT(e, v).$$

Itt a és b anyagállandók.

Ellenőrizzük, hogy mindkét gáz esetén a $(\frac{1}{T}, \frac{p}{T})$ vektormező potenciális. Számítsuk ki az entrópiákat.

2.2. Dinamika. Ezek után a nézzük meg, hogy milyen formájú lehet termodinamikai rendszerünk dinamikai törvénye, mozgásegyenlete. Induljunk ki az első főtételből, de most eredeti fizikai jelentését tekintjük, ne a többféle információt tartalmazó Gibbs relációt. Tudjuk, hogy a test belső energiája a megengedett termikus kölcsönhatás miatt a környezettel történő hőcsere következtében, a mechanikai kölcsönhatás miatt pedig a mechanikai munka következtében változhat. Kérdés az, hogy hogyan adhatjuk meg ezeket a kölcsönhatásokat? Ha bevezetjük a termikus kölcsönhatás esetén a $q(e, v)$ hőközlés illetve a mechanikait jellemző $w(e, v)$ munkavégzés függvényét, akkor írhatjuk, hogy:

$$\dot{e} = q(e, v) + w(e, v)$$

Ez így több szempontból sem kielégítő. Először is a termodinamikai testünk állapotát két változóval jellemeztük, ez pedig egyetlen változóra vonatkozó differenciálegyenlet a fajlagos belső energia változásának jellemzésére. Tehát kell egy másik egyenlet is: \dot{v} -ra. Másrészt a fenti egyenlet így biztosan túl általános, meg kell gondolnunk, hogy fizikai elvárásaink nem követelnek-e meg további feltételeket.

Először egészítsük ki a fenti differenciálegyenletünket egy \dot{v} -ra vonatkozó egyenlettel. Rendszerünk mozgásegyenlete, vagy másképpen dinamikai törvénye, immár megfelelő számú változóra a következő formájú lesz:

$$(2.2) \quad \dot{e} = q(e, v) + w(e, v)$$

$$(2.3) \quad \dot{v} = f(e, v).$$

Itt f -et *térfogatátadásnak* nevezzük. Értelemszerűen feltételeztük, hogy q , w és f függenek a termodinamikai testet jellemző változóktól, e -től és v -től. Viszont természetes követelmény, hogy mivel a test és környezet közötti kölcsönhatást hivatottak leírni függeniük kell a környezet T_0 hőmérsékletétől és p_0 nyomásától is. Tudunk-e ettől többet mondani? Először is tegyük fel, hogy a munkavégzés a szokott módon függ a térfogatváltozástól, azaz $w = -p\dot{v} = -pf$ formában írható.

Másrészt elvárásunk a fenti fizikai rendszertől, hogy létezzen egyensúlyi állapota, amit akkor vesz fel, amikor a test hőmérséklete és nyomása megegyezik a környezet hőmérsékletével és nyomásával. Ez pontosabban azt jelenti, hogy a

$$T(e_0, v_0) = T_0 \quad \text{és} \quad p(e_0, v_0) = p_0$$

algebrai egyenletrendszer megoldásaként adódó (e_0, v_0) fajlagos belső energia és fajtérfogatértékek a (2.2)-(2.3) differenciálegyenlet egyensúlyi megoldását kell adják. Ezért a kölcsönhatást leíró q és f függvényeink az (e, v) értékektől a hőmérsékleten és nyomáson keresztül függhetnek $q(T(e, v), p(e, v), T_0, p_0)$ illetve $f(T(e, v), p(e, v), T_0, p_0)$ formában, ráadásul olyan módon, hogy amikor a test hőmérséklete és nyomása megegyezik a környezetével, akkor ne legyen hő- és térfogatátadás, azaz a q és f függvények értéke ekkor nulla lesz: $q(T_0, p_0, T_0, p_0) = 0$ és $f(T_0, p_0, T_0, p_0) = 0$.

Példa 2. Nézzünk egy konkrétabb termodinamikai rendszert, a kölcsönhatásokat leíró függvények következő megadásával:

$$q(T, p, T_0, p_0) = -\lambda(T - T_0), \quad f(T, p, T_0, p_0) = \kappa(p - p_0),$$

ahol λ és κ a hő és térfogatátadást jellemző együtthatók. Ekkor dinamikai törvényünk alakja:

$$(2.4) \quad \dot{e} = -\lambda(T(e, v) - T_0) - p(e, v)\dot{v}$$

$$(2.5) \quad \dot{v} = \kappa(p(e, v) - p_0).$$

Vizsgáljuk külön azt az esetet, amikor nincs mechanikai munkavégzés, azaz $\kappa = 0$. A mozgásegyenlet jelentősen egyszerűsödik:

$$\dot{e} = -\lambda(T(e, v) - T_0).$$

Ha ideális gáz a termodinamikai test vagy legalábbis kalorikus állapotfüggvénye $T(e, v) = e/c$ formájú, akkor differenciálegyenletünk $c\dot{T} = -\lambda(T - T_0)$ formát ölti. Ennek külön neve is van, *Newton féle lehülési törvénynek* hívjuk.

Vegyük szemügyre ez utóbbi formát egy kicsit közelebbről is. Előbbi, termodinamikai testre vonatkozó kikötésünk (a konkávitás) szerint $c > 0$. Mi történne akkor, ha $\lambda < 0$ lenne? Ebben az esetben, ha $T > T_0$ akkor $\dot{T} > 0$ lesz, azaz a test hőmérséklete növekedne. Tehát a kezdeti hőmérsékletkülönbség a test és a környezete között tovább nőne, egészen addig amíg a fenti differenciálegyenlet érvényes. A mindennapi tapasztalatunk szerint viszont a magukra hagyott, környezetükkel termikus kölcsönhatásban álló termodinamikai testek hőmérséklete kiegyenlítődik, tart a környezet hőmérsékletéhez. Ezért, hogy kizárjuk a fentihez hasonló furcsa, instabil folyamatokat, fel kell tételeznünk, hogy $\lambda > 0$.

A példából láthatóan további követelményeket kell kirónunk kölcsönhatást leíró függvényekre, hogy tükrözzék fizikai elvárásainkat a folyamatok irányával kapcsolatban. Ezt a következő egyenlőtlenség formájában tesszük meg:

$$(2.6) \quad -\frac{q}{T}(T - T_0) + f(p - p_0) \geq 0,$$

ahol egyenlőség csak akkor állhat fenn, ha $T = T_0$ és $p = p_0$. Érdemes végiggondolni, hogy mit jelent ez az előírás fizikai szempontból. Az egyes tagjainak külön-külön szemléletes a jelentésük. A (2.6) formulára a továbbiakban *disszipációs egyenlőtlenség* néven hivatkozunk.

Példa 3. Térjünk vissza a fenti speciális formájú (2.4)-(2.5) dinamikai törvényhez. Ez láthatóan teljesíti a második főtételek egyenlőtlenségét, ha a $\lambda > 0$ az előzőeknek megfelelően, illetve ha κ is pozitív.

Ezzel (pillanatnyilag) minden fizikai elvárásunkat beépítettük egyszerű termodinamikai rendszerünk modelljébe.

Termodinamikai testünk állapotfüggvényeihez létezik egy konkáv entrópiafüggvény. Bevezettünk továbbá általános formában egy dinamikai törvényt, egy differenciálegyenletet, olyan módon, hogy tartalmazza az energia megmaradását, a kölcsönhatás leírása megfeleljen a termodinamikai egyensúlytól elvárt feltételeknek és tükrözze bizonyos, a folyamatok irányára tett elvárásainkat. Ezek a feltételek együttesen azt eredményezik, hogy termodinamikai rendszerünkben állandó külső feltételek mellett a folyamatok az egyensúly felé tartanak, azaz matematikailag kicsit pontosabban fogalmazva a termodinamikai egyensúly aszimptotikusan stabil (lásd B függelék) mert az

$$(2.7) \quad L(e, v) = s(e, v) - \frac{e}{T_0} - \frac{p_0}{T_0}v$$

függvény a rendszer (e_0, v_0) egyensúlyához tartozó Ljapunov függvény lesz.

Ennek bizonyításához két dolgot kell ellenőriznünk. Egyrészt, hogy a fenti függvénynek szigorú maximuma van az egyensúlyban, másrészt, hogy a rendszer szerinti deriváltjának szigorúan minimuma, azaz szigorúan pozitív, mivel a minimum értéke nulla. Az első feltételről könnyen látható, hogy teljesül, hisz L értéke nulla az egyensúlyban és konkáv függvény az entrópia konkávitása miatt. A rendszer szerinti derivált pedig

$$\dot{L} = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) (q + w) + \left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0} \right) f = \frac{1}{T_0} \left(\frac{q}{T} (T_0 - T) + f(p - p_0) \right) \geq 0$$

ami a (2.6) egyenlőtlenség miatt lesz szigorúan pozitív.

Fontoljuk meg alaposabban a fenti állítás fizikai tartalmát.

Először is mi lesz a (2.7) függvény (fizikai) jelentése? Érdemes tudni róla, hogy T_0 -al megszorozva saját neve is van, az adott nyitott termodinamikai rendszer 'exergijájának' hívjuk, amely mennyiség a rendszer maximális munkavégző képességét jellemzi (azt a munkát, ami a második főtételek szerint maximum kinyerhető a rendszerből ideális körülmények között). Másrészt belátható (lássuk be), hogy más szempontból L a test és környezete együttes entrópiájának tekinthető.

Vizsgáljuk meg most az s fajlagos entrópiának (2.2)-(2.3) differenciálegyenlet rendszer szerinti deriváltját, azaz nézzük meg, mi az entrópia változási sebessége, amikor a folyamatokat a (2.2)-(2.3) differenciálegyenlet határozza meg. Könnyen megkapjuk, hogy

$$\dot{s} = Ds \cdot (q - p\dot{v}, f) = \frac{1}{T}(q - p\dot{v}) + \frac{p}{T}\dot{v} = \frac{q}{T}.$$

Mivel a termodinamikai test hőt adhat le és vehet fel a környezetétől, q pozitív és negatív egyaránt lehet, ezért a test entrópiája növekedhet és csökkenhet is.

Persze ez nem túlságosan meglepő, hiszen nyitott rendszerről van szó. Mivel az L függvényünk a test és környezete együttes entrópiájának felel meg, ezért a differenciálegyenlet szerinti deriváltjának pozitivitása azt jelenti, hogy a teljes rendszer entrópiája a folyamatok során növekedni fog. Figyeljük meg, hogy az fenti $\dot{s} = \frac{q}{T}$ egyenlőség a bevezetés végén említett $d_r s$ reverzibilis entrópiaváltozásnak feleltethető meg.

Itt érdemes kitérni a Gibbs reláció értelmezésének kérdésére is. Szükséges volt-e bevezetnünk a q hőközlést, ha végül úgyis visszakaptuk a $q = T\dot{s}$ összefüggés miatt az eredeti formát? Természetesen igen. Hiszen az előbbi összefüggésben nem \dot{s} áll, hanem a rendszer szerinti derivált ami az eredeti differenciálegyenletünktől függ. Más szóval a Gibbs relációt nem lehet differenciálegyenletként értelmezni, ha nem tartalmaz a termikus kölcsönhatásra vonatkozó információt. A Gibb reláció kapcsolatot ad meg a benne szereplő függvények megváltozásának viszonyára minden lehetséges (a termodinamika fent beépített posztulátumainak megfelelő) folyamatra, de nem számítható ki belőle a folyamat!!

Végül vegyük észre, hogy a második főtétel bevezetőben említett látszólag független mindhárom része a helyére került. Az első rész vezeti be az entrópiát, a második rész biztosítja, hogy a rendszer teljes entrópiájának valóban maximuma van egyensúlyban, a harmadik rész pedig előírja, hogy a folyamatok során növekedjen. Kiderült, hogy együtt, és csak együtt olyan feltételrendszert írnak elő a termodinamikai testre és a test és környezet kölcsönhatására, ami biztosítja, hogy a folyamatok közeledve tartsanak az egyensúlyhoz, azaz a termodinamikai egyensúly aszimptotikus stabilitását.

3. KÖZÖNSÉGES TERMODINAMIKA: IRREVERZIBILIS RENDSZEREK ÉS FOLYAMATOK

Az előző részben ismertetett termodinamikai rendszerrel kapcsolatban a többféle jogos kifogás merülhet fel. Ha szemügyre veszünk egy konkrét anyagot, mondjuk egy gázt, és a benyomott állapotban tartott dugattyút hirtelen elengedjük, akkor azt várjuk, hogy a dugattyú egy egyensúlyi helyzet körül (csillapított) rezgő mozgást fog végezni. Ilyen viselkedés leírására a fenti modellünk nem alkalmas (Miért?). Kissé általánosabban fogalmazva: miért várjuk el, hogy az egyensúlyban mért összefüggések a termodinamikai test állapothatározói között érvényesek legyenek egy folyamat során is? Egyáltalán ugyanazok lesznek az állapothatározóink, amik egyensúlyban voltak? Ez a rész arról szól, hogyan kezelhetjük ezt a problémát a homogén fenomenologikus elmélet keretei között.

Tekintsük ismét egyszerű termodinamikai rendszerünket egyetlen termodinamikai testtel és a vele termikus és mechanikai kölcsönhatásban levő környezettel. Mit kellene tennünk, hogy a fent említett teljesen mechanikai rezgés leírására is alkalmas legyen a termodinamika? Ki kell bővítenünk a mozgásegyenletünk mechanikai részét, hogy jobban hasonlítson a Newton egyenlethez, fel kell tételeznünk, hogy a fenti második egyenlet nem első, hanem másodrendű. Ezzel képessé válunk rezgőmozgások modellezésére (és még más szempontokból is természetesebb ez a dinamikai törvény). Módosított mozgásegyenletünk tehát a következő lesz:

$$(3.1) \quad \dot{e} = \tilde{q} - \tilde{p}\dot{v},$$

$$(3.2) \quad \ddot{v} = \tilde{f}.$$

Persze ennek a módosításnak komoly ára van. A egyenletünkben ugyanis változóként felléphet az $u := \dot{v}$ *térfogati sebesség*. Vegyük észre, hogy u úgynevezett dinamikai mennyiség, a folyamat során nem nulla az értéke, egyensúlyban eltűnik. Ezek után persze azt sem zárhatjuk ki, hogy állapotfüggvényeink, a termodinamikai

testet meghatározó állapotfüggvények, illetve a kölcsönhatás a térfogati sebességtől függenek.

Vagyis a termodinamikai test állapotát leíró adatok közül mostmár nem zárhatjuk ki a térfogat deriváltját sem. Megváltoztatva a mozgásegyenletet megváltozott az állapot. De mit is nevezünk általában a fizikában az *állapot* azoknak az adatoknak az összességét, amelyek meghatározzák a *folyamatot*. Az pedig, hogy mi határozza meg a folyamatot a dinamikai törvénytől (a differenciálegyenlettől) függ. Tehát nem nagy csoda, hogy az állapot a dinamikai egyenlettől függ. Gondoljunk csak a mechanikára. Ott helyzetnek neveztük azokat az adatokat, amelyek meghatározták az egyensúlyt. Viszont egy tömegpont mozgásállapotának (mozgás folyamán adott időpontbeli jellemzéséhez) szükségünk volt még a sebességére is. Azért csak a sebességére, mert a Newton egyenlet másodrendű, így egy adott időpontban megadva egy tömegpont helyzetét és sebességét a továbbiakban meghatározható a mozgás, ha a külső körülmények egyébként ismertek. Itt a termodinamikában most (e, v) megadása egy adott időpillanatban meghatározza a termodinamikai test hőmérsékletét és nyomását, vagyis az egyensúlyt, tehát ezt tekinthetjük helyzetnek. A fenti kiterjesztett (3.1)-(3.2) mozgásegyenlet esetén (e, v, u) lesz az állapot. Az előző részben - reverzibilis termodinamikai testekre - a helyzet és az állapot ugyanaz volt, az egyensúlyt jellemző adatokon túl nem volt szükségünk újabbakra a mozgás jellemzéséhez. Ebben a részben - irreverzibilis termodinamikai testekre - dinamikai változók bevezetésével tudtuk jól leírni a megfigyelt jelenséget.

Termodinamikai testünket most is a kalorikus és a termikus állapotfüggvényével definiáljuk, de ezek a függvények általában állapotfüggőek lesznek. Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy a kalorikus állapotfüggvényünk változatlanul csak e -től és v -től, az egyensúlyt jellemző "helyzettől" függ (ellenkező esetben nem hagyhatnánk többé figyelmen kívül a hőmérséklet értelmezése körüli problémákat). Tehát a test most a következő formájú függvénykapcsolattal van megadva

$$(T, \tilde{p}) : \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R} \mapsto \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R} \quad (e, v, u) \mapsto (T(e, v), \tilde{p}(e, v, u)).$$

Célszerű továbbá termikus állapotfüggvényünket szétbontani egy csak helyzetfüggő *reverzibilis* és egy egyensúlyban eltűnő, *irreverzibilis* vagy a nyomásnál speciálisan *viszkózusnak* nevezett részre:

$$\tilde{p}(e, v, u) = p(e, v) + p^v(e, v, u),$$

ahol $p^v(e, v, 0) = 0$. Az állapotfüggvényeknek most csak az reverzibilis részéről követeljük meg, hogy létezzen hozzájuk egy konkáv s függvény a előző fejezetből már ismert potenciál tulajdonsággal

$$\frac{\partial s}{\partial e} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{p}{T}.$$

Példa 4. Speciálisan *Navier gáznak* nevezünk egy termodinamikai testet, ha termikus állapotfüggvénye a következő alakban írható:

$$\tilde{p}(e, v, u) = p(e, v) - \kappa u,$$

azaz $p^v(e, v, u) = -\kappa u$, ahol κ adott szám. Fontos észrevennünk, hogy ha $\kappa > 0$, akkor a viszkózus nyomás a térfogati sebességgel ellentétes előjelű, mintegy fékezi a mozgást.

Itt is előírjuk az egyensúly létezését az előzőekhez hasonló módon. Elvárjuk, hogy differenciálegyenletünknek egyensúlya legyen a $T = T_0$, $p = p_0$ és $u = 0$ feltételekkel meghatározott állapotban (Miért is?). Tehát

$$\begin{aligned} \tilde{q}(e, v, u) &= q(T(e, v), \tilde{p}(e, v, u), T_0, p_0, u), \\ \tilde{f}(e, v, u) &= f(T(e, v), \tilde{p}(e, v, u), T_0, p_0, u), \end{aligned}$$

ahol $q(T_0, p_0, T_0, p_0, 0) = 0$ és $f(T_0, p_0, T_0, p_0, 0) = 0$.

Hátra van még a folyamatok irányára vonatkozó előírás. Vegyük észre, hogy annak valahogy a viszkózus részekre tett feltevéseket is tartalmaznia kell. Ennek megfogalmazásához el kell gondolkoznunk az energia fogalmán. Reverzibilis testek esetén e -re könnyedén rámondtuk, hogy belső energia, de pontosan mitől belső egy energia? Ha az összes energiából (ami megmarad elszigetelt rendszerben) levonjuk azokat az energiákat, amiket a rendszer más kölcsönhatásaival kivonhatnánk a rendszerből, akkor a maradékot tekinthetjük az adott termodinamikai testre és kölcsönhatási viszonyokra jellemző *belső energiának*. Jelen esetben a mechanikai kölcsönhatáshoz, a térfogati sebesség miatt tartozik egy kinetikus energia, más kölcsönhatást nem vettünk figyelembe, ezért a belső energia a következő

$$e_b = e - \gamma \frac{u^2}{2},$$

ahol γ pozitív szám egyfajta effektív tömeget jelöl. (Vigyázat! A belső energia aztán végképp nem munkavégző képesség.) Entrópiafüggvényünk irreverzibilis esetben is tulajdonképpen változatlan a reverzibilis esethez képest: a belső energiától függ $\tilde{s}(e, v, u) = s(e - \gamma \frac{u^2}{2}, v)$. Parciális deriváltjai ebből

$$(3.3) \quad \frac{\partial \tilde{s}}{\partial e} = \frac{\partial s}{\partial e_b} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial \tilde{s}}{\partial v} = \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial \tilde{s}}{\partial u} = \frac{\partial s}{\partial e_b}(-\gamma u) = -\frac{\gamma u}{T}.$$

Vagyis \tilde{s} az $(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, -\frac{\gamma u}{T})$ vektormező potenciálja. A változókat jelölve $(T(e_b, v)$ és $p(e_b, v)$) érthető, hogy miért hiányzik a hullámvonal a hőmérséklet és a nyomás jelölésénél. Ezek után (3.1)-(3.2) egyenleteket az irreverzibilis folyamatok tárgyalásához kényelmesebb formában fogalmazzuk meg. Ehhez először az energiamegmaradását kifejező első egyenletet érdemes átpofoznunk

$$\dot{e}_b = \dot{e} - \gamma u \dot{u} = \tilde{q} - \tilde{p} \dot{v} \quad \Rightarrow \quad \dot{e} = \tilde{q} + (\gamma \dot{v} - \tilde{p}) \dot{v}.$$

Ezzel a teljes egyenletrendszer

$$(3.4) \quad \dot{e} = \tilde{q} + (\gamma \dot{v} - \tilde{p}) \dot{v},$$

$$(3.5) \quad \dot{v} = u,$$

$$(3.6) \quad \dot{u} = \tilde{f}.$$

Másrészt a *disszipációs egyenlőtlenséget* is módosítanunk kell. Egyszerű irreverzibilis rendszerünkre érvényes formája:

$$(3.7) \quad -\frac{q}{T_0}(T - T_0) - p^v u \geq 0,$$

ahol egyenlőség csak egyensúlyban állhat fenn. Érdemes belegondolni az utolsó, újabb tag jelentésébe. A p^v viszkózus nyomás a térfogati sebességgel ellentétes kell legyen. Például a Navier gáz teljesíti ezt a követelményt, ha $\kappa > 0$, a viszkózus nyomás fékezi a mozgást. Az egyszerűség kedvéért kell egy speciális feltevést tennünk. Az \tilde{f} függvény fejezzen ki tisztán mechanikai erőhatást. Azaz legyen

$$(3.8) \quad \tilde{f} = (\tilde{p} - p_0)/\text{gamma}.$$

Ezek a feltételek együttesen azt eredményezik, hogy termodinamikai rendszerünknek létezik egyensúlya amit a

$$T(e_0, v_0) = T_0, \quad p(e_0, v_0) = p_0, \quad u = 0$$

feltételrendszer határoz meg, és ez az egyensúly aszimptotikusan stabil. Ez abból látható, hogy az

$$\tilde{L}(e, v, u) = \tilde{s}(e, v, u) - \frac{e}{T_0} - \frac{p_0}{T_0} v$$

függvény a fenti egyensúlyhoz tartozó Ljapunov függvénye a (3.4)- (3.6) dinamikai törvényünknek. Javasoljuk az olvasónak, hogy ellenőrizze a fenti állítást és gondolkodjon el, hogy vajon ez a Ljapunov függvény milyen feltételek mellett hozható kapcsolatba a rendszer (test és környezet) entrópiájával.

Itt is nézzük meg az entrópia változását a folyamatok során. Egyszerűen adódik, hogy

$$\dot{s} = \frac{1}{T}(\tilde{q} - \tilde{p}\dot{v}) + \frac{p}{T}\dot{v} = \frac{\tilde{q}}{T} - \frac{p^v u}{T}.$$

Ez teljesen általános \tilde{f} -re igaz, nem függ a speciális (3.8) választástól.

Vagyis az entrópia a folyamatok során úgy változik, hogy a változás felbontható egy reverzibilis részre ($d_r s := q/T$) és egy irreverzibilis részre ($d_i s := -p^v u$). Az irreverzibilis rész pedig egyensúlyon kívül nagyobb lesz mint nulla a második főtétel miatt (ha az egyenlőtlenséget tagonként megköveteljük).

Egyszerű termodinamikai rendszerünk (környezetével termikus és mechanikai kapcsolatban álló termodinamikai test) példája alapján világos, hogyan osztályozzuk a termodinamikai folyamatokat. Azt mondhatjuk, hogy egy termodinamikai folyamat reverzibilis (kvázisztatikus), ha a leírásához elegendők az egyensúlyi változók, és irreverzibilis, ha a folyamatok leírásához kellenek dinamikai, egyensúlyban eltűnő változók is (nem feltétlenül sebességek). Ez alapján persze világos, hogy a reverzibilitás-irreverzibilitás megkülönböztetés a fenti értelemben nem a folyamat, hanem inkább a fizikai rendszer, pontosabban annak leírására bevezetett modellünk jellemzője, hiszen a dinamikai törvényről és a szükséges változókról már a modell felállításakor rendelkezünk kell. Mind a reverzibilis, mind az irreverzibilis termodinamikai rendszer folyamatai állandó környezetben az egyensúlyhoz tartanak. A reverzibilis rendszer esetén a környezet, azaz T_0 és p_0 folyamatos változtatásával elvileg lehetőség van arra, hogy visszavigyük a kezdeti állapotba a termodinamikai testet, irreverzibilis rendszer esetén erre elvi lehetőség sincs: a térfogati sebességet nem tudjuk a határfeltételek segítségével beállítani. Ha a disszipációnak a disszipációs egyenlőtlenségek bal oldalán álló függvényt tekintjük, akkor látható, hogy mindkét fajta rendszer lehet disszipációmentes, ha a kölcsönhatásra és a testre vonatkozó anyagi függvények megfelelőek (pl. $q = 0$ mindkét esetben szükséges feltétele ennek).

3.1. További észrevételek. Természetesen nem szükséges egyetlen testre és egyetlen környezetre szorítkoznunk, a mechanikában fontos szerepet játszó többtestproblémákhoz hasonlóan itt is tárgyalhatjuk egymással kölcsönható több test és környezet rendszerét. Sőt többfajta kölcsönhatást vehetünk figyelembe, illetve más módokon is bonyolíthatjuk a rendszert (például kényszerekkel). Fontos megjegyeznünk, hogy bonyolultabb termodinamikai rendszerek egyensúlyának stabilitását nem mindig tudjuk a fentihez hasonló egyszerű, és fizikailag is kézenfekvő feltételekkel bizonyítani (sőt, általában még az egyensúly létezése is kérdéses lehet).

Italában a mozgásegyenlet egyensúlya nem mindig lesz stabil. De ez nem is várható, hiszen differenciálegyenletünk olyan időben állandó megoldásait, ahol a termodinamikai rendszerben munkavégzés vagy hőátadás zajlik, termodinamikailag stacionárius állapotnak és nem egyensúlynak tekintjük.

Példa 5. Egyetlen test két különböző hőmérsékletű hőtartállyal termikus kapcsolatban. A stacionárius állapot stabilitásának bizonyítása. Föld-Nap-világűr.

Példa 6. Italában a stacionárius állapotok aszimptotikus stabilitását nem fogja feltétlenül biztosítani a második főtétel, de esetleg feltételeket ad rá.

Példa 7. Hőtartályok, 'izo' folyamatok. A izoterm, izobár folyamatok: feltétel a kölcsönhatásra. A folyamatok sebessége csak relatíve, azaz más folyamatok sebességéhez képest lehet döntő. Pl. izotermnek tekinthető egy folyamat, ha a hőátadás sebessége lényegesen nagyobb a többi, figyelembe vett folyamat sebességénél.

Példa 8. A kölcsönhatás pontos formája fontos a stabilitáshoz. Rugalmas burok - nem az összentrópia a Ljapunov függvény.

Példa 9. Extenzivitás, kémiai potenciál.

Példa 10. Egyirányúság, kinematikai kényszerek. Molekuláris motorok hatásvizsgálata.

Számos további kérdés vizsgálatára nincs lehetőségünk a kurzus keretei között. Ilyenek például a fázisátalakulások, más kölcsönhatások (anyagátadás, elektromos és mágneses polarizáció, stb...). Nem esett tovább szó a kémiai termodinamika és a reakciókinetika kérdéseiről sem, pedig az életfolyamatok esetén éppen ezek adhatják meg egy lehetséges általános tárgyalás kereteit.

Vegyük észre, hogy az időbeli változások egyensúlyhoz tartásának megfogalmazásával, illetve a reverzibilis-irreverzibilis termodinamikai test fogalmával elváltunk két ún. "egyensúly" típust. Mindkét féle értelemben szokás nemegyensúlyi folyamatról beszélni. Reverzibilis rendszer változásait nem is szokás időbeli változásnak tekinteni, sokszor "végtelen lassú" (?) folyamatokról beszélnek. A fenti megfontolásokban az

- *egyensúly* mindig dinamikai egyensúly, egy differenciálegyenlet egyensúlyi megoldása, a
- *disszipáció* a disszipációs egyenlőtlenség bal oldala (a rendszer összes entrópiájának termelési sebessége),
- *irreverzibilis* a rendszerünk akkor, ha dinamikai változók kellene leírásához, azaz olyan fizikai mennyiségek, amelyek egyensúlyban nullák, nem észlelhetők.

Természetesen a végén megkérdezhetjük: mire jó mindez? Megértettünk és átfogalmaztunk egy régi és jól működő elméletet, adhat-e ez többet annál, amit eddig is tudtunk? Remélhetőleg igen. Egyrészt mert láttuk, hogy homályos fogalmait számos ponton érthetővé tudtuk tenni... Másrészt még egy teljesen jól működő és ellentmondásmentes elmélet esetén is annak mélyebb megértése, vagy esetleg más oldalról történő megvilágítása mindig új kérdéseket, továbbgondolandó szempontokat vet fel. Mi lehet mondjuk a második főtétel tartalma? Valóban az entrópia létezése és növekedése bizonyos rendszerekben? Vagy általánosabban az egyensúly stabilitása? Ez annál is inkább érdekes, mert az egyensúly stabilitását a példaként említett rendszerben (és másokban is) lehet bizonyítani az entrópia létezésénél gyengébb feltételekkel is. Szóval természettörvény az entrópia léte, vagy kényelmes megállapodás? A feltételek immár vizsgálhatók...

4. NEMEGYENSÚLYI TERMODINAMIKA - KONTÍNUUMOK

Ahogy a bevezetőben már említettük, a termodinamikának vannak a kontínuumok leírására vonatkozó modelljei is. Kontínuumok esetén a dinamikai egyenletek bevezetése megkerülhetetlen és kézenfekvő, ezért szokás a fenomenologikus elméletet *nemegyensúlyi termodinamikának* hívni.

Ekkor, mint azt már mechanikából jól tudjuk, matematikai eszközeink bonyolultabbak. A fizikai mennyiségek (adott vonatkoztatási rendszerben) a tértől és időtől függő többváltozós függvények, ún. *térmennyiségek* lesznek. Ennek megfelelően a mozgástörvényeink is közönséges differenciálegyenletek helyett parciális differenciálegyenletek. Természetesen a jelenségkör, amit leírunk ugyanaz; a modell más a két esetben. A hőmérséklet ugyanaz a fizikai mennyiség, akár egy homogén test

egészére vonatkozó időfüggvényként, akár a tértől és időtől függő terménnyiségként reprezentáljuk. A homogén testekre vonatkozó és a térelméleti leírás között jól megfogható átjárás létezik.

A tér és időbeli változást együtt leíró mozgástörvényekhez a *mérlegegyenleteken* keresztül juthatunk. A mérlegegyenletek azt fejezik ki, hogy egy extenzív E fizikai mennyiség megváltozása egy adott térrészben alapvetően kétféle módon történhet; a térrész határán történő ki- és beáramlással (I_E), illetve a térrész belsejében történő termelődéssel-elyeléssel (P_E):

$$(4.1) \quad \frac{dE}{dt} = -I_E + P_E.$$

Az I_E áram megállapodás szerint akkor pozitív, ha E a rendszerből kiáramlik, P_E akkor pozitív, ha E a térrész belsejében termelődik. E -t megmaradónak nevezzük, ha nincs termelődése, produkciója, azaz $P_E = 0$. A szóban forgó extenzív mennyiség lehet mondjuk a tömeg, a töltés, az impulzus vagy az energia. Tulajdonképpen a viszony inkább fordított: azokat a fizikai mennyiségeket tekintjük extenzívnek, amelyekről a tapasztalat azt mondja, hogy változásukat mérlegegyenletekkel írhatjuk le.

Az entrópiát is extenzív mennyiségnek tekintjük, ezért rá is felírhatunk egy mérlegegyenletet. Ennek segítségével az entrópia növekedésének törvénye most tömören úgy fogalmazható meg, hogy

$$P_S \geq 0,$$

azaz a P_S entrópiaprodukció nagyobb vagy egyenlő nulla és egyenlőség csak termodinamikai egyensúlyban áll fenn.

Példa 11. A Föld szén- és oxigénmérlegei. Szénhidrogének és atomenergia.

A (4.1)-ben szereplő mérleg szemléletes, de formális. A megfelelő matematikai eszközökkel konkrét tartalom adható neki, különféle matematikai problémákat tűzhetünk ki vele kapcsolatban. Homogén testek esetén már találkoztunk az energiamérleggel különböző konkrét formákban ((2.2), (3.1) és (3.4)), illetve az entrópiamérleggel is. Érdeemes átgondolni melyik formánál melyek voltak a termelődést és az áramlást kifejező tagok. A kontinuumok részletesebb tartalmat adnak a mérlegeknek. Most mellőzve az általános tárgyalást egy egyszerűsített gondolatmenettel jutunk el a hővezetési egyenlethez, és megvizsgáljuk néhány kapcsolatos matematikai probléma megoldását.

Vegyük észre, hogy (4.1)-ben nem terménnyiségek szerepelnek. Egyikük sem egy pontra, hanem egy előre adott térrészben elhelyezkedő anyag egészére vonatkozik. Nézzük meg most, hogy a (4.1)-ben bevezetett fogalmak felhasználásával hogyan kaphatunk a terménnyiségekre vonatkozó parciális differenciálegyenletet.

Tekintsünk egy egy dimenziós közeget (a továbbiakban rúd), ahol egy E extenzív mennyiség áramolhat. Ha egy konkrét rúdra gondolunk, akkor abból a keresztmetszetre átlagolva kaphatunk egy dimenziós közeget. Bevezetjük a J_E áramot, a rúd egy pontján időegység alatt áthaladt E mennyiségét. Fontos lesz még E sűrűsége, és *produkciósűrűsége*. Ezek az egységnyi hosszra jutó megfelelő mennyiségeket jelentik, vagyis $\int_l \rho_E = E(l)$, illetve $\int_l \pi_E = P_E(l)$ módon vannak meghatározva, ahol $E(l)$ az l hosszúságú szakaszra jutó E mennyisége $P(l)$ pedig az l hosszúságú szakaszon időegység alatt termelődő. Ezek után tekintsük a rúd x pontját a t időpillanatban és vizsgáljuk az x pont körüli ($x - dx, x + dx$)gy tekintjük, hogy az intervallum egyik végén beáramlás a másik végén kiáramlás történik.

Mindezek a bevezetett sűrűségek terménnyiségek, vagyis hely és időfüggők. Tekintsünk egy akkora intervallumot, hogy a sűrűségek és az áramok közelítőleg homogének legyenek a belsejében. A fenti (4.1) globális mérleg és a sűrűségek definíciója

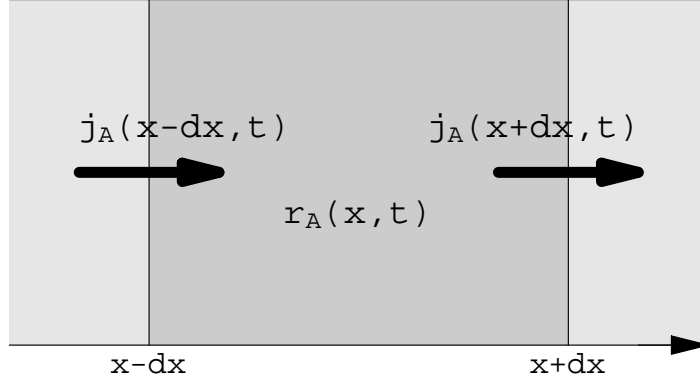


FIGURE 2. A mérlegegyenletek differenciális formájának levezetéséhez

alapján az $E(2dx)$ megváltozása dt idő alatt az adott intervallumban:

$$[\rho_E(t, x) - \rho_E(t + dt, x)]2dx = [J_E(t, x - dx) - J_E(t, x + dx)]dt + \pi_E(t, x)2dxdt.$$

Ha a fenti differenciaegyenlet mindkét oldalát elosztjuk $2dxdt$ -vel és az idő és hosszintervallumok hosszával tartunk a nullához, akkor a következő egyenlet adódik határértékként

$$(4.2) \quad \frac{\partial \rho_E}{\partial t}(t, x) - \frac{\partial J_E}{\partial x}(t, x) = \pi_E(t, x).$$

Ez az egyenlet lesz a térmennyiségekre vonatkozó (differenciális) mérlegegyenlet. Hasonlót kaphatunk 2 vagy 3 dimenziós kontínuumokra is kicsit kifinomultabb gondolatmenettel.

Példa 12. Ha $E = e$ a belső energia, $\rho_e(t, x) = c\rho T(t, x)$, ahol c az állandó térfogaton vett fajlagos hőkapacitás és ρ az állandónak tekintet sűrűség. Ha a J_e belső energia áramra vagy másnéven hőáramra érvényes a Fourier féle hővezetési törvény:

$$J_e(t, x) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}(t, x),$$

akkor kapjuk a Fourier féle hővezetési egyenletet:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\lambda}{c\rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0.$$

A transzportegyenletek többsége ilyen formájú, ezért ennek az egyenletnek az egyszerű hővezetésen túl mutat a jelentősége. Például diffúziós jelenségek leírásakor kapunk hasonlókat. A $\frac{\lambda}{c\rho}$ mennyiséget diffúziós együtthatónak hívjuk és a továbbiakban D -vel jelöljük.

Példa 13. Következő példaként vizsgáljuk az egyenlet megoldásait speciális esetekben. A változók perem és kezdeti értékeinek megadásával kereshetünk megoldásokat. Tekintsünk egységnyi hosszúságú egy dimenziós közeget. Ekkor például:

a) Legyen a közeg elszigetelve a környezetétől, azaz a peremfeltétel legyen $J_e(t, 0) = J_e(t, 1) = 0$ (ez ugye a hőmérséklet hely szerinti deriváltjára tett előírás), a kezdeti feltétel pedig a következő

$$T(0, x) = \begin{cases} T_0 & \text{ha } 0 < x \leq 0.5, \\ 0 & \text{ha } 0.5 < x < 1. \end{cases}$$

Ekkor az egyenlet megoldását a 3. ábrán szemléltetjük, ha $D = 1, T_0 = 1$ a $T(0, x), T(0.01, x), T(0.05, x), T(0.1, x), T(0.15, x), T(0.2, x), T(0.25, x), T(0.5, x)$ függvények felrajzolásával.

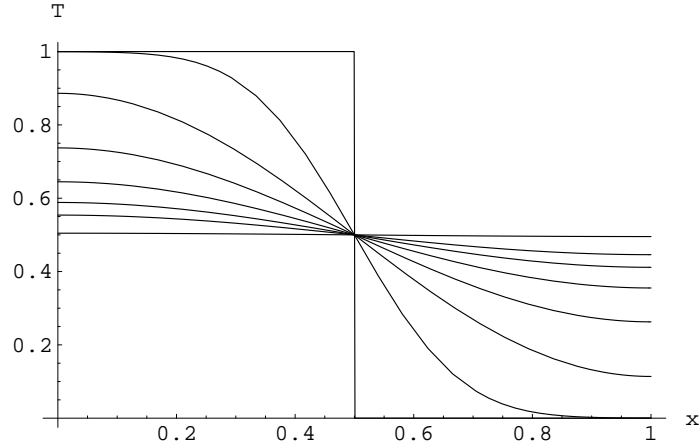


FIGURE 3. A hővezetési egyenlet megoldása 1.

b) Tekintsük most a következő kezdeti feltételt $T(0, x) = 4x(1-x)$, és a peremen tartsunk állandó hőmérsékletet $T(t, 0) = T(t, 1) = T_p$.

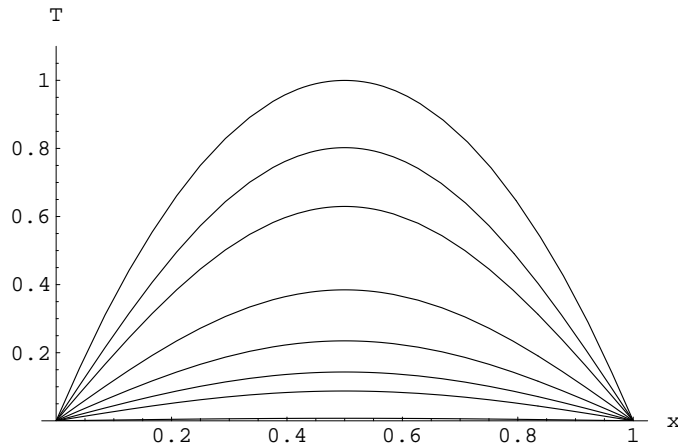


FIGURE 4. A hővezetési egyenlet megoldása 2.

Most az egyenlet megoldása a 4. ábrán látható, ha $D = 1, T_p = 0, T_0 = 1$ ismét a $T(0, x), T(0.025, x), T(0.05, x), T(0.1, x), T(0.15, x), T(0.2, x), T(0.25, x), T(0.5, x)$ függvények felrajzolásával.

c) A $T(t, 0) = T(t, 1) = T_p$ peremfeltétel legyen ugyanaz, mint az előbb, a kezdeti feltétel viszont legyen $T(0, x) = T_0$.

Ekkor az egyenlet megoldását a 5. ábrán szemléltetjük, ha $D = 1, T_p = 0, T_0 = 1$ ismét a $T(0, x), T(0.01, x), T(0.05, x), T(0.1, x), T(0.15, x), T(0.2, x), T(0.25, x), T(0.5, x)$ függvények felrajzolásával.

Figyeljük meg, hogy mindhárom példában az adott kezdeti feltétellel elindított folyamat végül egy, a külső körülmények, a kölcsönhatás, azaz a peremfeltétel által meghatározott állandó megoldáshoz tartott. Bizonyítható, hogy ez a megoldás

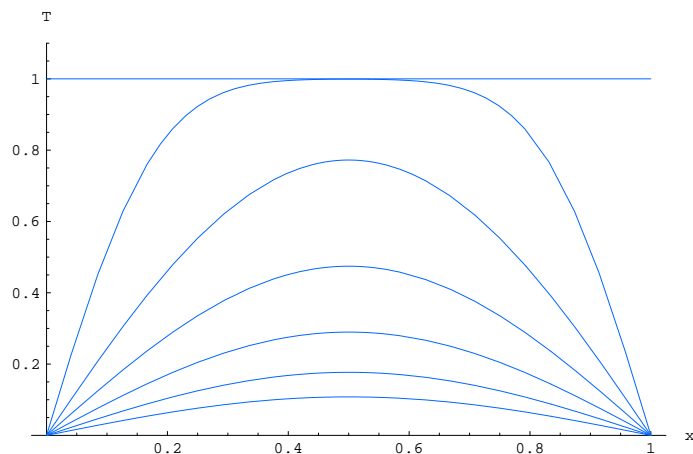


FIGURE 5. A hővezetési egyenlet megoldása 3.

aszimptotikusan stabil, egy általánosabb de nagyon hasonló értelemben, mint azt közönséges differenciálegyenletek esetén definiáltuk.

A nemegyensúlyi termodinamikának az előző fejezetekben homogén elméletre tisztázott módon értett 'reverzibilis folyamatokkal' foglalkozó részét, vagyis amikor nincsenek dinamikai változók, *klasszikus irreverzibilis termodinamikának* nevezjük. Itt azonban a szóhasználat egy kicsit más. Nem a termodinamikai rendszerről mondjuk, hogy reverzibilis, hanem ehelyett posztuláljuk az ún. *lokális egyensúly hipotézisét*, amely szerint,

Egy termodinamikai folyamat során az egyensúlyi termodinamikai mennyiségek jellemzik a testet és köztük a termosztatikában fennálló összefüggések érvényesek.

A mi szóhasználatunkkal pedig ugyanez

Egy kontínuumrendszer folyamatai során a reverzibilis testek termodinamikai mennyiségei jellemzik a testet és köztük pontonként a reverzibilis testekben fennálló állapotfüggvények érvényesek.

Példa 14. A legegyszerűbb esetben a belső energia egyedül is lehet ez a mennyiség. Ekkor egyetlen állapotfüggvény elegendő: $T(e)$, illetve $s(e)$. Kontínuumokban ezt érdemes sűrűségekre átírni, vagyis a lokális egyensúlyban levő egyetlen termodinamikai változóval jellemzett anyagoknál $T(\rho_e)$ lesz a közegre a termosztatikából átvitt összefüggés.

Ismét csak nem a folyamatok sebességéről tételeztünk fel valamit. A feltevés az anyag szerkezetére vonatkozik (illetve a modellünkre), hiszen a köznapi időskálához mérten igen gyors plazma folyamatok leírására jó lehet a lokális egyensúly feltételezésével felállított modell, míg mondjuk egy, a fémek plasztikus alakváltozását leíró, az előbb említett képest akár 10 nagyságrenddel lassúbb (!) folyamat leírásában már semmire nem jutunk a lokális egyensúly feltételezésével. A lokális megnevezés is meglehetősen félrevezető, hiszen a fenti mondat érvényes homogén testek esetén is, egyáltalán nem lényeges benne, hogy kis vagy nagy térrészben zajló folyamatokról beszélünk. A fontos az, hogy az anyag 'mozgása' során dinamikai szabadsági fokok, belső változók nem 'gerjednek', jól le tudjuk írni a folyamatokat nélkülük is. A lokális egyensúly hipotézise arra vonatkozik, hogyan tudjuk a homogén rendszerekben szerzett tapasztalatainkat a kontínuum modellekre átvinni.

A legfontosabb kérdés az, hogy a második főtétel hogyan fogalmazható meg a kontínuumokra. Tulajdonképpen ezeknek a kérdéseknek a részletes megválaszolása

a klasszikus irreverzibilis termodinamika lényege. Az alábbiakban egy rövid szóbeli kifejtés után néhány példával próbáljuk szemléltetni az általános módszert.

Természetesen a homogén rendszerekben megismert szerkezet "mutatis mutandis" itt is érvényes. A testet jellemző állapotfüggvény rendszer potenciálos és bevezetjük az entrópiát is teljesen hasonló módon. Dinamikus állapotfüggvényeinket konstitutív függvényeknek hívjuk. A kontinuum rendszerek egyszerű határfeltételekkel vett egyensúlyai szintén aszimptotikusan stabiliak, mint ahogy a fenti példákban láttuk. A második főtétel itt is a stabilitásra vonatkozó előírás rendszer lesz, de ennek bizonyítása konkrét esetekben nem egyszerű, mert az egyensúlyok és a határfeltételek bonyolultabbak lehetnek. A disszipációs egyenlőtlenség persze itt is fontos szerepet játszik és ennek magja, a határfeltételektől független, belső folyamatokat jellemző entrópiaprodukciónak megsejtése kulcsfontosságú. A legfontosabb különbség a homogén testekhez képest az, hogy itt sokkal nehezebb megsejteni a disszipációs egyenlőtlenség megfelelő formáját, éppen ezért az homogén testekre bemutatott gondolatmenet megfordítása vált általánossá: olyan konstitutív függvényeket keresünk, amikkel az entrópiaprodukciónak nemnegativitása biztosított lesz, függetlenül a határ és kezdeti feltételektől. Ez fizikailag természetes, az entrópia növekedését az anyagi tulajdonságok kell biztosítsák.

Az klasszikus irreverzibilis termodinamikában az entrópiamérleg mindig származtatott egyenlet. A nem igazán automatikus algoritmus szerint [3, 4] lényegében az extenzív mennyiségekre felírt mérlegegyenletekből kifejezett időderiváltakat helyettesítjük be a Gibbs relációba, majd a kapott egyenletben az entrópiaáramot azonosítva kapjuk az entrópiamérleget. A lokális egyensúly ott került felhasználásra, hogy a Gibbs relációt alkalmaztuk, illetve hogy csak a benne szereplő extenzívek lesznek a változóink.

Vegyük észre, hogy mérlegegyenletünkben (tekintsük most a differenciális alakot) két független változó (ρ_E és J_E) esik egy egyenletre. Határozott differenciálegyenletet akkor kapunk, ha még valamilyen kapcsolatot adunk meg a sűrűségek és az áramok között. Ennek a kapcsolatnak, a J -re vonatkozó konstitutív függvénynek a megtalálásában segít az entrópiamérleg. Ugyanis legtöbb esetben az entrópiaprodukciónak, azaz az entrópiamérleg forrástagja a fentebb leírt levezetés elvégzése után az alábbi bilineáris formában írható:

$$\sigma_S = \sum_{i=1}^n X_i \cdot J_i,$$

azaz a J_i termodinamikai áramok és X_i termodinamikai erők szorzatösszegeként. Az X_i termodinamikai erők legtöbbször az extenzíveknek illetve azok deriváltjainak valamilyen függvényei lesznek. Ezek után olyan módon akarjuk előírni a keresett $J_i(X_1, X_2, \dots, X_n)$ függvénykapcsolatokat, azaz a konstitutív egyenleteket, hogy az entrópiaprodukciónak pozitív legyen, azaz a második főtétel harmadik része, az entrópiánövekedés teljesüljön. Első közelítésként, lineáris rendben ekkor megkapjuk a

$$(4.3) \quad J_i(X_1, X_2, \dots, X_n) = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k$$

Onsager féle lineáris vezetési törvényeket, ahol az L_{ik} mátrixelemek az *Onsager féle lineáris vezetési együtthatók*. Itt feltételeztük, hogy amikor az összes termodinamikai erő nulla, akkor az áramok is azok. A pozitív entrópiaprodukciónak követelménye miatt az együtthatómátrixnak pozitív definitnek kell lennie. Ha az erőket és az áramokat megfelelően választottuk, akkor a legfontosabb esetekben az L mátrix szimmetrikus lesz azaz érvényesek lesznek az Onsager féle *reciprocitási relációk*:

$$L_{ik} = L_{ki}.$$

A reciprocitás nem mindig igaz, az is előfordulhat, hogy a vezetési mátrix pont antiszimmetrikus. Az Onsager féle vezetési törvények kísérletileg igazolt, de fenomenologikusan nem bizonyított összefüggések. Statisztikus bizonyításuk sem igazán kielégítőek, mert általában speciális esetekre vonatkoznak ráadásul magukkal a relációkkal összemérhető erősségű hipotéziseken alapulnak.

Példa 15. Hővezetés. Fourier féle vezetési törvény.

Példa 16. Ebben a példában a termoelektromos jelenségekre vonatkozó vezetési egyenleteket fogjuk levezetni a fent lefektetett alapelveknek megfelelően. Tekintsünk egy folytonos vezető közeget, tehát ahol elektromos erőtér jelenlétében elektromos áram folyhat. Ekkor a Maxwell egyenletekből levezethetően a belső energia mérlegegyenletében fellép a $\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$ Joule hő, mint forrás.

$$(4.4) \quad \frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \frac{\partial J_e}{\partial x} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{E}.$$

ahol ρ_e és J_e a belső energia sűrűsége és áramsűrűsége, \mathbf{J} az elektromos áramsűrűség illetve \mathbf{E} az elektromos térerősség, a pont pedig a skaláris szorzatot jelöli. Polarizáció hiányában szilárd anyagra az egyedüli extenzív mennyiség a belső energia, ezért a lokális egyensúlyt megtestesítő Gibbs reláció a megfelelő sűrűségekre is igen egyszerű formájú:

$$(4.5) \quad \dot{\rho}_e = T \dot{\rho}_s,$$

Ha maga a közeg nem mozog a bevezetett vonatkoztatási rendszerhez képest akkor nyugodtan írhatunk parciális időderiváltakat, és így

$$\dot{\rho}_s(\rho_e(t, x)) = \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \frac{d\rho_s}{d\rho_e} \frac{\partial \rho_e}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial \rho_e}{\partial t}$$

A fenti összefüggésbe helyettesítve a belső energia időderiváltját a (4.4) belső energia mérlegéből kapjuk, hogy

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \frac{\partial J_e}{\partial x} + \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}}{T}.$$

Ha az entrópia áramát a $J_s := J_e/T$ kifejezéssel definiáljuk (figyeljük meg itt is a hasonlóságot a (4.5) Gibbs relációval), akkor némi átalakítás után az entrópia differenciális mérlegegyenlete a következő lesz:

$$(4.6) \quad \frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{J_e}{T} \right) = J_e \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}}{T}.$$

Itt a hőáramsűrűség illetve az elektromos áramsűrűség lesz a termikus illetve az elektromos kölcsönhatáshoz tartozó termodinamikai áram. Az elektromos kölcsönhatáshoz pedig természetesen az \mathbf{E}/T mennyiség lesz a termodinamikai erő. A termikus kölcsönhatáshoz tartozó erőt már az előző példából is ismerhetjük. Az Onsager féle vezetési egyenletek ezek után a következő formát öltik:

$$(4.7) \quad \mathbf{J} = L_{11} \frac{\mathbf{E}}{T} + L_{12} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$(4.8) \quad J_e = L_{21} \frac{\mathbf{E}}{T} + L_{22} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Ismerjük fel, hogy $L_{11}/T = 1/R$ a (fajlagos) vezetőképesség, vagyis az R (fajlagos) ellenállás reciproka, illetve $L_{22}/T^2 = \lambda$ a Fourier féle hővezetési együttható (hiszen $\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x}$). Az entrópiatermelés pozitív volta miatt mind az elektromos vezetőképesség, mind a hővezetési együttható pozitív mennyiségek. Ha L_{12} és L_{21} nem nullák, akkor a hőmérsékletkülönbség hatására elektromos áram indul meg, illetve elektromos potenciálkülönbség hőáramot hoz létre, azaz ún. *keresztrefektusok* lépnek fel.

Az általános tárgyalás több kölcsönhatás, belső változók, nemlineáris vezetési egyenletek, fázisátalakulások esetére a fenti, példákkal szemléltetett elvi vonalat követi.

A homogén testekre vonatkozó, illetve az irreverzibilis termodinamika adja az életfolyamatok makroszkopikus tárgyalásának alapját [5, 6] .

5. A FÜGGELÉK: PARCIÁLIS DERIVÁLÁS, POTENCIÁL

Legyen f egy n változós, valós skalárértékű függvény:

$$f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}, \quad (x_1, x_2, \dots, x_n) \mapsto f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Definíció 5.1. Egy ilyen függvény k -adik *parciális deriváltja* az (x_1, x_2, \dots, x_n) pontban a következő határértékkel van meghatározva:

$$\frac{\partial f}{\partial x_k}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_1, x_2, \dots, x_k + h, \dots, x_n) - f(x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_n)}{h}$$

Ha egy függvény összes parciális deriváltjai léteznek és folytonosak egy adott pontban, akkor a függvény ott *deriválható* és a *deriváltja* a parciálisokból alkotott vektorral azonosítható.

$$Df(x_1, x_2, \dots, x_n) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}, \frac{\partial f}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n} \right) (x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Vegyük észre, hogy itt Df maga is tekinthető függvénynek, méghozzá olyan függvénynek, amelynek változója és értékei is vektorok. Az ehhez hasonló függvényeket, tehát amelyeknek nemcsak az értelmezési tartománya, hanem az értékészlete is vektortérben van *vektormezőnek* fogjuk nevezni. Tehát általában egy vektormező $\mathbf{g} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ függvény. Természetesen nem minden vektormező áll elő deriváltként. A következő állítás szükséges feltételt ad erre:

Állítás 5.1. (*Young-tétel*) Ha az $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ függvény kétszer differenciálható egy pontban, akkor ott a második parciális deriváltjainál a deriválások sorrendje felcserélhető:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_k} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_i}$$

Felmerülhet a kérdés, hogy ha adott egy vektormező, akkor milyen esetekben lesz előállítható egy skalárértékű függvény deriváltjaként? A válasz az, hogy bizonyos, fizikai szempontból legtöbbször nem túl erős további feltételek mellett a fenti állítás megfordítható, tehát a $\mathbf{g} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$, $(x_1, x_2, \dots, x_n) \mapsto (g_1, g_2, \dots, g_n)(x_1, x_2, \dots, x_n)$ esetén ha az i -edik komponens k -adik változó szerinti deriváltja egyenlő a k -edik komponens i -edik változó szerinti parciális deriváltjával, formulával

$$\frac{\partial g_i}{\partial x_k} = \frac{\partial g_k}{\partial x_i},$$

akkor a \mathbf{g} vektormező előáll deriváltként, azaz van olyan $G : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ függvény, hogy $DG = \mathbf{g}$. Ezt a G függvényt a \mathbf{g} vektormező *potenciáljának* hívjuk, és magát az \mathbf{g} vektormezőt pedig *potenciálosnak*.

6. B FÜGGELÉK: STABILITÁSI ALAPFOGALMAK

Tekintsük az

$$(6.1) \quad (\mathbf{x} : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^n, t \mapsto \mathbf{x}(t)) \quad \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}),$$

közönséges, autonóm differenciálegyenletet, ahol n természetes szám és $\mathbf{f} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$, differenciálható függvény, vektormező. Azt mondjuk, hogy ennek a differenciálegyenletnek $\mathbf{x}_0 \in \mathbb{R}^n$ *egyensúlya*, ha $\mathbf{x}_0 \in \text{Dom}\mathbf{f}$ és $\mathbf{f}(\mathbf{x}_0) = \mathbf{0}$.

Emlékeztetünk arra, hogy félkövér betűkkel az \mathbb{R}^n -be tartozó objektumokat jeleltük, tehát mondjuk $\mathbf{0} = \underbrace{(0, 0, \dots, 0)}_n$.

Definíció 6.1. A (6.1) differenciálegyenlet \mathbf{x}_0 egyensúlya *stabil*, ha \mathbf{x}_0 minden N környezetéhez létezik olyan M környezete, hogy M -ből *induló* ($\mathbf{x}(0) \in M$) minden megoldás N -ben *halad* ($\mathbf{x}(t) \in N$, minden $t \in [0, \infty)$ esetén).

Egy változós esetben ($n = 1$) a fenti fogalmat a 6 ábra szemlélteti.

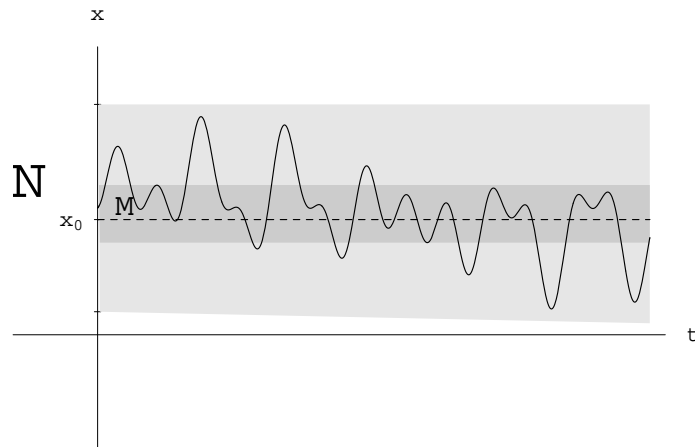


FIGURE 6. Stabilitás

Definíció 6.2. \mathbf{x}_0 *vonzó*, ha van olyan G környezete, hogy az abból induló minden megoldás a végtelenben \mathbf{x}_0 -hoz tart (azaz $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0$, ha $\mathbf{x}(0) \in G$).

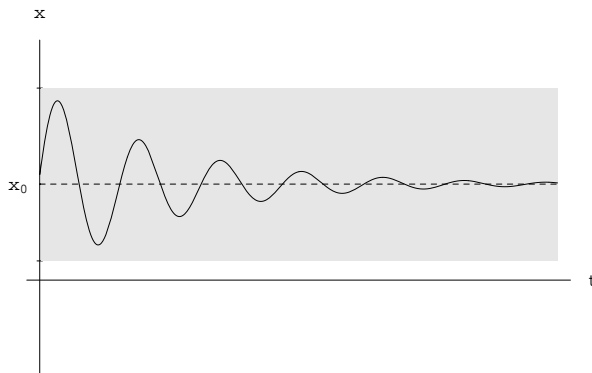


FIGURE 7. Vonzás

Definíció 6.3. \mathbf{x}_0 *aszimptotikusan stabil*, ha stabil és vonzó.

Megjegyzendő, hogy az aszimptotikus stabilitás fogalmában a két tulajdonság független. Van stabil egyensúly, ami nem vonzó (csillapítatlan rezgések), és fordítva, több mint egy dimenzióban ($n > 1$) van vonzó és instabil egyensúly.

Felmerül a kérdés, hogy adott differenciálegyenlet esetén hogyan vizsgálhatjuk meg az egyensúly aszimptotikus stabilitását? Hogyan tudjuk megvizsgálni az összes, adott környezetből kiinduló megoldást? A legszebb az lenne, ha ennél a vizsgálatnál el tudnánk kerülni a differenciálegyenlet megoldásának fáradságos (és sokszor még numerikusan is nehéz) eljárásait. Szerencsére van ilyen módszer, ami a termodinamikában ráadásul igen fontosnak is bizonyul.

Ljapunov módszerének alkalmazásakor bizonyos függvények - melyeket Ljapunov függvényeknek szoktunk hívni - segítségével következtetni tudunk az aszimptotikus stabilitásra (stabilitásra, instabilitásra).

Legyen $L : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ folytonosan differenciálható függvény. Ekkor bevezetünk segítségével egy másik skalárértékű függvényt a következő módon

$$\dot{L} := DL \cdot f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R},$$

amit L *differenciálegyenlet szerinti deriváltjának* hívunk. Érdemes végiggondolni, hogy ha \mathbf{x} a differenciálegyenlet megoldása, akkor $\frac{dL(\mathbf{x}(t))}{dt} = DL(\mathbf{x}(t)) \cdot \dot{\mathbf{x}}(t) = DL(\mathbf{x}(t)) \cdot \mathbf{f}(\mathbf{x}(t)) = \dot{L}(\mathbf{x}(t))$. Továbbá, hogy ha \mathbf{x}_0 a differenciálegyenlet egyensúlya, akkor $\dot{L}(\mathbf{x}_0) = 0$.

Ezek után azt mondjuk, hogy a (6.1) differenciálegyenletünk \mathbf{x}_0 egyensúlyának az $L : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ folytonosan differenciálható függvény *Ljapunov függvénye*, ha

- L -nek szigorú maximuma van \mathbf{x}_0 -ban,
- \dot{L} -nek szigorú minimuma van \mathbf{x}_0 -ban.

Itt a *szigorú* maximum (vagy minimum) alatt azt értettük, hogy függvényünknek az adott pontban úgy van maximuma (minimuma), hogy annak egy környezetében mindenütt kisebb (nagyobb) értékeket vesz csak fel.

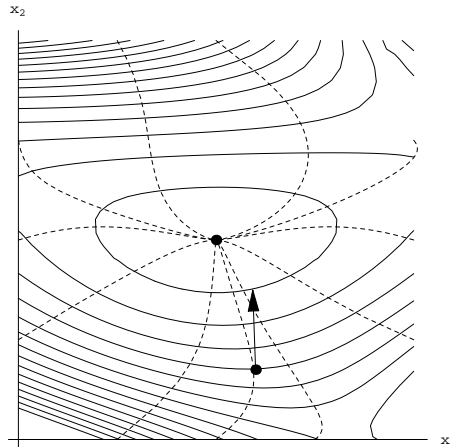


FIGURE 8. Ljapunov függvény szintvonalai és az integrálgörbék

Ezen definíciók után kimondhatjuk a következő fontos állítást:

Állítás 6.1. *Ha a fenti (6.1) differenciálegyenlet \mathbf{x}_0 egyensúlyához létezik egy L Ljapunov függvény, akkor \mathbf{x}_0 aszimptotikusan stabil.*

Bizonyítás helyett álljon itt egy ábra, ahol kétváltozós esetben szemléltetjük az állítás tartalmát. A 8. ábrán x_1 és x_2 a differenciálegyenletünk függő változói, folytonos vonallal a Ljapunov függvény szintvonalai láthatóak, szaggatottan pedig néhány különböző kezdeti x_1 és x_2 értékhez tartozó megoldást ábrázoltunk. A megoldások az ábra közepén látható egyensúlyi ponthoz tartanak, ahol a Ljapunov függvénynek maximuma van. A nyíl a Lajpunov függvény növekedésének irányát jelzi (negatív gradiens).

A közönséges differenciálegyenletek stabilitáselméletéről bővebben lásd a [7, 8] könyveket.

HIVATKOZÁSOK

- [1] Harmath A. *Termodinamika Műszakiaknak*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982.
- [2] T. Matolcsi. *Ordinary thermodynamics*. Akadémiai Kiadó (Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences), Budapest, 2005.
- [3] Gyarmati I. *Nemegyensúlyi termodinamika*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1967.
- [4] Verhás J. *Termodinamika és reológia*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1985.
- [5] A. Katchalsky and P. F. Curran. *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*. Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1967.
- [6] L. A. Blumenfeld and A. N. Tikhonov. *Biophysical Thermodynamics of Intracellular Processes*. Springer Verlag, New York, etc., 1994.
- [7] N. Rouche P. Habets és M. Laloy. *Stabilitáselmélet. A Ljapunov-féle direkt módszer*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.
- [8] Matolcsi T. *Analízis VII., Differenciálegyenletek*. ELTE, Eötvös Kiadó, Budapest, 1995.

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM, KÉMIAI FIZIKA TANSZÉK, 1521 BUDAPEST, BUDAFOKI ÚT 8.
Fényposta: vpet@eik.bme.hu